

MODULO 11

REAZIONI CHIMICHE

OBIETTIVO:

Conoscere come reagiscono le sostanze e indagare su alcune leggi della chimica.

TARGET:

Scuola media e scuola secondaria

Introduzione ai laboratori:

Gli insegnanti di chimica della scuola media hanno spesso il problema di eseguire delle semplici esperienze che dimostrino, in maniera chiara ed efficace, tutti quei fenomeni studiati nelle lezioni di teoria. Per effettuare queste esperienze è necessario un minimo di laboratorio chimico. La carenza di alcune strutture scolastiche, prive degli strumenti o degli accessori più comuni, è spesso causa di frustrazione per quei docenti che sono fortemente motivati a modelli di divulgazione basati sulla pratica. La chimica è una di quelle materie che richiedono necessariamente un riscontro pratico. Le prove di laboratorio, infatti, oltre ad essere interessanti da un punto di vista scientifico, sono fondamentali per creare il giusto livello di entusiasmo e di curiosità che predispone favorevolmente i discenti allo studio di questa materia.

Per queste ragioni, non potevo assolutamente esimermi dal fornire un certo contributo divulgativo anche su questa importantissima materia. Per consentirvi di raggiungere gli obiettivi e portare a compimento con successo e semplicità le prove illustrate in questo modulo, ho dovuto selezionare esperienze semplici, per permettervi di eseguirle avvalendovi di un numero ridotto di strumenti o di sostanze chimiche. A tale proposito per indurvi alla massima vigilanza su quello che, tramite questo modulo, potrete effettuare, voglio innanzitutto ricordarvi che la chimica e la fretta non vanno assolutamente d'accordo. Fate quindi il vostro lavoro con la massima calma e oculatezza, ma soprattutto amate il vostro lavoro. La chimica, ricordate è la mamma di tutte le materie, se proverete amore nel descrivere i suoi fenomeni imparerete anche voi nuove cose nel mentre che ne parlerete.

LABORATORI

1°Laboratorio Reazioni chimiche di scambio

TARGET:

Scuola media o anche elementare

Materiale occorrente:

Soluzione di carbonato di sodio, solfato di ferro, solfato di rame, solfato di cobalto, solfato di manganese, soluzione di idrossido di sodio.

Gli esempi di reazioni chimiche che sono descritti in questo primo laboratorio sono molto semplici e non presentano grossi problemi di attuazione. A tal proposito potete servirvi di queste osservazioni per mostrare, con estrema semplicità, le leggi fondamentali che stanno alla base delle reazioni chimiche fra elementi e sostanze. Eventualmente potrete utilizzare questi esperimenti per spiegare più chiaramente le leggi del legame chimico e della valenza. È importante fare riferimento anche al modulo “Materia (concetti base)” nei cui laboratori sono contenute alcune importanti sperimentazioni che presentano molti punti di contatto con le tematiche di questo modulo.

Il primo esperimento in programma richiede l'uso di due sostanze chimiche molto comuni. Queste sostanze saranno miscelate in un bicchierino per mostrare le reazioni di scambio che avvengono tra loro.

Per procedere bisogna quindi procurarsi del carbonato di sodio (Na_2CO_3) e del solfato di ferro (FeSO_4) [Melanterite]. Il primo prodotto è reperibile facilmente presso un negozio di detersivi, oppure in un supermercato. Il secondo prodotto può essere acquistato presso un rivenditore di prodotti per il giardinaggio, oppure presso un rivenditore specializzato di prodotti chimici. Il solfato di ferro, che mi sono procurato per realizzare questa esperienza, proviene invece da un piccolo chimico, giocattolo provvidenziale fonte di numerose risorse per gli esperimenti didattici. Ricordiamo, anche per piacevole senso di conoscenza, che il carbonato di sodio è uno degli ingredienti (i Sali) che gli antichi egiziani adoperavano per preparare la sostanza tramite la quale mummificavano i corpi dei faraoni, il cosiddetto “**Natron**”. Alcuni testi, tratti dal libro dei morti, riportano che questa sostanza era composta da carbonato di sodio e sale da cucina (NaCl). Il solfato di ferro invece, chiamato anche vetriolo romano, entrava nella composizione di numerosi preparati alchemici durante il periodo medioevale.

È molto importante che, allorché vi apprestate ad iniziare questa esperienza, mostriate alla lavagna la struttura di queste due sostanze sottolineando il fatto che, gli atomi che le costituiscono, possono essere scomposti in due raggruppamenti caratteristici. Sia il solfato di ferro che il carbonato di sodio sono immaginabili come se fossero costituiti da due unità distinte. Una di queste è detta **radicale**, l'altra **catione** o elemento caratteristico. Queste unità atomico/molecolari hanno nomi diversi poiché rappresentano raggruppamenti che possono facilmente dividersi seguendo una determinata legge di separazione.

CATIONE

Ferro (Fe^{++})
Sodio (Na_2^{++})

RADICALE

Solfato (SO_4^-)
Carbonato (CO_3^-)

I segni positivo e negativo, presenti come apice nei simboli degli elementi, mostrano che il sale, scomponendosi nella forma catione e radicale, ridistribuisce le cariche elettriche (elettroni) in base alle leggi del legame ionico e dell'ossidazione. Il ferro e il sodio infatti, hanno due elettroni in meno, il radicale solfato e il radicale carbonato hanno due elettroni in più.

Se quindi procediamo a unire le due soluzioni, una di carbonato di sodio e l'altra del solfato di ferro, dobbiamo considerare la possibilità che, all'interno della soluzione finale, si può generare una ricombinazione fra i due gruppi. Se uniamo insieme le due soluzioni è molto probabile che i prodotti si scambino di posto. - (In realtà questa possibilità di scambio avviene attraverso leggi molto precise che vedremo più avanti) -. Quindi avremo la formazione del solfato di sodio e del carbonato di ferro.

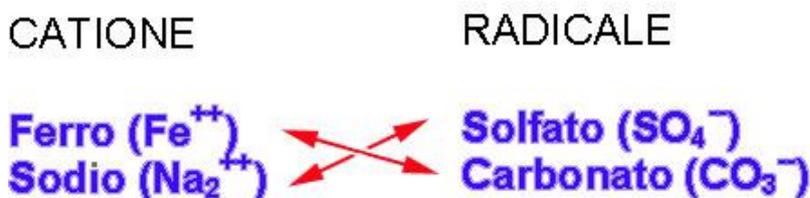


Fig. 1.11 - Reazione chimica di doppio scambio -

A tale proposito, per rendere più semplice il concetto delle reazioni chimiche di doppio scambio, potete utilizzare l'esempio dello scambio dei **nomi** e dei **cognomi** nelle persone, a limite utilizzando i nomi degli stessi allievi. Per esempio, Giovanni Russo che reagisce con Antonio Bianchi produce due nuovi nomi: Giovanni Bianchi e Antonio Russo.

È importante quindi che gli allievi comprendano perfettamente che, in determinate condizioni sperimentali, due composti uniti insieme nella stessa soluzione, possono trovarsi nella condizione di scambiarsi reciprocamente i gruppi chimici di cui sono costituiti.

In realtà, quello che stiamo dicendo accade per ragioni fisico-chimiche molto precise e determinabili che coinvolgono le leggi della termodinamica, ma per ora non è necessario esporre oltre questo contesto (a tal proposito rimando eventualmente a quanto contenuto nelle note di modulo). Per adesso diciamo solamente che questo scambio è possibile, anzi è proprio quello che accade. Quindi, nella soluzione ottenuta dalla miscelazione dei due prodotti, otteniamo altri tipi di sostanze chiamate solfato di sodio e carbonato di ferro. Il solfato di sodio è un sale molto solubile e trasparente quindi, non è immediatamente riconoscibile da un punto di vista visivo. Viceversa, il carbonato di ferro è un precipitato di colore verde scuro o grigio che trasformerà completamente il colore e l'aspetto della soluzione. Sarà proprio grazie a questa trasformazione visiva della soluzione, resa evidente dal cambiamento di colore e soprattutto dalla comparsa di una struttura polverulenta del precipitato, che potremo

convincere gli astanti che abbiamo ottenuto una reazione chimica e che i gruppi atomici si sono combinati in modo differente rispetto a prima. Alla fine dell'esperimento, i nostri allievi hanno assistito ad una trasformazione chimica. Il prodotto finale del nostro esperimento mostra infatti, due sostanze nuove. I discenti a questo punto ci potranno domandare se sia possibile separare le due sostanze per ottenere, per esempio, del carbonato di ferro puro e del solfato di sodio. Possiamo rispondere affermativamente a questa domanda sottolineando che, grazie alla differenza fisica che esiste fra il carbonato di ferro (solido) rispetto al solfato di sodio (soluzione liquida), possiamo trovare certamente un sistema per la separazione (anche se, proprio in questo caso a causa dell'instabilità del carbonato di ferro si presenterebbe delle serie difficoltà).



Fig. 2.11 - Combinazione con reazione chimica fra i due Sali -

Un'operazione che si può fare a tal proposito è quella di filtrare la soluzione oppure sottoporla a centrifugazione. In entrambi i casi, ed espletando con particolari accorgimenti l'operazione, possiamo in breve separare il carbonato di ferro dal solfato di sodio. Se questa nostra reazione di combinazione la facciamo avvenire in una provetta da 15 o 20 ml e attendiamo una decina di minuti o poco più, dovremo osservare una separazione spontanea del carbonato di ferro. Quest'ultimo, per gravità, precipiterà verso il punto più basso della provetta. La soluzione limpida, posta superiormente al precipitato, sarà invece ricca di solfato di sodio. Voglio ricordarvi che il carbonato di ferro è una sostanza chimica molto instabile, infatti, non appena questa sostanza viene posta a contatto con l'aria, tende a formare ossido di ferro rosso. Se durante l'esperimento osservate una colorazione rossastra sulla superficie della soluzione che avete ottenuto, la reazione di ossidazione è già avvenuta. Il ferro è molto reattivo con l'ossigeno dell'aria. Guarda caso infatti, la natura ha scelto proprio il ferro come costituente dell'emoglobina contenuta nel sangue per il trasporto di ossigeno nei tessuti corporei.

Per evitare che il carbonato di ferro possa ossidarsi, operate in modo da aggiungere una quantità più grande di carbonato di sodio in modo da assicurarvi che tutto il ferro contenuto nella soluzione possa precipitare verso il fondo della provetta o dell'eventuale bicchierino che avete adoperato. Questa condizione assicurerà che tutto il ferro precipiti come carbonato e quindi non sarà presente ferro nei pressi della superficie della soluzione. Tuttavia risulta

evidente che per quanto riguarda la reale composizione del precipitato, quest'ultimo si trasformerà quasi subito in ossido ferrico. Questa esperienza è stata pensata solo a scopo dimostrativo ed è stata studiata per un pubblico di scolari di un primo ciclo, inoltre l'uso del carbonato di sodio è stato reso necessario per rendere questa esperienza perfettamente sicura, per cui, quindi non è strettamente necessario chiarire l'esatta composizione chimica del precipitato e il suo veloce disproporzionamento in ossido ferrico, questo allo scopo di non complicare la trattazione.

Questa esperienza potete ripeterla utilizzando anche altri solfati (atriamenti - così come erano chiamati anticamente dagli alchimisti -). Con il solfato di nichel (NiSO_4) si ottiene un precipitato verde chiaro. Con il solfato di rame (CuSO_4) [vetriolo di Ungheria o di Cipro] si ottiene un precipitato dotato di un meraviglioso colore azzurro. Con il solfato di manganese (MnSO_4) si ottiene un precipitato bianco. Con il solfato di cromo e potassio ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$) si ottiene un precipitato grigio azzurro. Con il solfato di cobalto (CoSO_4) si ottiene invece un precipitato di colore viola-indaco. Se poi riuscite a procurarvi del nitrato mercurioso ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), un sale di mercurio **molto tossico**, otterrete dapprima, un precipitato giallo di carbonato di mercurio (Hg_2CO_3) che ben presto si decompone spontaneamente in ossido di mercurio (HgO), mercurio metallico (Hg) e anidride carbonica (CO_2), assumendo una colorazione grigia.

Tranne per il solfato di rame, che potete trovare in commercio sottoforma di bellissimi cristalli blu da sciogliere in acqua presso un rivenditore di articoli per il giardinaggio, gli altri tipi di solfati sono purtroppo reperibili solo presso rivenditori specializzati di prodotti chimici. Un solfato facilmente reperibile in farmacia sottoforma di bustine è il solfato di magnesio (MgSO_4), con questo sale potete ottenere un carbonato di colore bianco identico a quello che otterreste con il solfato di manganese. La scelta dei sali adoperati per questa esperienza è anche legata alla caratteristica colorazione che ognuno produce in soluzione acquosa. Infatti, i vari solfati, tipo quello di ferro, di rame, di nichel, di cobalto e di manganese, presentano rispettivamente una colorazione della soluzione giallo/arancione, azzurro, verde, rossa e bianca. Questa caratteristica, oltre ad essere visivamente suggestiva, vi permette di verificare sperimentalmente tutta una serie di affermazioni e di concetti relativi agli argomenti della fisica delle soluzioni, della chimica analitica oppure, se la platea è costituita da allievi di scuole di grado inferiore, può limitarsi a sottolineare solamente la diversità delle specie atomiche che vengono mostrate.

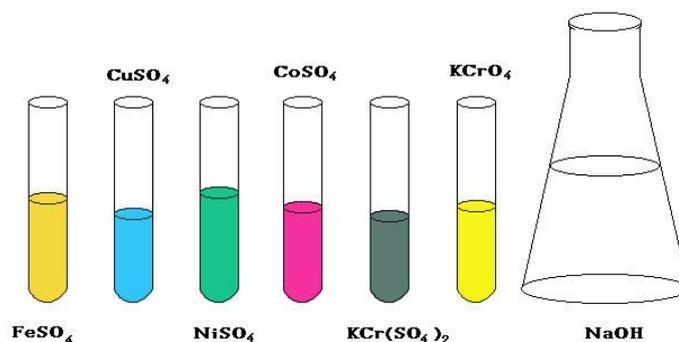


Fig.3.11 - Soluzioni pronte di sali con il loro colore caratteristico -

La figura precedente mostra, fra l'altro, anche il caso della soluzione di solfato di cromo e potassio e il caso della soluzione di cromato di potassio, quest'ultima dotata di un bellissimo colore giallo trasparente. La soluzione di cromato di potassio è costituita da un sale che viene considerato tossico e inquinante. Ho voluto presentarla unicamente per segnalarela come esempio di reazione particolare di riduzione in ambiente acido. Ma la si può benissimo non considerare indispensabile per questa esperienza.

Avrete certamente notato che l'esperienza precedente è stata pensata per permettervene la realizzazione con prodotti relativamente semplici e di facile approvvigionamento. Volendo, potete ripetere esattamente la stessa esperienza, servendovi di idrossido di sodio come reattivo precipitante al posto del carbonato di sodio. Utilizzando l'idrossido di sodio si otterranno, dai vari sali a disposizione, i relativi idrossidi. L'idrossido di sodio (lisciva) si presenta a scaglie bianche deliquescenti oppure sottoforma di praline. È possibile acquistarlo anche presso un ferramenta molto fornito, oppure in un grande magazzino che espone i prodotti del "fai da te". Vi ricordo inoltre che, alcuni prodotti chimici domestici tipo sturalavandini, sono costituiti quasi integralmente di idrossido di sodio. Ovviamente in questi casi si sta parlando di un prodotto non puro ma certamente più che idoneo per le nostre esigenze. Voglio inoltre ricordarvi che l'idrossido di sodio (**NaOH**) è una sostanza pericolosa e di conseguenza è assolutamente necessario maneggiarlo con cautela, evitando il contatto con la pelle e soprattutto con gli occhi. Essendo una base molto forte (vedi modulo "Acidi e Basi"), quando è posto a contatto con l'acqua si riscalda, per cui, anche in questo caso bisogna stare molto attenti.

Anche l'idrossido di sodio è una molecola che possiamo considerare costituita da due gruppi definiti separatamente. La parte cationica è rappresentata dallo ione di sodio (**Na⁺**), il gruppo radicale è invece costituito dallo ione ossidrile (**OH⁻**). Appena misceliamo la soluzione di idrossido di sodio in acqua, il catione si dissocia completamente dal gruppo ossidrile. In queste condizioni la soluzione è fortemente reattiva. Prepariamo così come abbiamo fatto nel caso precedente, alcune provette (tubi da saggio) all'interno dei quali abbiamo posto i solfati dei metalli indicati precedentemente e illustrati dalla figura. Assicuriamoci di riempire le provette con un quantitativo di soluzione di solfati non oltre un terzo della loro capacità. A questo punto aggiungiamo l'idrossido di sodio della soluzione che abbiamo preparato (vedi appendice di modulo) fino a riempire quasi la provetta. Dovremo osservare più o meno la stessa cosa che abbiamo ottenuto con la reazione del carbonato di sodio. Solo che, questa volta, dovremo ottenere gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione. È facile osservare che, nel caso del ferro, avremo un precipitato verde scuro di idrossido di ferro (**Fe(OH)₂**) mentre nel caso del rame si ottiene un precipitato di idrossido di rame (**Cu(OH)₂**). Quest'ultimo presenta maggiore instabilità del relativo carbonato ottenuto in precedenza, infatti, possono essere facilmente osservate delle chiazze scure, segno che parte dell'idrossido di rame si sta trasformando in ossido secondo la reazione seguente: **Cu(OH)₂ → CuO + H₂O** (vedi nota). Nel caso del nichel, l'idrossido relativo (**Ni(OH)₂**) è dotato di un colore verde molto simile al carbonato. Nel caso del Cobalto osserveremo la formazione di idrossido di cobalto (**Co(OH)₂**) di colora rosa, anche se durante il versamento del reattivo potrebbero verificarsi colorazioni azzurre dovute a prodotti intermedi di adsorbimento. Anche l'idrossido di cobalto, se esposto all'aria, si ossida diventando bruno. Nel caso del solfato di cromo le condizioni sperimentali possono essere molto variabili. L'idrossido di cromo (**Cr(OH)₃**)

costituisce solo una condizione intermedia dei vari complessi che questo metallo molto reattivo può produrre in una soluzione. Quasi certamente, abbondando con l'idrossido di sodio, osserverete dapprima un precipitato colorato azzurro/grigio, poi il precipitato si ridissolverà e la soluzione apparirà di colore verde, segno della presenza dello ione complesso (CrO_2^-) oppure dello ione ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$). Il cromato di potassio, giallo, non presenta nessuna reazione con l'idrossido di sodio. Al contrario, se provate ad acidificare la soluzione di cromato di potassio, aggiungendo dell'acido cloridrico oppure solforico, otterrete una colorazione arancione, che sarà il segnale evidente che il cromato di potassio si è trasformato in bicromato di potassio: $\text{KCrO}_4 \rightarrow \text{KCr}_2\text{O}_7$. Non ho illustrato il caso di soluzioni costituite da sali di alluminio, di magnesio oppure di manganese. Sappiate solo che, in questi specifici casi, il precipitato sarà di colore bianco, per l'alluminio e il magnesio, mentre si presenterà di colore rosa, per il manganese. Rispettivamente, gli idrossidi dei sali appena elencati risponderanno alla formula $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Nel caso dell'alluminio, il precipitato si presenta come una lacca bianca gelatinosa, ma bisogna stare molto attenti poiché se si aggiunge troppo idrossido di sodio la lacca comincerà a sciogliersi e la soluzione diventerà trasparente. Per approfondimenti a tal proposito vi consiglio di consultare le tabelle di precipitazione degli idrossidi contenute nell'appendice di modulo. In queste tabelle appare chiaro come risulta importante stabilire il valore del pH delle soluzioni di questi elementi per determinare la condizione di precipitazione. Prima di terminare questo laboratorio voglio ricordarvi che, volendo, è possibile anche realizzare un sorta di esempio di reazione chimica impossibile. Mi spiego meglio: avendo a disposizione del solfato di bario ($\text{Ba}(\text{SO}_4)$), è possibile mostrare ai propri allievi che l'aggiunta della soluzione di idrossido di sodio all'interno di una eventuale soluzione di solfato di bario, non riesce a provocare la formazione di idrossido di bario, come potrebbe erroneamente sembrare da una superficiale valutazione. Il solfato di bario è un sale molto stabile sia in ambiente fortemente acido che in quello fortemente basico. Esso si presenta sottoforma di una polvere bianca e si trova in una condizione termodinamica a bassa energia. Questo fatto impedisce che la reazione di idrolisi basica avvenga spontaneamente, proprio per il fatto che risulta essere una reazione sconveniente da un punto di vista energetico. L'idrossido di bario ha un contenuto di energia maggiore di quello posseduto dal solfato. La natura quindi impedisce, per lo meno nelle condizioni sperimentali indicate, che questa reazione possa avvenire.

Se volete divertirvi con un'altra reazione di scambio doppio, peraltro innocua se viene eseguita con le quantità di reagenti indicate, potete usare del cloruro di ammonio e dell'idrossido di sodio. La reazione avviene anche usando idrossido di calcio, che può essere forse più semplice procurarsi. L'idrossido di calcio, chiamato anche calce spenta, è infatti la famosa calce che viene usata come costituente della malta in edilizia. Le indicazioni verranno date riferendoci all'idrossido di sodio già ampiamente descritto in questo e in altri laboratori.

Per operare sperimentalmente bisogna innanzitutto procurarsi due provette da 40 ml e preparare in una di esse una soluzione di cloruro di ammonio e, nell'altra, una soluzione di idrossido di sodio. Il cloruro di ammonio (NH_4Cl) è un sale che può essere acquistato presso un rivenditore di prodotti chimici oppure in farmacia. Questo composto è stato già trattato nel modulo "Materia (concetti base)" e nel modulo "Le pile elettriche". Non occorre pesare con precisione il sale necessario all'esperimento: se riempite entrambe le

provette con circa 1/3 di acqua, basta sciogliere in una di esse circa mezzo cucchiaino di cloruro di ammonio. Nell'altra provetta fate la stessa cosa aggiungendo mezzo cucchiaino di scaglie di idrossido di sodio. Fate osservare ai vostri allievi che entrambe le soluzioni, peraltro molto limpide, non presentano odori percepibili. A questo punto versate il contenuto di una delle due provette nell'altra e, stando molto attenti a non avvicinare troppo il viso alla provetta (è una norma chimica che deve essere sempre rispettata), fate notare che dalla provetta esce un odore caratteristico di ammoniaca. Che cosa è successo ? Le due sostanze hanno reagito secondo questa semplice reazione di scambio doppio:



cloruro di ammonio + idrossido di sodio = sale + ammoniaca

Come potete osservare le molecole si sono scambiate le parti costituenti in modo reciproco, così come è accaduto negli esempi precedenti. L'ultima molecola a destra (NH_4OH) si chiama idrossido di ammonio ed è la formula dell'ammoniaca commerciale venduta come prodotto detergente. A sua volta, la molecola di idrossido di ammonio si decompone formando molecole d'acqua e un gas:



La molecola NH_3 è proprio la vera ammoniaca ed è proprio quest'ultima che, sottoforma gassosa, fuoriuscendo dalla provetta, produce nell'aria l'odore caratteristico. Per effettuare una verifica diversa, servendoci di un esame non necessariamente olfattivo, è possibile porre, all'estremità del tubo da saggio, una cartina al tornasole. Quest'ultima assumerà quasi subito una colorazione blu, proprio ad indicare la fuoriuscita dei vapori gassosi di ammoniaca.

A questo punto voglio illustrare un'ultima reazione chimica che usa però due reagenti alquanto tossici. Essendo una reazione che può avvenire in modo molto semplice anche in assenza di acqua, la considero estremamente interessante. I reagenti che devono essere adoperati sono lo ioduro di potassio (**KI**) e il nitrato di piombo (**PbNO₃**). Quest'ultimo va maneggiato con molta cura cercando di evitare il contatto diretto con la pelle e pulendo accuratamente il banco di lavoro in caso di spargimento del sale. I due sali sono di colore biancastro. Non è necessario essere molto precisi nelle dosi da adoperare, comunque può essere consigliabile raccogliere due cucchiaini di nitrato di piombo e un cucchiaino di ioduro di potassio. Questa quantità deve essere posta in un mortaio o in un bicchierino di vetro ove sarà mescolata e pestata per bene. Dopo pochi minuti si formerà una polvere giallastra di ioduro di piombo. La reazione chimica può essere così schematizzata:



NOTE 1:

In questo laboratorio si è fatto riferimento al carbonato di ferro. Per maggiore esattezza diciamo che la chimica del ferro è molto complessa, in quanto l'atomo di ferro può presentarsi in due stati diversi di ossidazione Fe^{++} e Fe^{+++} , di

conseguenza i prodotti ottenuti possono avere strutture molto diversificate. Infatti, la presenza del catione trivalente di ferro, che viene ossidato dall'ossigeno, può determinare facilmente la colorazione rossa. Per ragioni di didattica non è il caso di soffermarsi su questi dettagli qualora le reazioni sono mostrate ad un pubblico di studenti di scuola primaria. Quello che conta è che gli studenti comprendano le reazioni chimiche di scambio doppio.

NOTE 2:

In questo laboratorio abbiamo parlato del ferro e della sua reattività con l'ossigeno. Anche nella nota precedente accennavamo a questo fatto. Nel testo appare un riferimento sull'emoglobina del sangue che utilizza ferro come trasportatore di ossigeno. Tuttavia anche il rame ha una certa reattività con l'ossigeno, infatti, nei molluschi il pigmento sanguigno trasportatore di ossigeno non è l'emoglobina ma l'emocianina. Questa molecola, dotata di grande peso molecolare, sembra che contenga degli ioni di rame resi diamagnetici dal tipo di legame.

2° Laboratorio

Reazioni di ossido riduzione

TARGET:

Scuola secondaria eventualmente anche per scuola media

Materiale occorrente:

Solfato di rame, solfato di ferro, nitrato di argento, chiodo di ferro, listello di rame, listello di argento, beker o bicchiere.

Tutte le reazioni chimiche che conosciamo, sono reazioni di ossido-riduzioni che coinvolgono trasferimenti di elettroni fra le specie che interagiscono. La branca della chimica che studia questo tipo di reazioni, ne individua le regole e ne definisce gli schemi di studio per comprendere con esattezza la dinamica del fenomeno. Poiché esiste una vasta letteratura sull'argomento, rimando ad essa per approfondimenti che esulano da questa trattazione riportando in questa sede, soltanto un certo numero di semplici esperienze che vi permetteranno di avere un indispensabile strumento pratico necessario per organizzare il vostro personale piano di lavoro.

Quello che praticamente intendo dimostrare è che, alcune reazioni chimiche, si verificano molto favorevolmente rispetto ad altre che invece hanno qualche difficoltà a verificarsi.

Una prima verifica molto semplice che posso suggerirvi, prevede l'uso di un beker, all'interno del quale dovete porre una soluzione di solfato di rame (CuSO_4). Abbiamo già avuto modo di fare conoscenza nel laboratorio precedente con questo sale dotato di uno splendido colore blu. Vi consiglio di realizzare una soluzione con concentrazione non superiore a 0,2 M. Per ottenere una soluzione di questo tipo, occorre pesare 5 grammi di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e sciogliere il prodotto in 100 ml di acqua, possibilmente distillata. Poiché non è necessario essere così precisi, posso assicurarvi che un cucchiaino da caffè colmo di solfato di rame è circa 5 grammi, quindi sciogliendo quest'ultimo

in una quantità d'acqua pari a mezzo bicchiere, abbiamo ottenuto velocemente la soluzione richiesta. L'importante è che la soluzione abbia un colore azzurro perfettamente evidente ma non troppo carico. A questo punto dovete introdurre all'interno del beker un chiodo di ferro che avrete accuratamente pulito tramite una retina metallica del tipo utilizzato per pulire le pentole. Dopo pochi minuti dall'introduzione del chiodo di ferro all'interno della soluzione, vedrete quest'ultimo ricoprirsi di una patina rossa di rame metallico.

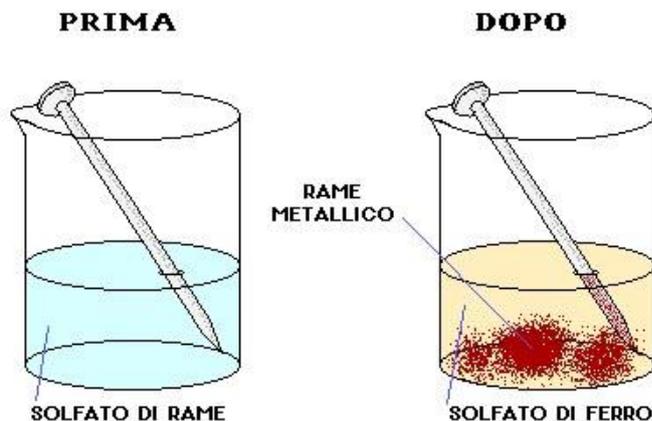


Fig. 4.11 - Reazioni chimiche di ossidazione di un chiodo di ferro immerso in una soluzione di solfato di rame -

Questo significa che il rame, presente in soluzione sottoforma ionica (Cu^{++}), sta prelevando dal ferro i due elettroni di cui ha bisogno per diventare metallico. Durante questa operazione, gli atomi di rame, che prelevano gli elettroni mancanti, si dispongono a loro volta proprio sul chiodo di ferro ricoprendolo. Sono gli atomi presenti sul chiodo di ferro, gli effettivi fornitori di elettroni necessari al rame per ridursi e quindi diventare metallico.

La reazione chimica che si svolge a carico del rame è una reazione di **riduzione** mentre quella a carico del ferro è invece una reazione di **ossidazione**. Se attendete qualche tempo, vedrete la soluzione lentamente diventare sempre più chiara e quindi sempre molto meno carica del colore azzurro caratteristico fino a che, dopo diverse ore, sempre con il chiodo di ferro immerso nella soluzione, osserverete quest'ultima diventare giallognola mentre sul fondo del beker si sarà depositata una certa quantità di rame metallico. In queste condizioni è stato praticamente ridotto tutto il rame presente in soluzione sottoforma ionica e al suo posto, la soluzione si è arricchita di ioni di ferro (Fe^{++}). Il colore giallo sta a testimoniare proprio la presenza di solfato di ferro in soluzione. Allo scopo di completare questa trattazione voglio mostrare la reazione chimica che riguarda gli ioni coinvolti:



Tale reazione illustra chiaramente la condizione di riduzione del rame (**acquisto di elettroni**) e ossidazione del ferro (**perdita di elettroni**).

È possibile effettuare questa esperienza operando in modo completamente opposto a quello suggerito. In questo caso dobbiamo preparare una

soluzione di solfato di ferro 0.2M e introdurre all'interno un pezzetto di rame. Proviamo a sistemare in un beker la soluzione di ioni di ferro e, così come abbiamo fatto precedentemente, immergiamo in essa un pezzo di rame metallico, per esempio qualche centimetro di filo di rame ricavato da un cavo elettrico o un ritaglio di lamierino. Anche aspettando qualche giorno, tenendo costantemente immerso il rame nella soluzione, constateremo che non succede nulla. Perché in questo caso non succede nulla ?

Questo fenomeno è dovuto al fatto che la reattività degli atomi dipende da molti fattori. In modo particolare, la tendenza di perdere elettroni oppure di acquistarli è sempre legata alla presenza di altri atomi presenti nell'ambiente di reazione. Nel nostro caso, poiché il rame ha una tendenza più elevata del ferro ad acquistare elettroni (lo abbiamo dimostrato nell'esperienza iniziale) è praticamente impossibile che il ferro possa strappare elettroni al rame per ridursi. Sarebbe stato completamente diverso, se all'interno della soluzione fosse stato messo un metallo più debole (in relazione alla sua capacità di ridursi), per esempio lo **zinco**. Il ferro avrebbe potuto strappare più facilmente elettroni allo **zinco** e quindi una reazione chimica si sarebbe prodotta. Nel caso del filo di rame, il potenziale di ossidoriduzione è tale che, nei confronti del ferro, risulta pressoché impossibile lo scambio di elettroni con gli ioni di ferro della soluzione. Per quanto le leggi dell'equilibrio chimico non impediscano che pochissimi atomi presenti sulla superficie del pezzo di rame possano trasferirsi nella soluzione, il fenomeno risulta, nella sua globalità, energeticamente non conveniente.

Un altro esempio, che possiamo facilmente effettuare per convalidare le nostre affermazioni sulla tendenza dei metalli ad ossidarsi o a ridursi, è quello di riprodurre ancora la soluzione di solfato di rame nel beker ma, questa volta, invece del chiodo di ferro, proviamo ad introdurre un pezzo di argento. Anche in questo caso constateremo che non succede nulla e quindi è facile stabilire che l'argento non ha assolutamente nessuna tendenza a ossidarsi se posto a contatto con il rame. Viceversa, l'esperimento fatto all'inizio ha dimostrato che il ferro si ossidava facilmente se posto all'interno della stessa soluzione di solfato di rame. Come controprova potremo realizzare una soluzione di sali di argento, per esempio utilizzando del nitrato di argento (**AgNO₃**) e porre al suo interno un listello di rame. In questo caso vedremo l'argento depositarsi sul rame e la soluzione diventare poco alla volta sempre più azzurra. In ogni caso tenete presente che, a causa di inevitabili reazioni con l'ossigeno, il velo di argento sul listello di rame, apparirà di un colore grigio. Comunque, tornando al colore azzurro che la soluzione liquida presenterà dopo poco tempo, dobbiamo dire che questo colore, ormai ben conosciuto, è prodotto dagli ioni di rame (**Cu⁺⁺**) che entrano in soluzione. Quindi, in questo secondo caso, il rame posto a contatto con l'argento riesce ad ossidarsi. Se proviamo a raccogliere tutti questi risultati sperimentali, possiamo provare a definire una scala di valori crescenti di **ossidazione** degli elementi considerati fino a questo punto. La scala deve essere ovviamente questa:



In essa il ferro, rappresenta il metallo più facilmente ossidabile, poi segue il rame ed infine l'argento. Si intuisce quindi facilmente che deve esistere una scala di valori applicabile a tutti gli elementi conosciuti. Questa scala è chiamata

serie elettrochimica degli elementi e mostra in forma numerica, sottoforma di potenziali elettrici, la tendenza dei vari metalli ad ossidarsi oppure a ridursi. Una scala di questo genere deve ovviamente essere preparata partendo da un valore di riferimento. In elettrochimica il potenziale di riferimento è stato scelto pari a quello dell'elettrodo a idrogeno gassoso. Non stupitevi se parliamo di un elettrodo di riferimento in forma gassosa, infatti, esso è realizzato con un materiale conduttore inerte fatto di platino, sul quale viene fatto gorgogliare dell'idrogeno gassoso. Nell'appendice di modulo è illustrata una tabella che riporta la serie elettrochimica degli elementi e i potenziali redox di ognuno di essi.

Osservando la tabella possiamo constatare che tutti gli elementi che hanno un potenziale redox negativo sono facilmente ossidabili, mentre quelli che hanno un potenziale redox positivo sono meno ossidabili. Per essere più corretti non dovremo considerare questi potenziali in maniera assoluta, ma sempre relativamente alla particolare reazione ossido riduttiva fra un elemento e l'altro. Per esempio, è vero che il mercurio (Hg^{++}), dato il valore del suo potenziale redox, è fra gli elementi meno ossidabili ma, rispetto al fluoro, esso si ossiderà molto facilmente. Questo accade perché dal paragone fra i valori di potenziale riportati in tabella, si evince che il fluoro è ancora meno ossidabile del mercurio.

A questo punto mi preme fare alcuni chiarimenti su eventuali dubbi che potrebbero sorgere nelle vostre menti a proposito della scala dei potenziali redox in riferimento alla tendenza ossidante o riducente di un elemento. Per capire meglio tale tendenza, prendiamo come esempio il litio che, nella serie elettrochimica redox presente in appendice, risulta essere il primo elemento classificato. E infatti, il litio è proprio l'elemento più facilmente ossidabile. Ma se il litio è l'elemento più facilmente ossidabile vuol dire che questo elemento è fortemente riducente. Di conseguenza risulta evidente che, se viene posto in una soluzione insieme ad un altro elemento, il litio ne promuove in ogni caso la riduzione grazie alla sua predisposizione a farsi ossidare. In taluni casi leggiamo l'espressione "il litio è un forte riducente" questa espressione è quindi corretta poiché si rivolge ad un elemento che ossidandosi facilmente, promuove la riduzione di altre specie chimiche poste in sua presenza. Quindi mi raccomando non confondetevi quando vi esprimete a proposito della capacità ossidoriduttiva di un elemento o di un composto.

Torniamo ora ai nostri esperimenti. Se disponete di polvere di argento oppure di polvere di ferro, potete provare a effettuare le reazioni chimiche, indicate in questa sessione, inserendo nel beker una punta di cucchiaino di queste polveri. Poiché con le polveri metalliche le reazioni sono molto più veloci, con tale stratagemma si evita di aspettare le ore necessarie al loro completamento. Per esempio, l'esperienza con la soluzione di solfato di rame all'interno della quale immergiamo il chiodo di ferro, può essere fatta utilizzando, al posto del chiodo, una piccola quantità di ferro in polvere. In funzione di una maggiore efficacia didattica, tuttavia, vi consiglio di effettuare l'esperienza con le polveri solo dopo quella fatta con i listelli metallici. È importante che gli allievi sperimentino con successo le prove con i listelli e verifichino successivamente l'incremento di velocità raggiungibile tramite il ricorso alle polveri.

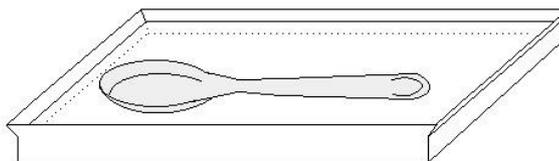


Fig. 5.11 - Per pulire un cucchiaio d'argento -

A seguito di quanto appena detto in questo laboratorio, voglio illustrarvi un metodo ossidoriduttivo per pulire le stoviglie di argento. L'unica cosa che vi occorre per la sua realizzazione è un contenitore di alluminio a forma di vaschetta rettangolare. Vedi fig. n. 5.11. Quelli presenti in commercio, per contenere cibi da cuocere al forno, sono più che idonei. È sufficiente riempirlo con una soluzione di acqua calda e sale, per poi riporvi all'interno, completamente immerse nel liquido, le stoviglie di argento annerite, oppure qualsiasi altro oggetto di argento che necessita una pulitina. La presenza di cloro nel sale permette all'alluminio di ossidarsi. Gli elettroni disponibili sono ceduti ai prodotti di ossidazione dell'argento che, per tale ragione, si riducono restituendo argento metallico in superficie. Attenzione, il processo di ossidazione oltre ad impiegare molto tempo, risente della forma delle stoviglie e del contatto di queste ultime con la superficie di alluminio. In alcuni casi è conveniente evitare il contatto completo dell'oggetto immerso, provvedendo a poggiare un lato di esso su di un provvidenziale tappo di sughero rigorosamente incollato al fondo per evitarne il galleggiamento. Il meccanismo alla base di questo fenomeno lo si può cogliere appieno consultando il modulo "La pila elettrica". Prima di completare del tutto questo laboratorio, voglio proporvi velocemente un'altra idea che costituisce l'occasione per sperimentare e far comprendere sempre meglio il problema dell'ossidazione. Innanzitutto bisogna preparare un cartellone quadrato come mostrato in fig. 6.11, e dividerlo in 16 settori colorando di giallo quelli indicati dalla figura, sui quali porre 16 beker. Tramite un pennarello nero apporrete, nelle apposite caselle, il tipo di soluzione e indicherete, per ogni colonna, il tipo di listello metallico adoperato. Diciamo subito che per ogni colonna di questa tabella occorrono 4 listelli del metallo indicato. Nel mio caso, per un problema di facilità di approvvigionamento, ho preferito utilizzare argento, rame, piombo e zinco. Di conseguenza, le soluzioni dei metalli a 0,2 M di concentrazione, le ho preparate utilizzando rispettivamente: nitrato d'argento (AgNO_3), nitrato rameico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), nitrato di piombo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato di zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Tenendo sempre una certa cura per la sicurezza, soprattutto per quanto riguarda la soluzione di piombo, che risulta essere tossica, e osservando le dovute precauzioni nel maneggiare il nitrato

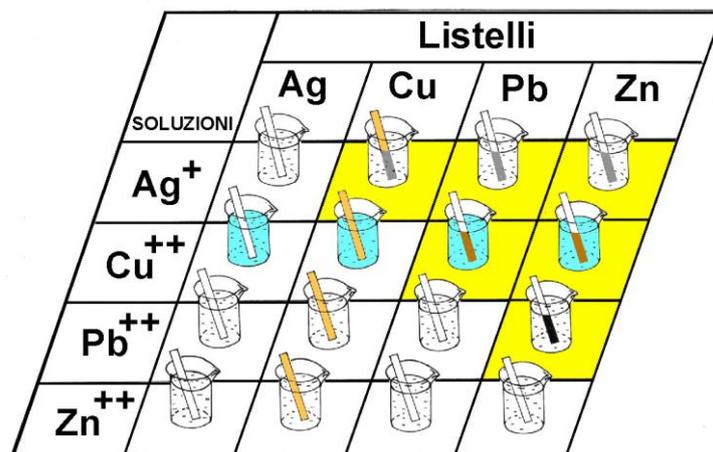


Fig. 6.11 - Esperienza atta a dimostrare i potenziali di ossidoriduzione -

d'argento, che risulta essere caustico per la pelle, potrete procedere all'osservazione. Dopo pochi minuti vedrete che solo i bechere allocati nelle piazzole colorate di giallo avranno subito una reazione chimica di deposizione. Tutto questo in perfetta coerenza con quanto abbiamo già detto e quanto riportato nelle tabelle che mostrano la serie elettrochimica dei metalli.

Per finire, una reazione di ossidoriduzione molto suggestiva, che vale la pena di ricordare, è quella che si può ottenere utilizzando una soluzione di cloruro mercurico al 5% (HgCl_2). Tenete presente che questo sale è molto tossico e deve essere maneggiato con la massima attenzione. Preparate il solito bechere con la soluzione di cloruro mercurico e immergete un listello di rame perfettamente pulito nella soluzione. Vedrete in breve depositarsi sulla superficie del rame un velo di mercurio metallico di un bel colore argentato. La reazione chimica che si genera nella soluzione è la seguente:



Se attendete un po' di tempo, anche questa soluzione, che prima era incolore, assumerà una colorazione verde azzurra dovuta al rame che si ossida e entra in soluzione.

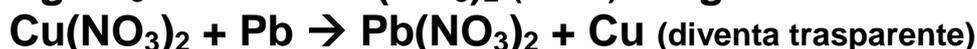
Reazione con il pentossido di vanadio

Il vanadio è un elemento metallico molto ricco di stati di ossidazione. Poiché le sue forme ioniche sono molto colorate è possibile organizzare una esperienza che mostra tutti gli stadi intermedi. Per procedere a tal fine è necessario procurarsi del pentossido di vanadio (V_2O_5). Si tratta di un sale chimico dal tipico colore giallo Siena che può essere reperito unicamente presso rivenditori specializzati per prodotti chimici. Raccoglietene una punta di cucchiaino e introducetela in un matraccio da 100 ml, all'interno del quale avete aggiunto 50 ml di acqua distillata. La soluzione assumerà un colore giallognolo. A questo punto, aggiungete all'interno del matraccio un piccolo pezzo di zinco delle dimensioni di un unghia, che funzionerà da riducente, e poche gocce di acido solforico al 30% (la soluzione contenuta negli

accumulatori al piombo per automobile va benissimo). Ponete il matraccio sulla fiamma di una spiritiera e riscaldate cautamente. Di tanto in tanto fermatevi e fate raffreddare la soluzione. Se avete la pazienza di continuare il riscaldamento per circa 20 minuti, fornendo di tanto in tanto alcune pause in modo che la soluzioni si raffreddi un pochino, vedrete una progressione di colori dovuta al vanadio che, a poco a poco, passa per diversi stadi di ossidazione successivi. Inizialmente la soluzione gialla contiene ioni pervanadile (VO_2^+) ma, con il progredire dell'azione riducente dello zinco passa al colore blu dello ione vanadile (VO^{++}). Continuando l'ossidazione, la soluzione passa ad assumere una colorazione verde dovuta allo ione (V^{+++}). Infine la soluzione si porta ad assumere un colore violetto dovuto a (V^{++}). I potenziali di ossidoriduzione sono elencati nella tabella successiva.

Stadio ionico di partenza	Potenziale RedOX (volt)	Stadio ionico di arrivo	
VO_2^+	+1	VO^{++}	
VO^{++}	+0.36	V^{+++}	
V^{+++}	-0.25	V^{++}	
V^{++}	-1.2	V	

NOTA: - Per insegnanti di scuole superiori – La seguente serie di reazioni chimiche può essere un valido esempio di elementi ordinati in base ai propri potenziali ossidoriduttivi. Le reazioni sono state tutte attentamente selezionate per permettere ad un insegnante di chimica di realizzare un ottimo esempio pratico.



3° Laboratorio Analisi chimica

TARGET:

Scuola primaria

Materiale occorrente:

Ferrocianuro di potassio, solfato di ferro, 10 provette, una rastrelliera per le provette, un matraccio piccolo, due contagocce, una bottiglia piccola, acqua, pennarello indelebile nero.

Questa esperienza organizzata come un gioco divertente, può essere facilmente prodotta anche nell'aula di teoria. È necessario preparare un centro scena, nel quale deve essere posta in buona evidenza una rastrelliera con 10 provette. Ogni provetta deve essere etichettata tramite un pennarello indelebile mediante il quale indicare il numero corrispondente alla sua posizione in rastrelliera, direttamente sul suo lato superiore oppure anche con altro contrassegno di riferimento.

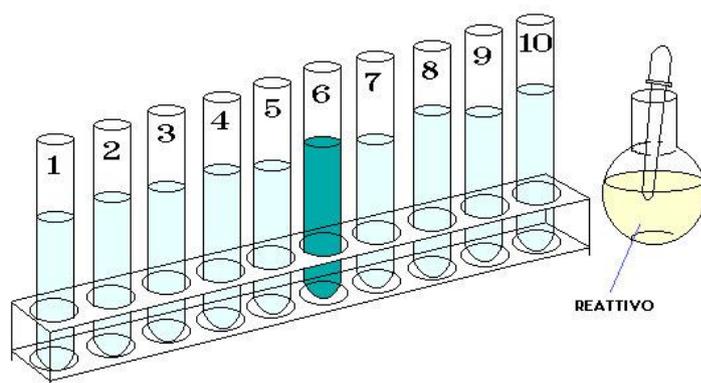


Fig. 7.11 - Disposizione della rastrelliera con le provette (la foto mostra che la provetta 6 ha reagito) -

Ogni provetta conterrà una quantità di acqua (quella di rubinetto va più che bene) per circa $2/3$ della sua lunghezza. Il gioco sarà condotto in questo modo: un allievo molto preciso e a modo, sarà invitato ad uscire dall'aula per qualche minuto. A questo punto, con la complicità dei restanti scolari, sceglierete una delle provette e instillerete al suo interno 2 o 3 gocce di una soluzione di solfato di ferro. L'operazione dovrà essere effettuata facendo attenzione che la provetta non manifesti, in modo troppo evidente, i segni di questa manomissione. A questo punto, l'allievo che aspettava fuori sarà invitato ad entrare in aula. Per procedere nel gioco esperimento, gli fornirete un contagocce ed un matraccio contenente una soluzione di ferrocianuro di potassio. L'allievo dovrà a questo punto ricercare in quale delle 10 provette è presente il ferro. Per effettuare la ricerca analitica, egli instillerà per ogni provetta circa 10 gocce del reattivo. Soltanto la provetta contenente il ferro assumerà, dal momento che saranno instillate le prime gocce di reattivo, una colorazione azzurra. Questo costituirà il segnale analitico che ci avverte della presenza del ferro nell'acqua contenuta nella provetta. E mentre il nostro giovane allievo torna a sedersi soddisfatto, potrete approfittare dell'atmosfera di interesse creatasi per descrivere accuratamente quello che è accaduto, parlando inoltre dell'analisi chimica e di eventuali argomenti ad essa collegati.

Posso assicurarvi che questa esperienza, effettuata a ragazzi di scuola media, lascia una traccia indelebile nelle loro menti e fornisce senza dubbio delle nozioni operative molto importanti.

Per realizzare questa prova, come indicato in precedenza, dovete procurarvi del solfato di ferro. Abbiamo già incontrato questo sale nei precedenti laboratori di questo stesso modulo, tuttavia c'è da dire che, in questo specifico caso ne servono pochissimi granelli in quantità tale da riempire una punta di cucchiaino da caffè, ovvero la dose sufficiente per una provetta contenente 20 -

30 ml di acqua. Dopo aver avuto la cura di mescolare per bene la soluzione appena ottenuta, potete anche diluirla in una quantità doppia, o tripla, di acqua. In questo modo, la soluzione assumerà un debole colore giallino. Potete conservare il prodotto in una bottiglia di vetro per portarlo in aula il giorno dell'esperimento. Vi consiglio di provvedere alla sua preparazione la sera prima dell'evento in aula poiché il solfato di ferro può ossidarsi facilmente. Da come si evince subito, la preparazione di questo prodotto non presenta grossi problemi di accuratezza: l'unica attenzione riguarda la quantità del soluto in quanto ne serve davvero molto poco e quasi sempre si commette l'errore di fare una soluzione troppo concentrata. Altra cosa di cui dovete assicurarvi è che la concentrazione del solfato di ferro nella vostra bottiglia deve essere tale che si renda impossibile il suo riconoscimento introducendo le due gocce nella provetta designata, evitando insomma che questa operazione generi una evidente formazione di colore nell'acqua. Tutto questo perché qualora il nostro allievo percepisce questa colorazione, non ha bisogno di usare il reattivo colorimetrico in quanto l'analisi viene fatta a vista e quindi l'esperimento praticamente non ha alcuna valenza didattica.

D'altro canto non dobbiamo neanche correre il rischio di fare una soluzione troppo diluita che rende poco sensibile la reazione di analisi. Da prove effettuate, risulta che sia opportuno che la bottiglia di vetro, che contenga il solfato di ferro, si presenti di un tenue colore giallino e, da questa soluzione, dobbiamo far cadere non più di due gocce nella provetta numerata. Normalmente, per usare un linguaggio chimico corretto, la soluzione nella provetta numerata, deve avere una concentrazione di ferro pari a circa 50 ppm. In ogni caso, consiglio di provare tutta la procedura il giorno prima onde verificare dosi, colorazione e, soprattutto, funzionamento.

Per quanto riguarda invece la soluzione contenuta nel matraccio, che costituisce il nostro reattivo, dobbiamo procedere in questo modo. Pesate una quantità di ferrocianuro di potassio ($K_4Fe(CN)_6$) pari a circa 1 grammo e fatela sciogliere accuratamente in 50 ml di acqua distillata. Come ho già detto nel modulo "La corrente elettrica" il ferrocianuro di potassio non è di per sé pericoloso, è importante però non metterlo a contatto con acidi forti. Aggiungete a questa soluzione 5 o 6 gocce di succo di limone oppure di pompelmo e mettete il reattivo nel matraccio. Anche questo prodotto va preparato subito prima della prova. Mi raccomando di usare un contagocce pulito per raccogliere il reattivo e instillararlo nelle varie provette sottoposte all'analisi.

La presenza del succo di limone o di pompelmo è molto importante. Dovete sapere che il ferrocianuro di potassio è un reattivo sensibile al ferro ionico di tipo ferroso (Fe^{++}). Nella soluzione di solfato di ferro si può trovare sia il ferro ferroso (Fe^{++}) che il ferro ferrico (Fe^{+++}), inoltre, è probabile che, parte del ferro ferroso contenuto nella soluzione, si trasformi, nel tempo, in ferro ferrico. Se questo dovesse succedere, il reattivo diventerà sempre meno sensibile. Per evitare questo inconveniente, l'uso del succo di agrumi, che contiene la vitamina C (acido ascorbico), trasformerà il ferro ferrico in ferro ferroso rendendo possibile l'analisi senza troppe difficoltà. Inoltre la presenza dell'acido citrico, sempre contenuto negli agrumi, abbasserà il pH facendogli raggiungere il valore giusto per l'analisi. L'azione della vitamina C è la stessa che si verifica nel nostro organismo e ci permette di assimilare più ferro quando mangiamo una proteina a base di carne e completiamo il pasto con della frutta. A tal proposito, potete approfittare dell'occasione per parlare anche di queste

cose, attirando l'attenzione degli allievi sulla proprietà riducente della vitamina C.

Questa esperienza, che di base è concentrata su di una tecnica analitica colorimetrica, potrebbe essere effettuata anche con altri tipi di reattivi. Vi consiglio di usare il ferrocianuro poiché, per varie ragioni, la prassi di analisi con questo reagente risulta molto più semplice. Certamente, se preferite utilizzare altri tipi di reattivi chimici potete farlo benissimo. L'acido solfosalicilico, O-fenantrolina, $\alpha\alpha$ -dipirilide, sono tutti reattivi sensibili per il ferro che possono essere adoperati come sostituti del ferrocianuro. Anzi, nel caso dell'ultimo reattivo ($\alpha\alpha$ -dipirilide), essendo esso estremamente sensibile al ferro, può dare risultati migliori con minore quantitativo di ferro nell'acqua. Ci sono condizioni operative che permettono al reattivo $\alpha\alpha$ -dipirilide una sensibilità tale da essere in grado di apprezzare frazioni di parti per milione. In questo caso come inconveniente, potreste addirittura incorrere nella rilevazione del ferro presente come tracce nell'acqua di rubinetto usata. Ecco perché per esperienza, e avendo fatto diverse volte questa prova, vi consiglio il ferrocianuro di potassio. Diciamo anche che nel caso di quest'ultimo, la colorazione blu che viene rilevata quando questo preparato è posto a reagire con il ferro ferroso si chiama blu di Prussia e permette di riconoscere il ferro fino a circa 5 parti per milione di ferro sciolto in soluzione.

Ovviamente è possibile anche cambiare l'elemento di verifica analitica. La scelta del ferro è solo un esempio, ma qualsiasi altro elemento chimico pensate di adoperare può andare bene, una scelta diversa non modifica la valenza didattica della prova. Adoperando altri elementi chimici le possibilità di rilevazione si moltiplicano. Se al posto del ferro usiamo del potassio, per esempio sottoforma di cloruro, abbiamo anche ridotto il problema della colorazione della provetta numerata. I sali di potassio, anche se fortemente concentrati, non forniscono una colorazione evidente alla provetta. Quindi in questo caso non dovete preoccuparvi troppo della concentrazione, nei confronti della quale si può perfino esagerare. Il reattivo che potremo adoperare per rilevare il potassio è il trifenilborato di sodio oppure la dipicrilammia. Ricordatevi che questi reattivi sono molto sensibili pertanto, se per caso l'acqua di rubinetto vi provoca dei problemi di eccessiva presenza di potassio, adoperate pure l'acqua distillata o demineralizzata in modo da escludere ogni altra possibile causa di insuccesso.

Potremo fare la stessa esperienza con l'intento di scoprire l'acqua di mare. Questo significa che, fra le provette numerate, ne metteremo una che invece dell'acqua di rubinetto contiene acqua marina. Usando come reattivo poche gocce di nitrato di argento (AgNO_3) vedremo che, nella provetta contenente acqua di mare, si osserverà un precipitato bianco di cloruro di argento (AgCl). Infatti, quest'acqua contiene una forte quantità di sali sottoforma di cloruri. Per procurarvi il nitrato di argento potete rivolgervi ad una farmacia.

Quello che invece mi preme ribadire è che bisogna sempre verificare l'esperienza, in tutti i suoi aspetti operativi, qualche giorno prima della lezione. Le esperienze di chimica sono infatti, molto delicate e sono suscettibili a diverse condizioni che possono vanificarne il risultato. Le ragioni che possono determinare un insuccesso in chimica sono tante. Oltre a cause facilmente intuibili per un insegnante dotato di una mente razionale e logica, ci sono tantissime altre cause ascrivibili nella sfera della percezione e del ragionamento analogico che in questa sede è impossibile trattare per ragioni esclusivamente

di tema e di obiettivi ma, che voglio ricordare a qualche lettore attento, saggio e sensibile.

4°Laboratorio Equilibrio chimico

TARGET:

Scuola secondaria

Materiale occorrente:

Provetta o fialetta fusibile, acido nitrico, pezzetti di rame, 2 beker, becco Bunsen o altro sistema a fiamma per la saldatura del vetro.

Quando una reazione chimica procede lungo una certa direzione, essa produce dei cambiamenti sul substrato reattivo. Le sostanze di partenza trasformano in sostanze di diversa natura e questa condizione può, eventualmente, anche mantenersi imperturbata nel tempo. Ci sono ovviamente delle ragioni termodinamiche che regolano l'andamento spontaneo di alcune reazioni chimiche e sono le stesse ragioni termodinamiche che le rendono possibili o impossibili. Tuttavia fissate le condizioni termodinamiche dell'ambiente e fissate le quantità dei reagenti, esiste sempre un equilibrio che deve essere raggiunto. In alcuni casi le reazioni possono anche subire un andamento inverso, nel senso che i prodotti finali si ricombinano per trasformarsi nei prodotti chimici di partenza, in ogni caso, ciò che macroscopicamente si raggiunge, è sempre una condizione di equilibrio fra le specie chimiche in gioco.



Fig.8.11 - Schema dell'equilibrio chimico -

La scrittura precedente mostra l'equazione corretta usata dai chimici per descrivere l'equilibrio di una reazione chimica reversibile.

Moltissime reazioni avvengono proprio in questo modo e ci sono dei parametri che possono essere modificati per selezionare il tipo di equilibrio voluto. Fra questi c'è il pH, la luce, la pressione, il potenziale elettrico, il prodotto di solubilità, la presenza di un catalizzatore ecc. Fra questi parametri c'è anche la temperatura. Voglio illustrarvi un metodo relativamente semplice per dimostrare ai vostri allievi la presenza di reazioni chimiche reversibili e soprattutto per guidare la direzione dell'equilibrio nel senso voluto.

Dovete sapere che esiste un gas a base di ossido di azoto chiamato **ipoazotite** che si può presentare in natura con una formula caratterizzata da due diverse strutture: la prima è **N₂O₄** (tetrossido di diazoto), che risulta essere un gas incolore, mentre la seconda, sottoforma di **NO₂** (diossido di azoto), si presenta di un colore rosso bruno. Fra queste due strutture allotropiche esiste un equilibrio che dipende fortemente dalla temperatura (legge di Le Chatelier).

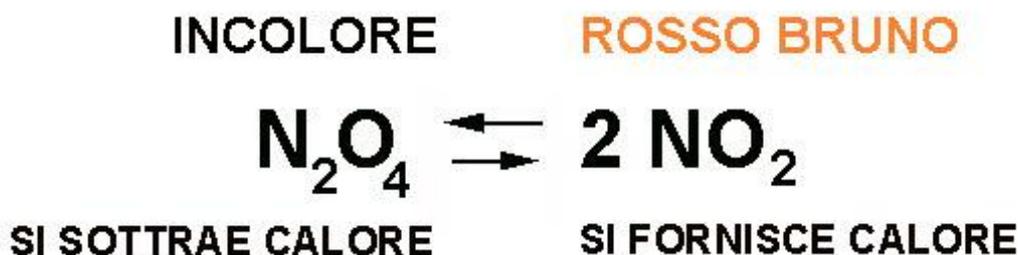


Fig. 9.11 - Equilibrio chimico dell'ipoazotite -

Esprimendoci in modo termodinamicamente corretto, dobbiamo dire, che la reazione appena mostrata è endotermica - cioè assorbe calore - se procede verso destra, mentre è esotermica - emette calore - se procede verso sinistra. L'energia che il sistema deve scambiare con l'ambiente esterno è pari a 14,1 kcal per ogni mole di gas. Alla luce di queste notizie, si possono compiere importanti esperimenti intrappolando questo gas in un contenitore di vetro ermeticamente chiuso. In questo modo, dall'esterno potremo esercitare la variazione di calore necessaria, per osservarne le mutazioni di colore. Infatti, collocando l'ampollina di vetro contenente il gas di ipoazotite all'interno di un bicchiere d'acqua calda, dovremo vederne il contenuto caricarsi di un colore rosso molto intenso. Al contrario, collocando l'ampollina di vetro all'interno di un bicchiere contenente dell'acqua ghiacciata, dovremo vedere il gas diventare sempre più sbiadito. Vi posso assicurare che il successo di questa prova è garantito e potrete dimostrare come costringere un sistema chimico in equilibrio a spostarsi in un senso oppure in un altro (principio di Le Chatelier).

Per produrre il gas ipoazotite potete adoperare una reazione chimica molto semplice che, per essere realizzata necessita di un acido che ritengo uno dei più pericolosi, il più perfido per dirla meglio. L'acido in questione è l'acido nitrico (**HNO₃**) concentrato. Per questa ragione vi consiglio la massima attenzione. Non mi preoccupo molto per la platea, visto che la preparazione del gas deve essere effettuata in tempi antecedenti al momento della verifica in aula. Per questo motivo, mi aspetto che quanti vogliono realizzare questo esperimento nella massima sicurezza, possano rivolgersi ad un amico che lavora presso un laboratorio e quindi, in tal caso, saranno mani esperte a trattare la preparazione. In ogni caso, per realizzare l'ampollina e il gas di ipoazotite, senza tralasciare il buon senso, la prudenza e l'esatta cognizione di quello che deve essere realizzato, occorre al massimo un'ora in tutto. Ovviamente con attrezzature e materiali tutti già a vostra completa disposizione.

Per preparare l'ipoazotite sfrutteremo la reazione chimica dell'acido nitrico (**HNO₃**) concentrato sul rame. A tal fine occorre pochissimo acido nitrico purché, ribadisco, sia concentrato. Quando l'acido nitrico è posto a reagire con alcuni pezzetti di rame metallico, avviene una reazione chimica che tra l'altro è molto suggestiva e interessante:



Questa reazione avviene secondo questo schema se la concentrazione dell'acido nitrico è all'incirca al 65%. Se l'acido nitrico fosse diluito, la reazione chimica sarebbe la seguente:



In ogni caso l'ossido di azoto NO, all'aria, si ossida ulteriormente formando ipoazotite. Quest'ultima considerazione, dovrebbe farci ritenere che in un modo o nell'altro potremo raggiungere comunque il nostro scopo. Tuttavia per assicurarci il successo della preparazione vi consiglio di mettervi nella condizione operativa illustrata dalla prima reazione. Vi avverto che la reazione è esoenergetica ed è anche molto vivace. Per evitare spiacevoli condizioni di percolamenti di acido o di pericoli per la vostra incolumità vi suggerisco di adoperare circa 5 ml di acido nitrico al 65 % e un pezzetto di rame grosso come un unghia. Il gas di odore rosso bruno che si genera è nocivo quindi dovremo operare sotto cappa oppure all'aperto. Vedrete che, mentre il gas viene prodotto, la soluzione assume prima un bellissimo colore verde per poi trasformarsi in un blu intenso. Tale colorazione è data dagli ioni di rame che risultano ossidati dall'acido nitrico. La soluzione infatti, alla fine del processo, sarà costituita da nitrato di rame. Se siete voi a fare questa preparazione vi ribadisco di procedere con grande prudenza. Utilizzate dei guanti da chirurgo e indossate un camice. Se qualche goccia di acido dovesse arrivare sulla vostra pelle immergete subito le mani in acqua e non vi impressionate se per qualche giorno vedrete delle macchie gialle, perché dopo qualche settimana spariranno. L'acido nitrico infatti, reagisce con le proteine della pelle producendo queste inestetiche colorazioni caratteristiche. In ogni caso, mi auguro che tenterete di effettuare la preparazione operando con la massima cautela onde evitare qualsiasi contatto accidentale con l'acido (vedi il capitolo sulla sicurezza).

Una volta descritto come produrre il gas di ipoazotite, vediamo come è possibile intrappolarlo. Anzi credo sia chiaro che nel momento in cui siete in grado di produrre il gas dovete anche essere preparati ad effettuare il suo contenimento in un qualche barattolo. Per diversi anni ho cercato di inserire il gas in contenitori tappati e sigillati ermeticamente. Ma purtroppo nonostante tutte le accortezze usate, ho sempre assistito alla graduale dispersione del gas intrappolato, rendendo gli sforzi effettuati precedentemente completamente inutili, le molecole sono davvero molto piccole. Alla fine però, dopo aver ricercato le soluzioni più disparate, ho compreso che la soluzione ottimale è quella di realizzare un'ampolla di vetro e chiuderne l'imboccatura fondendola con il calore. Chi non ha mai lavorato il vetro può trovare questa tecnica complessa, ma vi assicuro che, con un po' di abilità, il metodo si presta ad essere veloce e sicuro. Il disegno riportato in fig. 10.11 raffigura, in tre fasi, l'operazione completa di preparazione dell'ampolla contenente ipoazotite.

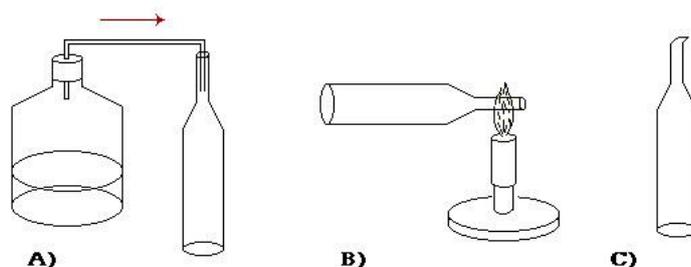


Fig. 10.11 - Caricamento dell'ampolla e chiusura termica –

Come potete vedere in A) è raffigurato un contenitore in vetro all'interno del quale faremo effettuare la reazione fra l'acido nitrico e il rame. Nello stesso riquadro si vede una fialetta in vetro fusibile, che potete acquistare nei negozi specializzati di attrezzature da laboratorio chimico, scegliendola fra un vasto assortimento di forme e dimensioni. Il tubicino in vetro ricurvo serve a trasportare il gas ipoazotite dal contenitore dove viene prodotto e deve essere posto in modo da favorire la penetrazione del gas all'interno della fialetta. Non vi preoccupate se il gas fuoriesce un poco dalla fiala perché delle perdite sono comunque inevitabili, abbiate solo l'accortezza di fare questa esperienza nei pressi di una finestra aperta o ancora meglio sotto cappa aspirante, per evitare di respirare i vapori di ipoazotite. Quando siete certi che la quantità di ipoazotite entrata nella fiala sia ottimale, provvedete a spostare quest'ultima su di un becco Bunsen o su un qualsiasi altro sistema per fondere e sigillare il vetro del beccuccio. Personalmente ho adoperato dei saldatori a gas tascabili in vendita presso i rivenditori di materiale elettronico. Tutta l'operazione, se accompagnata da un minimo di abilità da parte dell'operatore, richiederà non più di una trentina di secondi. Assicuratevi ovviamente che il vetro, fondendo, abbia perfettamente sigillato la fiala. In questa operazione l'uso di una maschera di protezione per gli occhi è assolutamente necessaria. In letteratura è riportato che l'ipoazotite non è molto compatibile con il calore tuttavia, procedendo nel modo che vi ho indicato e utilizzando le quantità prescritte non dovrete avere problemi.

A questo punto avete la vostra fiala bella e pronta che potete conservare per un tempo indefinito e mediante la quale, all'occorrenza potete divertirvi facendole cambiare di colore a seconda della temperatura che farete agire su di essa nel modo che abbiamo già ampiamente descritto. Per effettuare questa esperienza in aula basta portare insieme all'ampollina di ipoazotite anche due piccoli termos. Uno contenente acqua calda e l'altro contenente acqua fredda. In questo modo potrete facilmente far osservare ai vostri allievi una reazione chimica che procede in un verso e nel verso opposto.

La mia esperienza mi suggerisce a questo punto di fare una considerazione, che certamente non è espressamente diretta a quelli tra di voi che sono molto esperti, ma sicuramente potrà scongiurare un disastro prodotto da qualche sprovveduto. La chiusura a fiamma della fiala contenente ipoazotite è resa possibile poiché le sostanze adoperate in questa esperienza non sono fiammabili; infatti, il gas di ipoazotite non partecipa alla combustione (n.b. almeno nelle quantità e nelle condizioni di questa prova). Tuttavia è assolutamente sconsigliabile adoperare questo metodo di sigillatura per sostanze o gas che possono reagire male con il calore. Evitate quindi di effettuare reazioni chimiche, nei confronti delle quali, non abbiamo l'assoluta certezza dell'innocuità quando coesistono fuoco e calore. Quindi attenti se vi stanno venendo delle strane idee.

NOTE:

In questo laboratorio si è parlato dell'ipozotite che risulta essere un gas a base di ossido di azoto. Da non confondere con il protossido di azoto, N_2O , gas esilarante adoperato in anestesia. Questo gas può essere prodotto dal riscaldamento del nitrato di ammonio ($NH_4NO_3 \leftrightarrow 2 H_2O + N_2O$), operazione che richiede comunque una grande abilità poiché può nascondere insidie e pericoli.

5° Laboratorio

Impariamo a produrre la candeggina

TARGET:

Scuola primaria

Materiale occorrente:

Un bicchiere in vetro, listelli di grafite o di carbone, sale da cucina, una batteria da 4,5 volt.

Questo semplice laboratorio è in grado di offrire, in pochi minuti e con un'attrezzatura veramente limitata, una interessante esperienza che mostra la produzione della candeggina. La candeggina o ipoclorito di sodio ($NaClO$) è la sostanza che viene adoperata dalle casalinghe per sbiancare i tessuti ingialliti dal tempo e dalle macchie di difficile rimozione. Per ottenere questo prodotto in laboratorio, basta munirsi di un bicchiere di vetro riempito per tre quarti di acqua (anche di rubinetto) e aggiungere all'interno 2 cucchiaini di sale da cucina ($NaCl$).

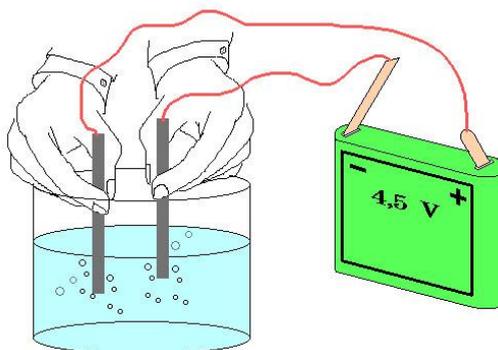


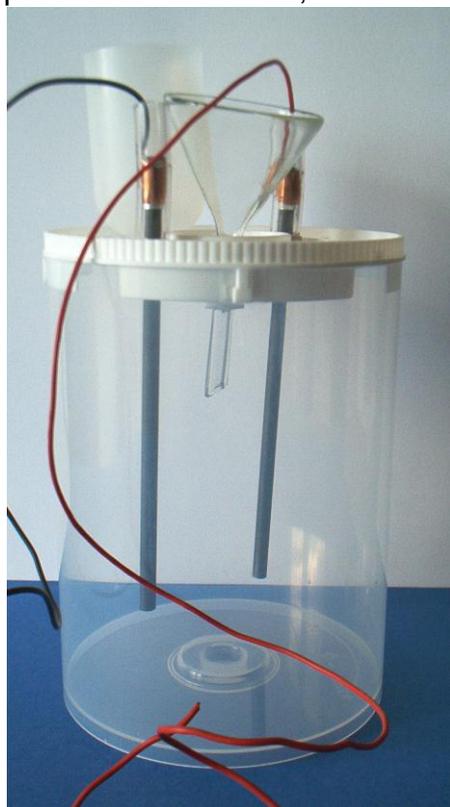
Fig. 11.11 - Preparazione della candeggina -

Fatta questa operazione, dovete procurarvi due elettrodi di grafite oppure di carbone. Un'idea potrebbe essere quella di usare gli elettrodi di carbone contenuti all'interno delle pile leclanché, che non sono altro che le normali pile zinco-carbone. Se fate in modo di aprire, con molta attenzione, una di queste pile (anche scariche), utilizzando una piccola tronchesina in modo da recidere l'involucro esterno di zinco, vedrete all'interno di essa l'elettrodo di carbone che appare come un cilindro scuro. Dovete estrarlo con molta cura per non farlo rompere pulendolo successivamente con una retina metallica da cucina e acqua. Se siete fortunati, potete prelevare i carboncini muniti già del cappelletto

conduttivo che normalmente fuoriesce dalla pila. In questo modo potete saldarne all'estremità il filo elettrico. Se non riuscite ad estrarre gli elettrodi muniti del loro cappelletto, poco male, in questo caso provvederete a collegare il filo elettrico in un qualsiasi altro modo. Per esempio tramite un nastro isolante conduttivo o avvolgendone la terminazione ad un'estremità del carboncino. Preparati i due elettrodi, collegate ciascuno di essi ai poli di una batteria da 4,5V in modo che un elettrodo sarà collegato al polo negativo (catodo), mentre l'altro elettrodo sarà collegato al polo positivo (anodo). Ora tenendo stretti fra le mani i due elettrodi di carbone e facendo attenzione a non farli toccare fra di loro, immergeteli nel bicchiere contenente acqua e sale e agitateli per 4 o cinque minuti. Il disegno mostrato dalla figura 11.11, illustra più o meno il modo nel quale dovrete procedere. Appena immergete i due elettrodi di carbone nella soluzione dovrete vedere formarsi delle bollicine attorno agli elettrodi dovute al fatto che la corrente elettrica che fluisce attraverso la soluzione di acqua e sale provoca il fenomeno dell'elettrolisi. Già dopo pochi secondi che cominciate ad agitare gli elettrodi, sentirete un forte odore di candeggina provenire dal bicchiere. Se continuate per circa 5 minuti la soluzione acquosa del bicchiere diventerà ipoclorito di sodio. Non vi dimenticate di far annusare anche ai vostri allievi l'odore caratteristico prodotto.

Che cosa è avvenuto ?

È semplice dare una risposta che riesca ad essere soddisfacente, e soprattutto chiara, anche ad uno studente di 2° o 3° media. In prossimità dei due elettrodi, l'elettrolisi origina la produzione di diversi tipi di gas. Al catodo (elettrodo negativo), si produce idrogeno. All'anodo (elettrodo positivo) si produce ossigeno e cloro. Poiché noi agitiamo la soluzione mentre avviene il processo elettrolitico, mescoliamo questi gas all'interno della soluzione. Questa



agitazione fa in modo che questi gas si combinino anche con gli ioni di sodio (Na^+). Oltretutto, essendo l'ossigeno atomico che si genera molto reattivo, accade che quest'ultimo ossida il sodio formando molecole di NaClO . Ad un pubblico di studenti di scuola media è sufficiente ricordare che in soluzione c'è del sale (NaCl), mentre con l'elettrolisi noi produciamo ossigeno attivo. Sarà facile per loro associare la reazione come una somma dei due costituenti. Anche se tale semplificazione relazionale non è chimicamente molto corretta raggiunge comunque con sufficienza gli scopi divulgativi richiesti (vedi nota in questo modulo).

Voglio adesso approfittare di questo laboratorio, per darvi dei suggerimenti che spero possano risultare utili per realizzare analoghe sperimentazioni riguardanti appunto l'elettrolisi, applicabili tranquillamente all'esperimento sulla candeggina appena descritto.

Fig. 12.11 - Cella per esperienze di elettrochimica -

Vi ricordo che una delle più importanti regole a riguardo della comunicazione e della divulgazione di concetti scientifici rivolta ad un pubblico di giovani fruitori, è che le cose o gli oggetti, che dovete mostrare, devono essere grandi, soprattutto se chi vi osserva è costituito da un gruppo numeroso di spettatori. Ragion per cui, ho pensato di illustrarvi, molto brevemente, come realizzare una vasca d'uso generale per le vostre reazioni di elettrolisi che risulta avere una dimensione poco più grande di 1 litro. Per costruire questo attrezzo, come avete già osservato in diverse parti di questo libro, ci serviremo, per quanto possibile, di oggetti presenti nella vita di tutti i giorni. Per esempio, per la vasca di reazione, ho trovato molto interessante il contenitore grande delle confezioni da cento CDROM che si vendono nei negozi di computer. Sto parlando di quel cilindro in polipropilene trasparente lungo circa 14 cm con una circonferenza di base con diametro di circa 12 cm visibile nella foto 12.11 . Essa mostra, infatti, il sistema che ho realizzato qualche anno fa. La base di questo contenitore, che in questo caso è stata adoperata come coperchio, è dotata di un cilindro di plastica centrale che normalmente viene usato come passante per inserire la pila dei CDROM. Questo cilindro è stato tagliato in prossimità del bordo di base in modo da ottenere un foro all'interno del quale possiamo porre un imbuto. Sempre sulla stessa base, ma da adesso in poi è meglio chiamarla coperchio, è stato praticato un altro foro più largo, all'interno del quale è stato posto un secondo imbuto ricavato da una bottiglia in plastica privata del fondo. In questo imbuto potremo far scivolare i sali da sciogliere all'interno della soluzione elettrolitica che prepareremo. Nell'imbuto centrale in vetro invece, potremo versare i relativi liquidi occorrenti per l'elettrolisi. Sempre sul coperchio sono stati praticati altri due fori, diametralmente opposti, all'interno dei quali sono stati inseriti due lunghi elettrodi di grafite che possiamo procurarci estraendoli dalle pile o meglio acquistandoli direttamente da un rivenditore di prodotti chimici. I due elettrodi, opportunamente assemblati, sono stati cablati tramite fili elettrici e posti all'interno del contenitore in posizione verticale. Per evitare che i due elettrodi di grafite possano cadere, potete sistemarli trovando diverse soluzioni. Io mi sono servito di due tappi lunghi di plastica, forati e incollati sotto la superficie del coperchio con il foro passante realizzato con un diametro tale da produrre una certa pressione.

A questo punto il contenitore che avete realizzato vi consentirà di preparare le vostre personali esperienze di elettrolisi e di mostrarle in modo evidente e spettacolare collocando il sistema al centro della scena didattica così come vi ho già suggerito. Se avete la possibilità di farlo, potete anche studiare un punto a luce diffusa, da collocare dietro il contenitore, in modo da rendere molto visibile quello che accade nella vasca trasparente. Subito dopo le vostre sperimentazioni vi ricordo di pulire accuratamente e con abbondante acqua l'interno del contenitore in modo che possa essere utilizzato più volte. Evitate di usare spugnette o altri materiali che potrebbero graffiare il contenitore in polipropilene.

6°Laboratorio

L'ossigeno e la combustione

TARGET:

Scuola primaria

Materiale occorrente:

1° esperienza: un matraccio oppure una bottiglia a collo largo, acqua ossigenata, candeggina, uno stuzzicadenti per spiedini.

2° esperienza: un po' di polvere di ferro, una provetta, un contenitore in vetro tipo barattolo del tonno.

Queste due esperienze, date le loro peculiarità quasi spettacolari, trasmettono egregiamente l'informazione e il concetto centrale della lezione cogliendo pienamente l'attenzione e la curiosità del gruppo dei discenti. Nelle mani di un insegnante fantasioso e poliedrico, queste due esperienze possono essere **l'elemento di attenzione** utilizzabile per diverse soluzioni comunicative. Un docente di chimica può utilizzare questa esperienza per affrontare il concetto dell'ossidazione o della combustione, un docente di fisica può approfittare dell'esperimento per parlare dell'entropia e della combustione, un docente di scienza può invece utilizzare i risultati dell'esperimento per parlare di alimentazione e della fotosintesi clorofilliana.

Il primo esperimento si propone di verificare l'azione dell'ossigeno come comburente. Per effettuare questa esperienza occorre un matraccio oppure una beuta da 1000 ml, ma si può realizzare la prova anche con un contenitore a collo largo tipo una bottiglia per il latte. Versate nella bottiglia giusto un dito di candeggina. Mi raccomando di adoperare proprio l'ipoclorito di sodio (NaClO), la vera e unica candeggina (vedi laboratorio precedente). Questo prodotto è in commercio in tutti i supermercati e negozi di detersivo, ma potete prepararlo anche da voi seguendo la procedura indicata nel laboratorio precedente. Preparate vicino a voi, pronto per essere adoperato, un recipiente contenente acqua ossigenata (H₂O₂) del tipo da 12 volumi che avete acquistato in farmacia. Munitevi a questo punto di uno stecchino di legno tipo quelli che si adoperano per preparare gli spiedini. Con l'uso di un accendino, arroventate un'estremità fino a farla prendere fuoco stando sempre molto attenti, mi raccomando. Aspettate una manciata di secondi in modo che la combustione si propaghi annerendo l'estremità dello stecchino di legno per circa 1 cm. A questo punto soffiare energicamente in modo da spegnere la fiamma. L'estremità del listello di legno dovrebbe essere spenta ma conserva ancora attiva la brace che arde internamente. È a questo punto che dovete effettuare all'interno della bottiglia dove è stato messo l'ipoclorito, un paio di spruzzate di acqua ossigenata. Vedrete che si verifica una forte effervescenza. Immediatamente, prima che l'azione effervescente termini, ponete delicatamente, avendo cura di non farlo bagnare, il tizzone ardente, che avete preparato poco prima, all'interno del collo della bottiglia. Quello che dovrete vedere è che l'estremità incandescente del tizzone comincerà ad ardere con maggiore intensità fino a riaccendersi di nuovo, emettendo una bella fiamma simile a quella prodotta quando l'abbiamo acceso intenzionalmente la prima volta.

Per garantirvi il successo di questa esperienza dovete accendere bene il listello di legno e, subito dopo che lo avete spento, senza aspettare molto tempo dovete promuovere la reazione effervescente e indi, introdurre il tizzone nella bottiglia. Come credo sia già palesemente chiaro, la reazione chimica che avviene fra l'ipoclorito e l'acqua ossigenata è una reazione che produce grandi quantità di ossigeno. Il fenomeno può essere chimicamente spiegato attraverso questo tipo di reazione:



Se le formule chimiche vi impressionano potete anche scrivere:

**candeggina + acqua ossigenata →
sale da cucina + acqua + ossigeno**

Poiché l'ossigeno è un gas che promuove la combustione, è naturale che, appena il tizzone ardente viene posto all'interno del collo della bottiglia, dove esiste un atmosfera molto carica di ossigeno, quest'ultimo prende ad ardere con grande intensità. Cogliamo questa occasione per spiegare ai nostri allievi che non è necessario avere una fiamma per innescare una combustione. Diciamo inoltre che, la percentuale di ossigeno presente all'interno della nostra atmosfera, è pari a circa il 20 %. Se questo livello di ossigeno fosse sensibilmente più elevato, potrebbero verificarsi seri problemi.

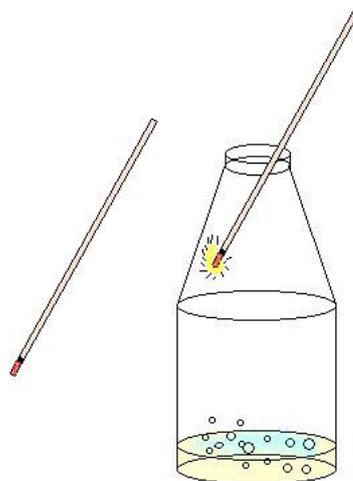


Fig. 13.11 - Combustione favorita da ossigeno nascente -

Infatti, sarebbe facile constatare un certo numero di combustioni spontanee e la conseguente impossibilità dello sviluppo della vita come attualmente la conosciamo sul nostro pianeta. La reazione chimica di combustione che avviene in questo semplice esperimento utilizza il carbonio di cui è costituito il listello di legno e l'ossigeno presente nell'atmosfera interna della nostra bottiglia. La reazione chimica che si verifica a carico degli elementi coinvolti è la seguente:



Che possiamo tradurre:

carbonio + ossigeno → anidride carbonica

Esperienza n.2

Per effettuare questa esperienza dovete procurarvi un barattolo di vetro del tipo di quelli adoperati per il tonno in scatola. Riempitelo per metà di acqua. Successivamente prendete una provetta di vetro da 40ml e bagnate l'interno di questa con dell'acqua. A questo punto procuratevi della polvere di ferro. Il prodotto può essere semplicemente acquistato presso un rivenditore di prodotti chimici oppure può essere anche adoperata la polvere di ferro che si forma sui banchi di lavoro di un fabbro. Prendete questa polvere di ferro e fatene aderire una certa quantità sulle pareti interne bagnate della provetta. Ponete la provetta capovolta all'interno del barattolo di vetro così come mostra la figura 14.11. A questo punto, ponete il sistema a riposo per qualche giorno.

Dopo questo tempo, vedrete che la provetta ha, in un certo senso, aspirato all'interno di essa l'acqua contenuta nel barattolo di vetro. Intanto la polvere di ferro, a giudicare dal colore più scuro e rossiccio che ha assunto, si è arrugginita. In effetti, quello che è successo è presto detto. Il ferro è estremamente avido di ossigeno e di conseguenza ha assorbito tutto quello contenuto nell'aria presente all'interno della provetta.

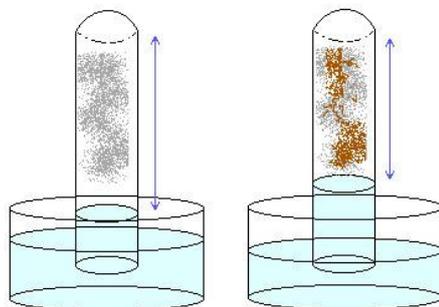


Fig. 14.11 - Ossidazione del ferro -

Tale assorbimento ha trasformato il ferro in ruggine, che, da un punto di vista chimico è proprio costituito da ossido idrato di ferro. La sottrazione di ossigeno a carico dell'aria, contenuta inizialmente all'interno della provetta, ha creato una depressione che è stata colmata dall'acqua che a sua volta è stata aspirata dal basso. L'aria contenuta all'interno della provetta ora è costituita prevalentemente di azoto. Voglio mostrare le reazioni chimiche che giustificano il fenomeno.



ferro + ossigeno + acqua → ruggine

Anche questa reazione chimica può essere annoverata fra le reazioni di combustione. L'ossidazione del ferro è infatti simile ad una reazione di ossidazione del carbonio solo che in questo esperimento essa viene generata molto più lentamente. In alcuni fuochi pirotecnici, dove vengono usate polveri di ferro finissime, avviene quasi la stessa reazione ma, in modo molto più violento. Il caso del carbonio visto nella prima esperienza (listello di legno), è un esempio interessante di combustione sensibilmente più lenta di un'esplosione pirotecnica. Nel nostro organismo le reazioni di ossidazione sono ancora più lente. Per favorire un certo apporto di energia immettiamo infatti, tramite l'alimentazione alimenti come zuccheri, o carboidrati (zuccheri complessi) che vengono "bruciati" in maniera analoga a quella della formazione della ruggine. Anche se le reazioni in gioco in questo caso sono molto più complesse. Uno zucchero molto semplice è il glucosio $C_6H_{12}O_6$. Questa molecola contiene molta energia grazie alla presenza degli atomi di carbonio disposti in modo opportuno. Una mole di glucosio, cioè circa 180 grammi, è in grado di liberare **686 kcalorie**. Questa energia viene lentamente liberata dal nostro processo di respirazione cellulare che in un certo senso genera la combustione dello zucchero e ci consente di vivere.

7° Laboratorio

Dissociazione dell'acqua

TARGET:

Scuola secondaria ed, eventualmente, anche scuola media

Materiale occorrente:

Una vaschetta trasparente di vetro o di plastica, due provette, due elettrodi di carbone, filo elettrico, una pila da 4,5 V, acqua distillata, acido solforico diluito.

Questa esperienza, ampiamente documentata in diversi testi, si propone di verificare la costituzione dell'acqua che, come sappiamo, è formata da idrogeno e ossigeno. Per effettuare questa esperienza è necessario procurarsi due elettrodi di carbone. Tutti i consigli necessari per ottenere questi elettrodi possono essere ottenuti leggendo il laboratorio numero 5 di questo modulo. Per cominciare prendiamo una vaschetta di vetro o di altro materiale trasparente che abbia un'altezza adeguata, almeno 6 o 7 cm, e una larghezza opportuna in modo da poter agevolmente introdurre successivamente due provette da 40 ml. Riempiamo d'acqua distillata questo contenitore per circa 2/3 del suo volume. Prendiamo due elettrodi di carbone di forma cilindrica e lunghi circa 3 cm e avvolgiamo, attorno ad una loro estremità del filo elettrico. Copriamo con del nastro isolante l'estremità con il filo elettrico, assicurandoci che il filo sia ben stretto in modo da avere un collegamento elettrico sicuro con l'elettrodo. Assicuriamoci che il nastro isolante copra perfettamente le terminazioni in rame del filo adoperato. Poniamo gli elettrodi così assemblati all'interno della vaschetta piena d'acqua. Riempiamo fino all'orlo, sempre utilizzando acqua distillata, le due provette e capovolgiamole all'interno della vaschetta in modo che ciascuna provetta contenga all'interno l'elettrodo di carbone. Questa operazione deve essere effettuata piuttosto velocemente in modo che l'acqua

contenuta nella provetta non fuoriesca. A seguito di questa operazione, le due provette devono contenere la stessa quantità di acqua e il livello di quest'ultima deve essere il più alto possibile. Per tenerle ferme in posizione verticale, potete servirvi di qualsiasi soluzione a vostra disposizione. Potete ad esempio usare un piedistallo qualsiasi oppure utilizzare del filo di ferro, o ancora potete poggiarle semplicemente alla parete interna della vaschetta di base che deve avere, ovviamente, dimensioni tali (larghezza del collo e profondità) da evitare che scivolino. Potete anche costruirci un supporto usando delle mollette di legno per il bucato che vi permetteranno di montare e smontare facilmente il dispositivo. Qualsiasi sia la vostra scelta, una volta che ponete verticalmente le provette, il dispositivo è pronto per la prova. Questo dispositivo è chiamato dagli elettrochimici "voltmetro" e rassomiglia molto al voltmetro di Hoffman di cui il lettore può riferirsi leggendo la letteratura relativa all'argomento. Per procedere nell'esperimento, dovete collegare alle estremità del filo elettrico che avete collegato agli elettrodi di carbone sia il polo positivo che il polo negativo di una batteria da 4,5 V. Appena effettuate questo collegamento, la pila fornirà un potenziale elettrico che risulterà applicato fra i due elettrodi di carbone. Tuttavia a seguito di questa connessione non potrà accadere nulla di evidente poiché l'acqua distillata si comporterà da isolante. Per proseguire è necessario aggiungere all'interno della soluzione liquida alcune gocce di acido solforico. L'acido solforico è un acido molto pericoloso se è concentrato. Quello utilizzato negli accumulatori al piombo, per quanto non privo di pericolosità, si presta ad essere più comodo per la nostra prova. Se usate questo tipo di soluzione basta aggiungere non più di 10 o 20 gocce per vedere, in prossimità dei due elettrodi, una intensa effervescenza di gas. Le bollicine che si svilupperanno all'estremità dei due elettrodi si dirigeranno verso l'alto, raggiungendo le estremità superiori delle provette.

Dopo diversi minuti di funzionamento si comincerà ad osservare che, la provetta che fa capo all'elettrodo di carbone, connesso all'elettrodo negativo, avrà una quantità di gas perfettamente doppia di quello che si è sprigionato all'interno della provetta connessa all'elettrodo positivo. Vedi figura n. 15.11.

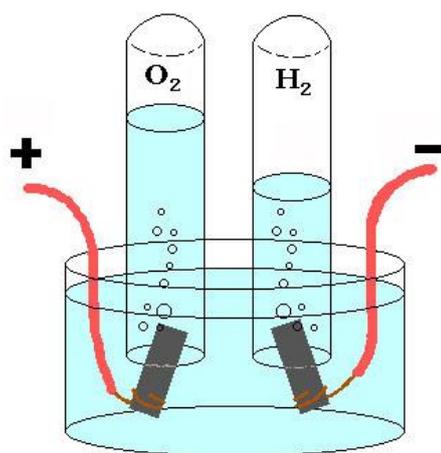
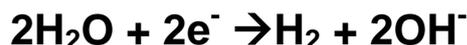


Fig. 15.11 - Dissociazione dell'acqua -

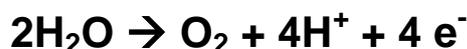
Ciò che accade è che all'elettrodo **catodico**, cioè l'elettrodo **negativo**, si verifica un processo di riduzione dell'idrogeno e quindi il gas che si raccoglie nel collo della provetta è **idrogeno gassoso (H₂)**. Viceversa, all'elettrodo **anodico**, cioè l'elettrodo **positivo**, si verifica un processo di ossidazione dell'ossigeno.

Quest'ultimo processo produce **gas di ossigeno (O₂)** che si andrà lentamente accumulando nella provetta posta su questo elettrodo. La quantità perfettamente doppia di gas di idrogeno che riscontreremo rispetto all'ossigeno è la dimostrazione più evidente che questi gas si producono per la dissociazione elettrolitica dell'acqua, che risulta essere costituita da 2 volumi di idrogeno e un volume di ossigeno. Le reazioni chimiche che si verificano presso gli elettrodi di carbone sono le seguenti:

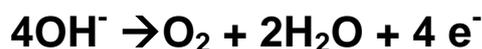
presso l'elettrodo negativo



presso l'elettrodo positivo



che può anche essere scritta in modo più corretto come :



Che ci fa capire come, da un punto di vista chimico, sia proprio la molecola d'acqua che si ossida, generando l'ossigeno e l'idrogeno. Se sommiamo insieme i risultati delle due equazioni, possiamo ottenere:



Quando si forma una molecola d'acqua, viene prodotta una certa quantità di energia. La termodinamica ci dice che vengono prodotti per ogni mole di molecole d'acqua 57,79 kcalorie. Una mole di acqua è pari a 18 grammi. Ecco perché per separare di nuovo la molecola, cioè per dissociare l'acqua, dobbiamo spendere energia. Questa energia sarà erogata dalla nostra pila.

Adesso facciamo questo ragionamento. In effetti, quando abbiamo aggiunto l'acido solforico all'interno della soluzione abbiamo fornito anche altri ioni. L'acido solforico ha infatti aggiunto all'acqua il radicale (SO₄²⁻). Questo ione negativo è certamente stato impegnato a trasferire elettroni ma non ha effettuato altre reazioni particolari. L'aggiunta di acido solforico ha il solo scopo di rendere più conduttiva la soluzione e quindi permettere la dissociazione elettrolitica. Avremo potuto ottenere un identico risultato aggiungendo alla soluzione del bisolfato di sodio (**NaHSO₄**), oppure del bisolfato di potassio (**KHSO₄**). Anche se, nei vari casi, bisogna stare molto attenti. Alcuni sali infatti, possono modificare i risultati del nostro esperimento. Se avessimo usato, per esempio, del sale da cucina, quest'ultimo avrebbe provocato, all'interno della provetta connessa all'elettrodo positivo, una certa emissione di gas cloro. Il motivo di questi fenomeni è un tantino complesso e richiede alcuni requisiti teorici necessari per espletarlo. Però voglio sforzarmi a darvi il massimo aiuto sperando di essere allo stesso modo chiaro ed elementare.

Nell'appendice di questo modulo ho inserito una tabella relativa ai potenziali di ossidoriduzione di alcuni elementi e di alcuni radicali chimici. Voglio

in questa sede aiutarvi a comprendere ancora meglio il significato e l'importanza di tali dati numerici. Nel modulo "La pila elettrica" abbiamo fatto numerosi riferimenti a questa tabella. Questo fatto non deve meravigliarci poiché le pile elettriche funzionano proprio attraverso un processo legato alle reazioni di ossidoriduzione. Anzi, grazie alla conoscenza dei potenziali di ossidoriduzione riportati dalla tabella, è possibile calcolare la tensione elettrica prodotta da una cella elettrolitica. Questo calcolo, come è facile vedere leggendo il modulo "Le pile elettriche", può essere molto semplice se le concentrazioni delle specie chimiche nei pressi degli elettrodi sottoposte a ossidoriduzione sono uguali. Come abbiamo già visto è sufficiente infatti, sommare algebricamente i valori riportati dalla tabella per avere esattamente il potenziale offerto dalla coppia galvanica. Questa tabella dei potenziali RedOX è però molto importante anche per altre ragioni, tutte legate ai processi ossidoriduttivi. Ed è proprio in questa sede che suggeriremo interamente l'utilità della tabella. Ad esempio, per stabilire se, in un determinato contesto, certe reazioni chimiche si verificano oppure no, dobbiamo consultare la tabella dei potenziali RedOX.

Per prima cosa è molto importante conoscere a quale tensione elettrica sottoponiamo il nostro voltmetro. Infatti, le reazioni che si potranno produrre a seguito del tipo di materiale di cui è costituito l'elettrodo e dei sali contenuti nella soluzione, dipenderanno dal potenziale elettrico che forniamo alla cella. La tabella dei potenziali RedOX è ordinata in base a dei valori numerici che si riferiscono ai potenziali ossidoriduttivi. Questi potenziali sono espressi in volt e di conseguenza è molto importante stabilire se il valore di tensione applicato alla cella galvanica sia sufficiente a raggiungere i livelli di potenziale richiesti affinché, quella determinata reazione, indicata in tabella, possa verificarsi. Facciamo subito un esempio. Avrete notato che la tabella mostra delle righe colorate in giallo. In queste righe sono presentate le reazioni di riduzione e ossidazione a carico della molecola d'acqua. Se forniamo una tensione al voltmetro, inferiore al valore di tensione riportato in tabella, noi non otterremo la dissociazione dell'acqua. Per l'ossigeno, abbiamo la necessità di fornire **1.23 V**, mentre per l'idrogeno abbiamo **-0.83V**. Poiché il nostro voltmetro lo alimentiamo a 4,5 V, in questo caso, riusciremo certamente ad ottenere la dissociazione dell'acqua. Anzi, per quello che abbiamo detto, osservando i valori riportati dalla tabella otterremo un buon risultato anche solo con una semplice pila da 1,5 V.

Se però proviamo ad introdurre nella soluzione elettrolitica del solfato di rame, si verificherebbe un inconveniente. Infatti, se osserviamo la tabella dei potenziali RedOX, il potenziale di riduzione per il rame indicato è pari a **+0.521**. Quindi, il nostro elettrodo di carbone si ricoprirebbe di rame poiché lo ione (Cu^{++}), per quanto riguarda questo valore di potenziale è sufficientemente all'interno del valore minimo necessario per ridursi. Questo fatto è un vero problema, poiché le leggi dell'elettrolisi prevedono che fino a che non si sia esaurito l'ultimo ione di rame all'interno della soluzione, il processo di dissociazione dell'acqua non potrebbe avvenire. Ecco perché abbiamo utilizzato l'acido solforico per effettuare questa esperienza. Infatti, lo ione (SO_4^{--}) si ossida ad un potenziale pari a **-0.93V** che, come si può osservare dalla stessa tabella è leggermente superiore a quello dell'acqua che risulta pari a **-0.83 V**. Ragion per cui, nella soluzione, comincerà a svilupparsi prima la reazione a carico della molecola d'acqua. Ed è proprio quello che in definitiva vogliamo ottenere.

Tornando all'esempio di una soluzione d'acqua nella quale abbiamo voluto aggiungere del solfato di rame, in pratica potremo osservare comunque qualche piccola bollicina di gas verso l'elettrodo positivo. He...He... Le cose non sono mai così semplici come sembrano. Cosa sta succedendo ? Se osserviamo meglio la tabella dei potenziali RedOX, quest'ultima mostra che lo ione ossidrilico (OH^-) possiede anche un'ulteriore condizione di riduzione. Infatti potremo convenire che esiste anche un potenziale di riduzione pari al valore di **0.401 V**. Ecco perché si osserva presso l'elettrodo positivo una emissione di ossigeno. Anche se quest'ultima si verifica in modo estremamente debole.

NOTE: Per quanto riguarda l'assegnazione dei nomi "catodo" e "anodo" che attribuiamo agli elettrodi utilizzati negli esperimenti di elettrochimica, tutti i necessari chiarimenti li potete trovare nell'allegato del modulo "Pile Elettriche".

8° Laboratorio

Argentatura (come si fanno gli specchi)

Reazione di Tollens

TARGET:

Scuola secondaria eventualmente anche scuola media

Materiale occorrente:

Nitrato d'argento, idrossido di sodio, ammoniaca, formalina (aldeide formica), 3 beker da 100ml, un contenitore con acqua calda.

La tecnica che intendo proporre è stata lungamente utilizzata industrialmente per realizzare superfici riflettenti, ed è un procedimento ormai molto conosciuto per ottenere specchi di ottima qualità. Noi utilizzeremo questa tecnica unicamente per motivi didattici. Mi prodigherò infatti, di illustrarvi un metodo che vi permetterà di ottenere l'argentatura di un piccolo beker da laboratorio. Mi raccomando sempre la massima cura e la massima attenzione poiché le sostanze utilizzate per ottenere questo esperimento sono tutte un po' pericolose per la nostra incolumità. La tecnica è piuttosto laboriosa, per questa ragione ho voluto preparare una figura che riassume i passi fondamentali della procedura da seguire fornendovi un facile promemoria dell'esecuzione.

Pesate esattamente 1,7 grammi di nitrato d'argento che dovete procurarvi presso un rivenditore di prodotti chimici e scioglietelo in un beker contenente 30 o 40 ml di acqua distillata. Pesate 0,4 grammi di idrossido di sodio e scioglieteli in 10 ml di acqua distillata, anch'essa contenuta in un beker o anche in una provetta, se desiderate. Appena entrambi i sali si sono completamente sciolti nelle relative soluzioni, versate la soluzione contenente l'idrossido di sodio nel beker contenente il nitrato di argento. Dovreste osservare un precipitato scuro di idrossido di argento. Se il precipitato si dovesse sciogliere a sua volta, significa che avete esagerato con l'idrossido di sodio. In tal caso, vi consiglio di aggiungere ancora qualche cristallo di nitrato di argento oppure, ancora meglio, ripetete l'esperienza. Versate a questo punto, nella soluzione torbida che avete ottenuto, poco alla volta una soluzione di ammoniaca (NH_4OH). Quest'ultima

può essere acquistata presso un ferramenta o in farmacia. Non adoperate quelle in commercio presso i negozi di detersivi poiché spesso contengono additivi e profumi che possono influenzare negativamente l'esito dell'esperienza. Se avete la fortuna di disporre di un prodotto chimico puro da laboratorio, dovete adoperare una soluzione di ammoniaca (idrossido di ammonio) 4 o 8 %. Mentre versate l'ammoniaca agitate la soluzione stando sempre attenti ad aggiungere piccole quantità per volta fino a quando il precipitato scuro non si è sciolto di nuovo. A questo punto prendete il beker e ponetelo in un bicchiere più grande contenente acqua calda. Fate ovviamente attenzione a non rovesciarne il contenuto. Potete anche tenerlo fermo con una mano poiché la reazione si sviluppa in un tempo relativamente breve. A questo punto dovete adoperare la soluzione di aldeide formica che vi siete procurati in farmacia. L'aldeide formica o formalina è un disinfettante che viene venduto con concentrazione pari al 40%. Mentre il beker è parzialmente immerso in acqua calda aggiungete in esso poche gocce di questo reattivo ed aspettate qualche minuto. In breve tutta la parete laterale del beker dovrebbe ricoprirsi di un sottile, ma evidente, strato di argento metallico molto riflettente. Mentre questo accade, la soluzione all'interno del beker diventa leggermente marrone. Se non riuscite a procurarvi la formalina potete provare con una soluzione di glucosio ($C_6H_{12}O_6$). La formalina, o la soluzione di glucosio, agisce come riducente, trasformando il complesso di argento ammoniacale ($Ag(NH_3)_2$) in argento metallico che, aiutato dal calore, si depositerà sulla parete del vostro contenitore.

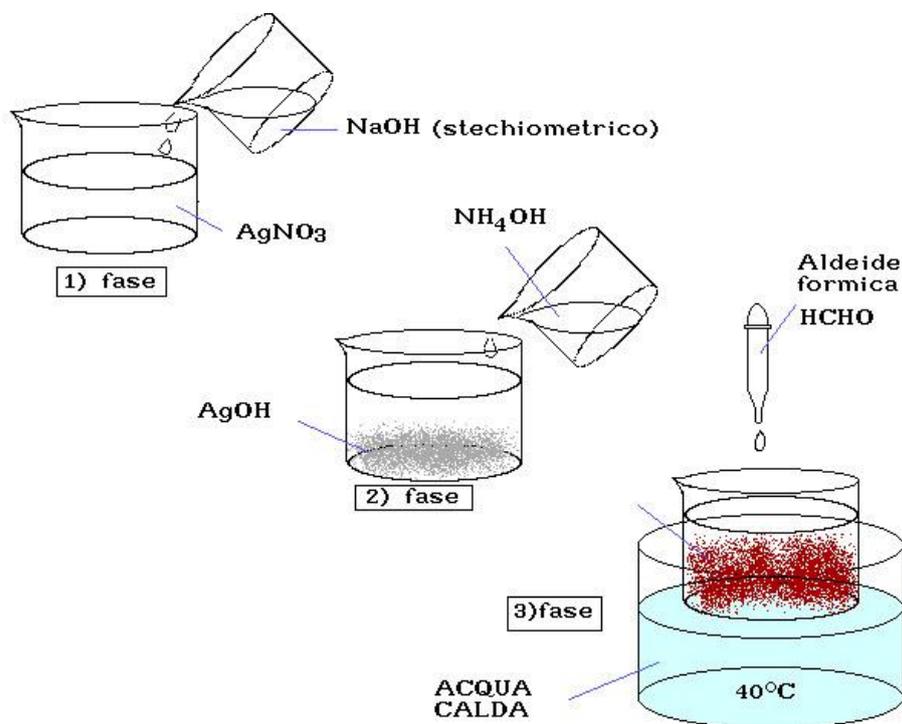


Fig. 16.11 - Schema del procedimento Tollens (realizzazione degli specchi) -

NOTE: Attenzione, per impedire la formazione di AgN_3 (nitruro di argento) altamente esplosivo, dopo lo svolgimento della prova, pulire il beker nel quale si è verificata l'argentatura con una soluzione diluita di acido nitrico (HNO_3). Utilizzare ogni cautela nel maneggiare l'acido nitrico.

APPENDICE:

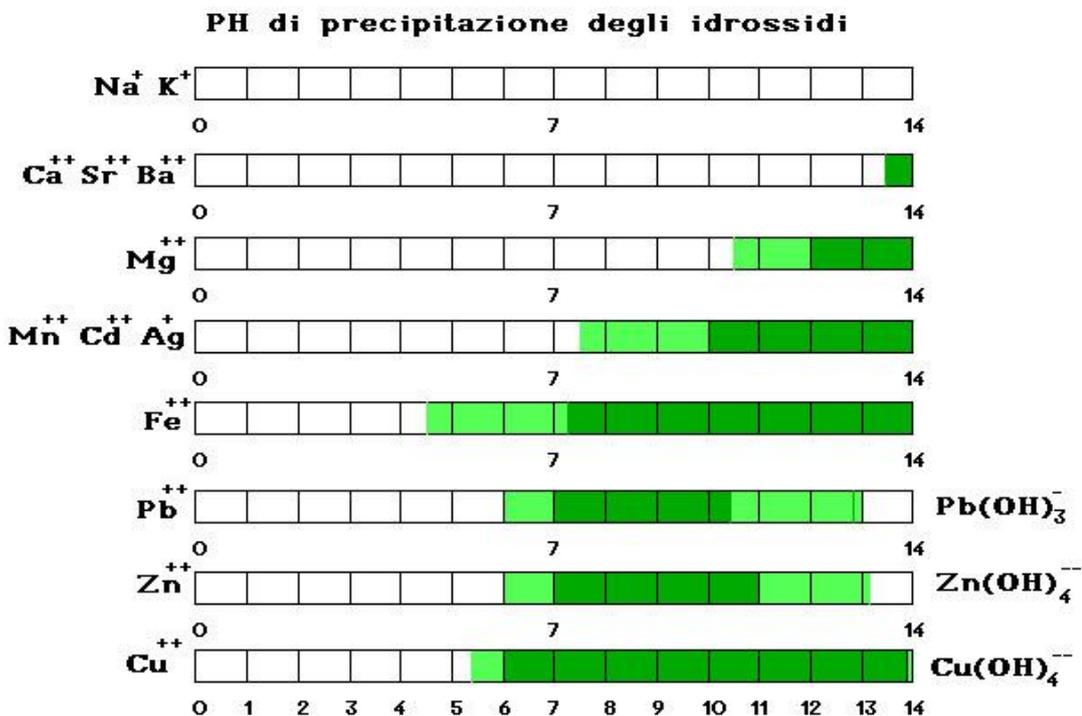


Fig.17.11 - Tabella di precipitazione degli idrossidi -

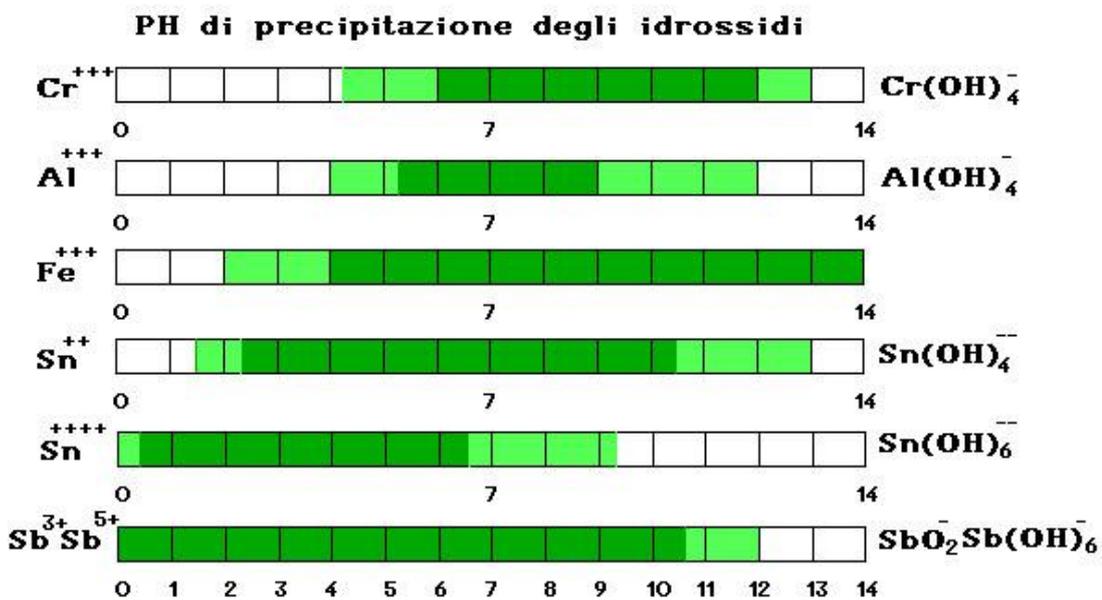


Fig.18.11 - Tabella di precipitazione degli idrossidi -

TABELLA DEI NUMERI QUANTICI

n	l	m	s	Elettroni per Orbitale	Orbitale	Totale Elettroni Per strato
1(K)	0	0	+ 1/2 - 1/2	2	1s	2
2(L)	0	0	+ 1/2 - 1/2	2	2s	8
	1	+1	+ 1/2 - 1/2	6	2p	
	0	0	+ 1/2 - 1/2			
	-1	+1	+ 1/2 - 1/2			
3(M)	0	0	+1/2 - 1/2	2	3s	18
	1	+1	+1/2 -1/2	6	3p	
	0	0	+1/2 -1/2			
	-1	+1	+1/2 -1/2			
	2	+2	+1/2 -1/2	10	3d	
	+1	+1	+1/2 -1/2			
	0	0	+1/2 -1/2			
	-1	+1	+1/2 -1/2			
	-2	+1	+1/2 -1/2			

n	l	m	s	Elettroni per Orbitale	Orbitale	totale elettroni per strato	
4(N)	0	0	+1/2	2	4s	32	
			-1/2				
	1	+1	+1/2	6	4p		
			-1/2				
			0				+1/2
			-1				+1/2
	2	+2	+1/2	10	4d		
			-1/2				
			+1				+1/2
			-1				+1/2
			0				+1/2
			-1				+1/2
	3	+3	+1/2	14	4f		
			-1/2				
			+2				+1/2
			-2				+1/2
+1			+1/2				
-1			+1/2				
0			+1/2				
-1			+1/2				
-2	+3	+1/2	14	4f			
		-1/2					
		+1			+1/2		
		-1			+1/2		
-3	+3	+1/2	14	4f			
		-1/2					
		+2			+1/2		
		-2			+1/2		

**Serie elettrochimica degli elementi e potenziali REDOX
rispetto all'elettrodo a idrogeno (25°C 1N)**

Ox	+	ne⁻		→	Red	E°
Li ⁺	+	e ⁻		→	Li	- 3.045
K ⁺	+	e ⁻		→	K	- 2.925
Ba ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Ba	- 2.9
Ca ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Ca	- 2.87
Na ⁺	+	e ⁻		→	Na	- 2.714
Mg ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Mg	- 2.37
Be ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Be	- 1.85
Al ⁺⁺⁺	+	3e ⁻		→	Al	- 1.66
Ti ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Ti	- 1.63
Mn ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Mn	- 1.18
V ⁺⁺	+	2e ⁻		→	V	- 1.18
Zn ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Zn	- 0.763
Cr ⁺⁺⁺	+	3e ⁻		→	Cr	- 0.74
Fe ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Fe	- 0.44
Cd ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Cd	- 0.403
Co ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Co	- 0.277
Ni ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Ni	- 0.25
Sn ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Sn	- 0.136
Pb ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Pb	- 0.126
2 H ⁺	+	2e ⁻		→	H ₂	0.000
Cu ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Cu	+ 0.337
O ₂	+	4e ⁻	+ 2 H ₂ O	→	4 OH ⁻	+ 0.401
Cu ⁺	+	e ⁻		→	Cu	+ 0.521
I ₂	+	2e ⁻		→	2 I ⁻	+ 0.536
Hg ⁺⁺	+	2e ⁻		→	2 Hg	+ 0.789
Ag ⁺	+	e ⁻		→	Ag	+ 0.799
Rh ⁺⁺⁺	+	3e ⁻		→	Rh	+ 0.8
Pd ⁺⁺	+	2e ⁻		→	Pd	+ 0.987
Br ₂	+	2e ⁻		→	2 Br ⁻	+ 1.065
Cl ₂	+	2e ⁻		→	2 Cl ⁻	+ 1.359
Au ⁺⁺⁺	+	3e ⁻		→	Au	+ 1.50
Au ⁺	+	e ⁻		→	Au	+ 1.68
F ₂	+	2e ⁻		→	2 F ⁻	+ 2.87

Potenziali normali per una serie di reazioni (25°C 1N)

Ox			+	ne ⁻	→	Red			E°
2 SO ₃ ⁻	+	2 H ₂ O	+	2e ⁻	→	S ₂ O ₄ ⁻	+	4 OH ⁻	- 1.12
SO ₄ ⁻	+	H ₂ O	+	2e ⁻	→	SO ₃ ⁻	+	2 OH ⁻	- 0.93
Cr ⁺⁺⁺			+	e ⁻	→	Cr ⁺⁺			- 0.41
2 SO ₄ ⁻	+	4 H ⁺	+	2e ⁻	→	S ₂ O ₆ ⁻	+	2 H ₂ O	- 0.22
CrO ₄ ⁻	+	4 H ₂ O	+	3e ⁻	→	Cr(OH) ₃	+	5 OH ⁻	- 0.13
H ₂ O			+	2e ⁻	→	H ₂	+	2°H ⁻	- 0.83
S ₄ O ₆ ⁻			+	2e ⁻	→	2 S ₂ O ₃ ⁻			+ 0.08
Sn ⁺⁺⁺⁺			+	2e ⁻	→	Sn ⁺⁺			+ 0.154
Cu ⁺⁺			+	e ⁻	→	Cu ⁺			+ 0.153
SO ₄ ⁻	+	4 H ⁺	+	2e ⁻	→	H ₂ SO ₃	+	H ₂ O	+ 0.17
Fe(CN) ₆ ⁻⁻⁻			+	e ⁻	→	Fe(CN) ₆ ⁻⁻⁻⁻			+ 0.36
MnO ₄ ⁻			+	e ⁻	→	MnO ₄ ⁻			+ 0.564
MnO ₄ ⁻	+	2 H ₂ O	+	2e ⁻	→	MnO ₂	+	4 OH ⁻	+ 0.60
O ₂	+	2 H ⁺	+	2e ⁻	→	H ₂ O ₂			+ 0.682
Fe ⁺⁺⁺			+	e ⁻	→	Fe ⁺⁺			+ 0.771
2 Hg ⁺⁺			+	2e ⁻	→	Hg ₂ ⁺⁺			+ 0.920
NO ₃ ⁻	+	4 H ⁺	+	3e ⁻	→	NO	+	2 H ₂ O	+ 0.96
MnO ₂	+	4 H ⁺	+	2e ⁻	→	Mn ⁺⁺	+	2 H ₂ O	+ 1.23
Tl ⁺⁺⁺			+	2e ⁻	→	Tl ⁺			+ 1.25
Cr ₂ O ₇ ⁻	+	14 H ⁺	+	6e ⁻	→	2 Cr ⁺⁺⁺	+	7 H ₂ O	+ 1.33
MnO ₄ ⁻	+	8 H ⁺	+	5e ⁻	→	Mn ⁺⁺	+	4 H ₂ O	+ 1.51
MnO ₄ ⁻	+	4 H ⁺	+	3e ⁻	→	MnO ₂	+	2 H ₂ O	+ 1.695
Co ⁺⁺⁺			+	e ⁻	→	Co ⁺⁺			+ 1.842
2H ₂ O					→	O ₂ + 4H ⁺	+	4e ⁻	+ 1.23
S ₂ O ₈ ⁻			+	2e ⁻	→	2 SO ₄ ⁻			+ 2.01
					→				

Principali reattivi identificativi (Per alcuni è indicata la colorazione del precipitato)		
Catione	Reattivo	Limite di identificazione $\mu\text{g ml}^{-1}$ (ppm)
Alluminio	Morina Alizarina S	4 (p. giallo) 12 (p. rosso)
Ammonio	Cartina al tornasole Reattivo di Nessler	0,2 0,4 (p. giallo)
Argento	K_2CrO_4 Ioduro potassio	40 (p. rosso) 10 (p. giallo)
Calcio/magnesio	Nero Eriocromo	1 (p. rosso)
Ferro	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ α-α dipirilide Acido Solfosalicilico KCNS o-fenantrolina	5 (p. blu) 0,6 (p. rosso) 10 (p. rosso) 30 (p. rosso) 0.05 (p. arancio)
Rame	NH_4OH Neocuproina Sodio Dietildiocarbammato	60 (p. blu) 0.3 (p. arancione) - (p. giallo)
Nichel	Dimetilgliossima	0.3 (p. rosso)
Potassio	Dipicrilammina Sodio tetrafenilborato	60 20 (p. bianco)
Titanio	Acqua ossigenata	40 (p. violetto)
Cromo	Difenilcarbazite	0.02 (p. violetta)
Palladio	Dimetilgliossima	- (p. giallo)
Stagno	Cacotelina	50 (p. violetta)
Ytterbio	Neotorin (arsenazo II)	-
Uranio	Neotorin (arsenazo I)	- (p. blu)
Cadmio	Difenilcarbazite	5 (p. rosso)
Piombo	Ditizone	0.3 (rosso)
Zinco	Difenilcarbazite	- (p. rosso)
Oro	Estratt. Alcolico della radice dell' Assa Foetida	Violetto (a caldo)

PREPARAZIONE DI ALCUNE SOLUZIONI

Soluzione di solfato di ferro:

Sciogliere 0,2 g di solfato di ferro anidro (FeSO_4), pari ad una punta di cucchiaino da caffè, in 25 ml di acqua distillata. Non è necessaria la precisione chimica visto lo scopo della esperienza. Se si dispone di solfato di ferro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ occorre raddoppiare il quantitativo. Anche per i solfati relativi agli altri tipi di sali si può adottare la stessa quantità approssimata.

Soluzione di Carbonato di Sodio:

la soluzione di carbonato di sodio, che deve essere adoperata per verificare le esperienze di questo modulo, può essere una soluzione al 4% p/p. Per ottenerla è sufficiente pesare 40 g di carbonato di sodio (Na_2CO_3) anidro in un litro di acqua distillata. Quella in vendita per i ferri da stiro può andare bene. La soluzione di carbonato di sodio al 4% è, da un punto di vista chimico, una soluzione da 0,37M.

Soluzione di idrossido di sodio: Anche in questo caso è possibile realizzare una soluzione di concentrazione approssimata. Basta prendere un cucchiaino di caffè colmo di scaglie di idrossido di sodio e scioglierlo in 100 ml di acqua distillata.

ALCUNI ESEMPI DI CALCOLI STECHIOMETRICI UTILI NELLA PRATICA DI LABORATORIO CHIMICO

Quale molalità ha una soluzione di CaCl_2 (p.m. =110,99) preparata sciogliendo 8,4 g di sale anidro in 300 ml di acqua ?

Se consideriamo la massa di 300 ml di acqua pari a 300 grammi possiamo scrivere:

$$m = \frac{8,4 \cdot 1000}{110,99 \cdot 300} = 0,252 \cdot \text{moli} / \text{kg}$$

Calcolare la molarità di una soluzione di H_2SO_4 (acido solforico) (p.m.=98) al 70,7 % p/v ?

$$M = \frac{707 \cdot (\text{g} / \text{l})}{98 \cdot (\text{g} / \text{mole})} = 7,2 \cdot \text{moli} / \text{litro}$$

Calcolare quanti grammi di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Solfato di alluminio) (p.m.=342,12) sono necessari per preparare un litro di soluzione del sale a 0,5M. Determinare inoltre la molarità rispetto all'alluminio (catione Al^{+++}) e rispetto al radicale solfato (anione SO_4^-).

Quantità in peso del sale = $0,5 \times 342,12 = 171,06$ g/litro

La dissociazione ionica in acqua produce 2 moli di Al^{+++} e 3 moli di SO_4^-

$0,5 \times 2 = 1\text{M}$ rispetto allo ione Al^{+++}

$0,5 \times 3 = 1,5\text{ M}$ rispetto allo ione SO_4^-

Quale volume di ammoniaca 30% p/p (ps=0,892 g/ml) bisogna diluire a 2 litri per ottenere una soluzione di ammoniaca 3M ?

Considerando che il peso molecolare dell'ammoniaca (NH_3) è pari a 17 possiamo adoperare la formula generale:

$$\frac{\% p / p \cdot Ps}{100} \cdot V_1 = M_2 \cdot pm \cdot V_2$$

Nel nostro caso diventa:

$$\frac{30 \cdot 0,892}{100} \cdot V_x = 3 \cdot 17 \cdot 2$$

Per cui V_x sarà uguale a 381,6 ml

Lo stesso risultato lo possiamo ottenere anche in un modo diverso.

Supponiamo di possedere una soluzione di LiOD (deuterossido di litio) al 9% p/p in acqua pesante (D_2O). Volendo ottenere una soluzione 1M di LiOD in 30 cc di acqua pesante quanti ml di soluzione LiOD dovremo prelevare da quella soluzione per diluire la stessa in 30 cc ?

Cominciamo a stabilire che una soluzione LiOD 9% p/p significa, che abbiamo 9 grammi di LiOD sciolti in 100 cc di acqua.

Il peso molecolare di LiOD è pari a 24,93.

1M = 24,93 grammi di LiOD in 1000 cc di acqua

Quindi :

$$24,93 : 1000 = x : 30$$

da cui $x = 30 \times 24,93 / 1000 = 0,747$ g LiOD

Sarebbero necessari 0,747 grammi di LiOD per avere una soluzione 1M in 30 cc. Ma noi abbiamo una soluzione da 9% p/p, quindi :

$$9g : 100cc = 0,747 : x$$

di cui $x = 8,3$ cc

Calcolare quanti grammi di acido solforico sono contenuti in 1,3 kg di soluzione al 60% p/p.

$$60/100 \times 1300 = 780 \text{ grammi di acido solforico}$$

Quale volume di soluzione di acido solforico H_2SO_4 al 98% p/p ($\rho = 1,84$ g/ml) bisogna diluire a 1litro per ottenere una soluzione di acido solforico al 40% p/p di peso specifico 1,3 g/ml ?

$$\frac{98 \cdot 1,84}{100} \cdot V_x = \frac{40 \cdot 1,3}{100} \cdot 1000$$

Di cui $V_x = 288,37$ ml

NOTE : Per dare chiarimento e approfondimento al docente più esperto a seguito di quanto dicevamo nel laboratorio N.5 sull'ipoclorito di sodio.

La prima presenza storica di prodotti a base di ipoclorito per il candeggiamento risale al 1785 dal francese Berthollet. Il famoso "Liquore di Javel" ancora oggi conosciuto come "**Eau de Javel**". Più tardi, molto dopo la scoperta della corrente elettrica, l'ipoclorito di sodio veniva preparato utilizzando il sale (NaCl) estratto da alghe (varrecchie) che con un procedimento di elettrizzazione simile a quello mostrato nel laboratorio n.5 produceva ipoclorito (varechina). Il sale dissociato all'interno della soluzione produce ioni cloro e ioni sodio ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). L'acqua a sua volta si dissocia in ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$). Le reazioni all'anodo sono le seguenti:



L'acido ipocloroso formato e la presenza di sodio ci consente di comprendere che dopo un tempo di elettrizzazione sufficiente otterremo una soluzione di ipoclorito di sodio che può arrivare anche al 10% di concentrazione.

ALLEGATO

Che cosa è la chimica ?

La chimica in sintesi è la scienza che studia le proprietà, la preparazione, la composizione e le reazioni di trasformazioni relative alle sostanze e agli elementi. Il termine chimica deriva dall'arabo **al-kimya**. La notazione "kimya" potrebbe significare "**chumeia**", che significa arte di trattare leghe metalliche, oppure potrebbe a sua volta discendere dal termine "**chem**", dal nome con cui gli egiziani chiamavano la loro terra scura, per cui la parola kimya assumerebbe il significato di "arte della terra di Egitto". Altri autori ritengono che il termine possa derivare dalla parola greca "**Keimeia**" che significa "succo-umore" o "**Kiuma**" che significa ciò che scorre che cola che fluisce.

Non è possibile, in queste poche pagine, sperare di essere esaustivi su un argomento così affascinante e così antico come la chimica. Ho ritenuto quindi opportuno illustrare in questa sede solo alcuni argomenti fondamentali che possono essere utili all'insegnante come integrazione e approfondimento delle tematiche affrontate in sede sperimentale.

Basi del legame chimico

Tutti i corpi presenti attorno a noi hanno una struttura, più o meno complessa, alla cui origine ci sono gli atomi. Questi mattoni fondamentali sono dotati a loro volta di caratteristiche peculiari che li contraddistinguono. Basta pensare alle infinite sostanze chimiche che conosciamo, i vari materiali, le leghe metalliche, le rocce, i gas, le sostanze liquide fino ad arrivare alle strutture biologiche dotate della capacità di riprodursi. Questa moltitudine di forme e di sfumature presenti nell'universo è nata grazie alla reattività degli atomi. Tutti gli atomi hanno una naturale tendenza a legarsi fra di loro. Essi infatti, non riescono a restare isolati e, alla prima occasione, forze che provengono dall'interno dei loro involucri, per certi versi ancora misteriose, li costringono ad avvicinarsi uniti in un abbraccio di vita. Come voi sapete sono sufficienti 92 atomi diversi per generare tutto quello che ci circonda. Ma la cosa meravigliosa è pensare che, per formare i nostri corpi, bastano appena una dozzina di atomi, fra quelli presenti in natura. Già da tempo gli astrofisici si sono accorti che, gli elementi presenti sulla Terra, sono gli stessi che si trovano nell'intero universo. Tramite misure di spettrometria nel campo degli infrarossi e delle microonde, abbiamo scoperto che nello spazio interstellare, ci sono molte delle sostanze che sono presenti anche qui sulla Terra. Nello spazio interstellare della nostra galassia, sono state trovate perfino molecole di formaldeide, ammoniaca, cianuro di metile, alcole etilico, ecc. Mentre, nelle nubi di polvere della nebulosa di Orione, sono state trovate miliardi di tonnellate di acqua. Tutto questo ci consente di affermare che le leggi che oggi conosciamo della fisica e della chimica, sono valide anche nello spazio esterno quindi, le regole che vigono per il legame chimico delle sostanze presenti qui sulla Terra, debbono

necessariamente essere trattate con la consapevolezza di una loro palese universalità.

Torniamo un attimino qui con i piedi per terra (o con i piedi su Marte, come direbbe un extraterrestre del pianeta rosso) e affrontiamo, anche se non approfonditamente, questo argomento che riveste una certa importanza per la comprensione di alcune leggi chimiche ed alcune esperienze che abbiamo incontrato in questo modulo.

Gli atomi degli elementi chimici esistenti in natura possono produrre un numero pressoché infinito di sostanze diverse grazie alla loro capacità di aggregarsi in gruppi più o meno numerosi di costituenti. Questa tendenza, definita affinità elettrochimica, genera quello che i chimici chiamano "**legame chimico**". Senza addentrarci nelle complesse argomentazioni che riguardano questo problema (vedi anche l'allegato al modulo "Materia (concetti base)"), possiamo definire il legame come la tendenza di un elemento chimico a produrre combinazioni che gli consentono di arrivare ad uno stato a più bassa energia. La forza responsabile di questa coesione è di natura elettrica. Sono appunto le disposizioni degli elettroni periferici, diverse per ogni tipo di atomo, a determinare campi elettrici con configurazioni peculiari in grado di attrarre altri atomi dotati a loro volta di campi elettrici con proprie configurazioni. Questa attrazione consente agli atomi in gioco di ottenere, dalla loro unione, una configurazione che, globalmente, riduce l'energia posseduta da entrambi. L'interazione fra questi campi elettrici, prodotti dalle configurazioni elettroniche dei vari atomi, va sotto il nome di teoria delle **dispersioni di carica** positiva (termine adoperato dall'autore). In poche parole in periferia dell'atomo, esiste in una certa misura una tendenza da parte di quest'ultimo ad attrarre altri elettroni per raggiungere uno stato di energia più basso. In questo caso l'atomo preposto può servirsi degli elettroni di un altro elemento, condividendoli con esso in modo che entrambe le specie chimiche potranno utilizzare gli elettroni che hanno messo in comune.

La **dispersione di carica** positiva, emessa dall'atomo, è solo un modo di descrivere le interazioni elettrostatiche che si verificano fra atomi. Essa nulla toglie alla famosa regola dell'ottetto, empirica, sorpassata, ma efficace per la comprensione del legame covalente. In questo modo abbiamo semplicemente rinforzato il concetto che, il legame chimico è qualcosa che riguarda le vicissitudini del campo di forze elettrico che attornia gli atomi della materia fisica che conosciamo. E fin qui non abbiamo detto niente di nuovo. Aver sottolineato questo punto e aver chiamato **dispersione di carica** elettrica, la configurazione di campo elettrico che fuoriesce dal nucleo di un atomo, ci serve per rinforzare dei concetti che abbiamo avuto modo di trattare già in alcuni moduli precedenti e ci permette di spianare la strada alla comprensione di concetti più complessi che, per motivi di spazio esulano da questo testo ma che verranno presto trattati in testi successivi.

Abbiamo parlato ampiamente dell'atomo nell'allegato relativo al modulo "Materia (concetti base)" ma, la sua trattazione quantomeccanica non è ancora completa. Per comprendere certe fenomenologie riguardo al legame chimico, dobbiamo parlare della struttura quantomeccanica dell'atomo e definire tutti gli altri numeri quantici. Introduciamo adesso questi nuovi termini.

Abbiamo già definito precedentemente, nel modulo "Materia (concetti base)", il numero quantico "**n**". Questo numero quantizza lo stato energetico degli elettroni sugli orbitali. Al numero "**n**" associamo infatti i numeri interi che

vanno da 1 a infinito. (normalmente, per gli atomi esistenti in natura, il numero quantico "n" non supera il valore 8).

A questo punto dobbiamo introdurre un altro numero quantico definito "l". Questo numero è funzione della forma dell'orbita; esso ci indica che gli elettroni, pur trovandosi quasi allo stesso livello, percorrono traiettorie di forma diversa. Il numero "l" è anche chiamato "**numero quantico angolare**" e, in base alla teoria degli orbitali, esso risulta suddiviso in 4 livelli quantici, **s**, **p**, **d**, e **f**. (appunto le traiettorie diverse che dicevamo). Per "l" abbiamo i valori : 0,1,2,3, ...n - 1).

Dall'esame di alcuni dati sperimentali, si aggiungono al quadro altri due numeri quantici. Il primo indicato con "m", chiamato "**numero quantico magnetico**" è funzione del campo magnetico generato dall'elettrone nel suo movimento intorno al nucleo. Per "m" abbiamo invece i valori l, l -1, l -2, l -3, ..0, - (l -1), - l. Dove il termine "l" rappresenta il numero quantico precedente.

Il secondo definito "**m_s**" oppure in certi casi solo "**s**", (in alcuni testi è riportato come "n_s") è chiamato "**numero quantico di spin**" ed è funzione del campo magnetico generato dallo stesso elettrone. Per quest'ultimo numero quantico, un' idea potrebbe essere quella di immaginare l'elettrone che emette un campo magnetico grazie al moto rotazionale su se stesso, un po' come una trottola. Quest'ultimo numero quantico, protagonista indiscusso di tutte le vicissitudini elettromagnetiche del nostro elettrone, assume, in base al modello odierno, due valori caratteristici, + 1/2 e -1/2 unità h/2π (il termine h è rappresentato dalla costante di Planck pari a 6,626 10⁻³⁴ j s). In pratica, questi due valori caratteristici, devono essere considerati alla stregua di una energia rotazionale del nostro elettrone. Infatti "joule per secondo" ha la dimensione di una energia diviso la frequenza. Se calcoliamo esattamente il termine quantistico " h/2π " otteniamo: ± 0.525 10⁻³⁴ j s. Eventualmente vogliate approfondire ulteriormente il concetto dello spin, vi esorto a leggere quanto contenuto nell'allegato al modulo "L'elettromagnetismo".

La trattazione della configurazione atomica esaminata fino a questo punto, non è ancora perfettamente completa, visto che manca ancora un ultimo ingrediente: il principio di esclusione di Pauli. Quest'ultima nozione ci consente di avere un quadro grosso modo completo sull'elegante teoria dell'atomo moderno. Il principio di esclusione di Pauli è quanto di meglio la mente dell'uomo avesse potuto elaborare negli anni della grande guerra di opinioni, che si sviluppò sull'atomo all'inizio del 1900. Il principio, espresso nella sua forma più semplice, racchiude un aspetto quantistico di estrema importanza. Esso afferma che: "**In un determinato atomo, non più di un elettrone può avere una determinata serie di numeri quantici.**" Oppure, che risulta la stessa cosa: "**In uno stesso atomo, due elettroni non possono avere tutti i numeri quantici uguali**".

In effetti, i numeri quantici esprimono una funzione d'onda; se due elettroni hanno, in una certa regione di spazio, gli stessi numeri quantici, le loro funzioni d'onda sarebbero sovrapposte e questo richiederebbe un'energia molto elevata visto che le cariche elettriche sono uguali e si respingerebbero. La natura tende, come abbiamo visto, a equilibrarsi utilizzando il minimo dell'energia disponibile. Sarebbe impensabile pensare di introdurre in uno stesso scomparto di una scatola di cioccolatini due cioccolatini uguali.

Facciamo un esempio. L'atomo di elio possiede solo due elettroni, questi ultimi completano l'orbitale sferico 1s caratteristico dell'atomo di questo gas

inerte. Se volessimo assegnare a questi due elettroni i rispettivi numeri quantici, eseguiremo questo tipo di assegnazione: il livello “ n ” è lo stesso per tutti e due gli elettroni, infatti, il livello di energia è uguale, il numero “ l ” (in questo caso pari a zero) è identico per tutti e due gli elettroni, infatti, l’orbitale è sferico, e chiaramente sarà simile anche il numero “ m ”, infatti, tutti e due gli elettroni descrivono una traiettoria circolare. Quello che rimane è il numero quantico magnetico di spin. Quindi, uno dei due elettroni potrà possedere uno spin pari a $1/2$, l’altro elettrone sarà di conseguenza fornito di uno spin opposto pari a $-1/2$. In questo modo la configurazione si è uniformata al principio di Pauli.

Questo è proprio quello che succede, difatti, se il significato fisico del numero quantico di spin lo immaginiamo come una sorta di rotazione dell’elettrone su se stesso, possiamo pensare che, nel caso dei due elettroni dell’atomo di elio, un elettrone ruota in un senso e l’altro invece ruota nel senso opposto.

La rotazione dell’elettrone su se stesso, cioè il momento di spin, è paragonabile alla formazione di un piccolo magnete. La polarità di questo magnete sarà definita dal senso di rivoluzione dell’elettrone. In questo modo osservando, l’elettrone da una direzione opportuna, vedremo per esempio il nord magnetico, mentre, osservandolo dalla direzione opposta, ne vedremo il sud. Supponiamo a questo punto di possedere due magnetini. Non è difficile allora immaginare che se poniamo uno dei due magneti in una data direzione, l’altro magnete, posto nelle immediate vicinanze si disporrà, in modo perfettamente opposto. L’altro magnetino, infatti, in modo del tutto naturale, come ben sa chi ha sperimentato o maneggiato calamite, modificherà la sua posizione assumendo una posizione esattamente contraria. Questo fatto, ci porta a pensare che, in un certo senso, la regola di Pauli ha un grado di riscontro anche a livello macroscopico. Non fate quella strana smorfia sul viso, mi rendo perfettamente conto che a volte questo genere di accostamenti possono risultare abbastanza inconsueti, ma sto soltanto cercando di farvi pensare. D'altronde il fine di tutto questo è stimolare il vostro ragionamento. L’elettrone nell’atomo esegue più o meno esattamente la stessa cosa del vostro piccolo magnete. Le leggi della natura sono sempre molto simili.

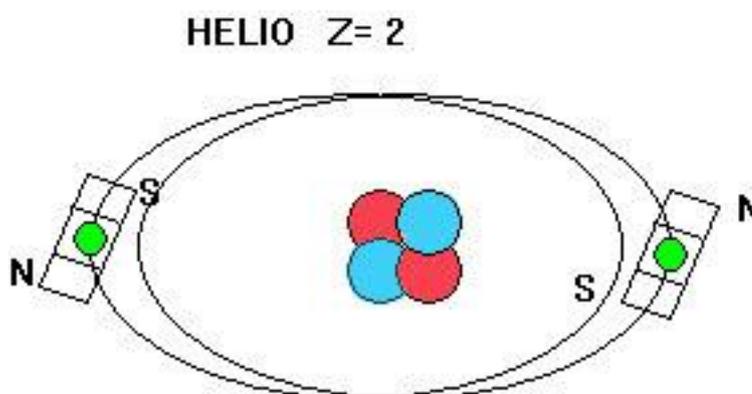


Fig 19.11 - Principio di Pauli spiegato con le calamite -

La figura n. 19.11 illustra appunto la disposizione dei due elettroni orbitanti sul livello $n=1$ di un atomo di elio. In essa noterete certamente che al posto dei due elettroni è stato sovrapposto un magnete proprio per immaginare correttamente il modello che stiamo proponendo. Provate infatti a pensare alla possibilità di avere un sistema orbitante macroscopico costituito da due

magnetini molto potenti, così come è presentato in figura. Certamente uno dei due magnetini si ribalterà in modo da assumere un campo magnetico perfettamente opposto al campo assunto dall'altro magnetino.

Una volta capita la regola di Pauli, vi invito a consultare la tabella mostrata nell'appendice di modulo relativa ai numeri quantici dell'atomo che elenca la posizione di tutti i numeri quantici studiati. La tabella ci mostra l'ordinamento elettronico fino al livello 4. In essa noterete che il numero quantico "n" è stato posto equivalente alla posizione degli strati che normalmente indicano l'ordinamento dei sub-livelli. La colonna riportata sulla sinistra, indicante il numero totale degli elettroni, si riferisce alla quantità per strato di appartenenza, così come abbiamo visto nell'allegato del modulo "Materia (concetti base)"

Queste ulteriori precisazioni sul modello di atomo quantomeccanico ci forniscono la possibilità di capire come funzionano le leggi che regolano le attrazioni fra gli atomi e i meccanismi relativi alla produzione di un legame chimico. Queste leggi sono per certi versi molto simili alle leggi che regolano l'attrazione fra due magneti. Esse infatti condividono gli stessi principi elettromagnetici di base e si differenziano solo nei dettagli riguardanti la maniera in cui queste interazioni elettromagnetiche si manifestano.

Per dare un quadro perfetto di ciò che è il legame chimico, voglio raccontarvi un aneddoto: dovete sapere che un giorno un mio amico sociologo, nello studiare un gruppo di scolaretti alla prima esperienza di scuola elementare mi disse che già dal primo giorno di scuola, i bambini erano in costante contatto per cercare affinità caratteriali fra di loro. Dopo qualche giorno molti avevano già stretto diverse amicizie. Analizzando ancora il loro comportamento dopo qualche settimana, si osservavano sovente rotazioni fra alcuni di loro che passavano da vecchie a nuove amicizie. In molti casi, le nuove simpatie non tardano a verificarsi nuovamente e la ricerca istintiva del coetaneo più affiatato produceva ulteriori rotazioni nei gruppi che si formavano. In analogia ai bambini, anche gli atomi formano legami alla stessa maniera. Quelli dotati di valenza elevata possono rassomigliare ai bambini più socievoli, quelli invece molto introversi possono essere paragonati ai gas inerti. In effetti, ogni atomo in natura è in costante ricerca di altri atomi, ad esso in qualche modo affini per certe caratteristiche che riguardano la configurazione elettronica esterna.

La capacità di un atomo di selezionare la sua amicizia, se così mi posso esprimere per continuare l'esempio trattato, si può verificare più volte durante la sua vita, allo stesso modo in cui i bambini cambiano spesso il loro compagno di giochi. Questa possibilità produce quelle indispensabili reazioni chimiche nel mondo degli atomi che hanno permesso alle sostanze di formarsi, ai mondi di crearsi e alla vita di esistere così come è ora.

Qual è la vera ragione, la vera essenza che consente ad un atomo di legarsi con un altro atomo? Come già spiegato precedentemente la causa principale è una attrazione di tipo elettrica. In poche parole, essa è dovuta al campo elettrico positivo nucleare il quale, quando non sufficientemente coperto dalla geometria spaziale del campo elettronico esterno, genera nei confronti di altri atomi vicini forze di attrazione dirette verso gli elettroni di quest'ultimi alla ricerca di una condizione conveniente di minima energia. Se il lettore riflette, il motivo per cui sussiste il legame chimico è infondo semplicemente questo.

Nelle pagine precedenti si è visto come il ruolo degli orbitali è stato più volte considerato importante per definire le caratteristiche di un dato elemento.

Diciamo subito che la posizione degli elettroni assunta negli orbitali atomici è fondamentale nel definire, nei confronti del nucleo, la geometria del campo elettromagnetico mediante il quale l'atomo interagirà con gli altri atomi, in quanto è proprio la disposizione di questi orbitali a determinare una certa schermatura della carica positiva. In un linguaggio fisico più corretto potremo dire che una certa configurazione elettronica è ciò che determina le proprietà del campo elettromagnetico e la conseguente tendenza ad avere un certo tipo di legame .

Facciamo subito un esempio supponendo di avere dell'idrogeno atomico e analizzando quello che succede se poniamo due atomi di questo elemento ad una certa vicinanza l'uno all'altro. In primo luogo ricordiamoci che l'idrogeno possiede un elettrone soltanto, posizionato al livello K in un orbitale sferico tipo s. Sappiamo che l'orbitale s può contenere al massimo 2 elettroni: un atomo che presenta l'orbitale s occupato da due elettroni è l'elio. Tale configurazione, essendo costituita da un orbitale perfettamente riempito, è una configurazione che ha di per sé un livello energetico così basso che l'interazione di questa con quella di un qualsiasi altro atomo non riesce ad abbassare ulteriormente questo livello energetico: la conseguenza di tutto ciò è che l'elio è un elemento estremamente stabile che non forma legami atomici con nessun'altra specie chimica. Per tale ragione esso è definito un gas inerte o gas nobile. Dal canto suo l'idrogeno ha un nucleo fornito di un solo protone e di conseguenza, due elettroni nell'orbitale non costituirebbero una condizione di effettiva stabilità a causa dell'ovvio squilibrio elettrico. Per questa ragione la presenza di due elettroni nell'orbitale s, anche se risulta essere una configurazione di minima energia, in un singolo atomo di idrogeno che è dotato di un solo protone nel nucleo è una configurazione impossibile (a volte, anche se molto raramente ciò si verifica). Quello che però può accadere è che l'altro atomo di idrogeno, trovandosi nelle medesime condizioni, desidererà anch'esso avere una configurazione elettronica stabile di minima energia ma, ugualmente all'altro atomo, si troverà nella condizione di non poterla raggiungere per non incorrere in uno squilibrio elettrico. La soluzione che si verifica in questo caso è che i due atomi deformano ognuno il proprio orbitale fondendoli insieme in modo che entrambi possano condividere tutti e due gli elettroni nel livello K assumendo la configurazione di minima energia dell'elio senza incorrere in squilibri di tipo elettrico. Questo "mettere in comune" gli elettroni è ciò che chiamiamo legame in quanto i due atomi devono tenersi in stretto contatto per mantenere questa configurazione vantaggiosa.

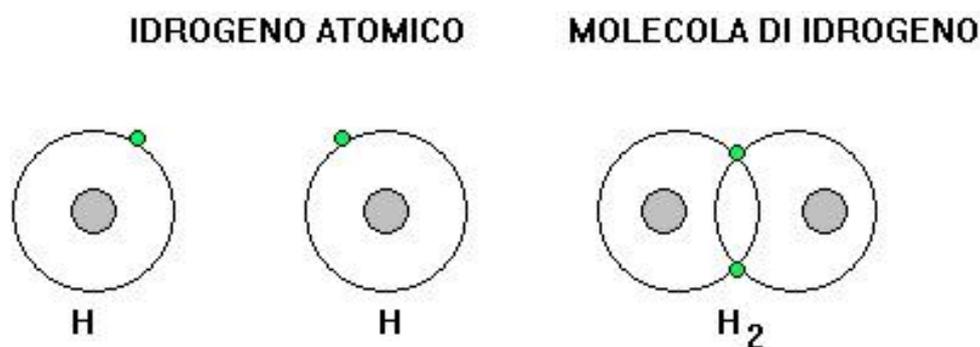


Fig 20.11 - Formazione di una molecola di Idrogeno -

La figura n. 20.11 mostra appunto la formazione della molecola di idrogeno che, per questa ragione, viene chiamato idrogeno biatomico. L'orbitale formatosi nella molecola, assume il nome di orbitale molecolare. Gli elettroni facenti parte dell'orbitale molecolare assumono, per quello che abbiamo detto a proposito del principio di esclusione, una direzione di spin perfettamente opposta esattamente come nel caso di un atomo di elio isolato. La figura n. 21.11 vuole mostrare questa situazione rappresentando gli elettroni come dei piccoli magneti dando un certo risalto al tipo di interazione esistente fra essi. Le linee in tratteggio specificano il nucleo di origine a cui apparteneva ogni elettrone prima della "messa in comune".

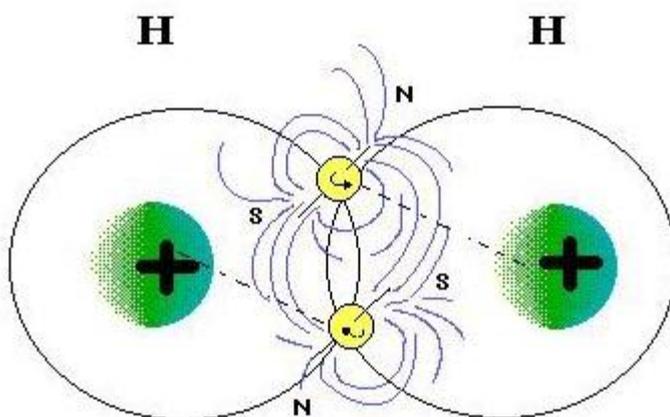


Fig. 21.11 - Idrogeno biatomico in versione modello classico -

Utilizzando, come esempio, altri orbitali al posto dell'orbitale sferico tipo s, possiamo verificare le stesse regole più o meno viste in questo caso. È naturale che si dovrà tenere sempre conto del numero massimo di elettroni che possono esistere su quel dato orbitale. Verso la fine dell'allegato del modulo "Materia (concetti base)" facevamo infatti, notare il caso del legame scaturito fra l'orbitale "s" dell'idrogeno e dell'orbitale "p" posseduto dall'ossigeno. Le cose si complicano moltissimo quando entrano in gioco gli orbitali tipo d. In quel caso vari fenomeni, comunque legati a caratteristiche strutturali dell'atomo e della sua configurazione elettronica, possono generare più di una situazione stabile.

I chimici spesso indicano con un numeretto l'attitudine di un atomo a legarsi con altri atomi. Questo numeretto lo chiamano "**valenza dell'atomo**". In riferimento all'atomo di idrogeno a cui attribuiamo una valenza uguale a 1, possiamo avere, per le altre specie atomiche, valenze crescenti pari a 2, 3, 4, 5, ecc. normalmente fino ad un massimo di 7. Questo fatto dipende appunto dalla caratteristica insita nel legame stesso di mettere in comune elettroni con la specie atomica che fa parte della molecola. L'atomo di idrogeno può mettere in comune solo un elettrone, quindi può essere considerato con valenza unitaria. L'atomo di boro può invece utilizzare i suoi 3 elettroni esterni e quindi può essere considerato con una valenza pari a 3. Fin qui tutto bene, ma questo non ci deve far pensare, che contando gli elettroni esterni di un atomo, ne possiamo stabilire la valenza, in quanto non sempre è così. Infatti, se contiamo gli elettroni sulle orbite più esterne dell'atomo di neon, ne troviamo otto. Ma questo non significa assolutamente che la valenza dell'atomo di neon è uguale a otto. Anzi, per un chimico, un'affermazione di questo genere sarebbe assolutamente

errata, in quanto, come vedremo l'atomo di neon ha addirittura valenza zero. La tecnica per stabilire con assoluta esattezza la valenza degli atomi è legata alla conoscenza specifica degli orbitali molecolari, che dipendono da tutte e due le specie chimiche interessate al legame.

A questo punto del nostro discorso, si è compreso che la valenza di una determinata specie atomica può essere stabilita solo conoscendo molto bene la configurazione elettronica degli orbitali molecolari. Qualche volta rivolgendomi agli studenti, sono solito dire che per stabilire la valenza di un atomo è anche necessaria una certa esperienza in merito alla chimica di laboratorio. Infatti, per chi frequenta un laboratorio chimico, certe continue operazioni e, soprattutto, i calcoli stechiometrici con le sostanze in uso, portano a poco a poco ad acquisire una certa familiarità nella conoscenza del comportamento di un determinato elemento. Un chimico esperto quindi, senza troppo entrare nel dettaglio con orbitali e configurazioni elettroniche, è in grado di prevedere e di conoscere sempre come si comporterà quel determinato elemento a seguito delle condizioni in cui si trovi a reagire e quindi, a prevederne la valenza.

Per completare il nostro discorso generale sul legame vorrei riproporre il caso del carbonio che, come sappiamo, realizza prevalentemente legami tetraivalenti. Se ne analizziamo la configurazione esterna vediamo che, i suoi 6 elettroni esterni si dispongono nel seguente modo. Due elettroni prenderanno possesso dell'orbitale 1s, altri due occuperanno l'orbitale 2s, i rimanenti 2 elettroni si sistemeranno uno ciascuno nei due orbitali degeneri di tipo 2p (come abbiamo già visto in precedenza).

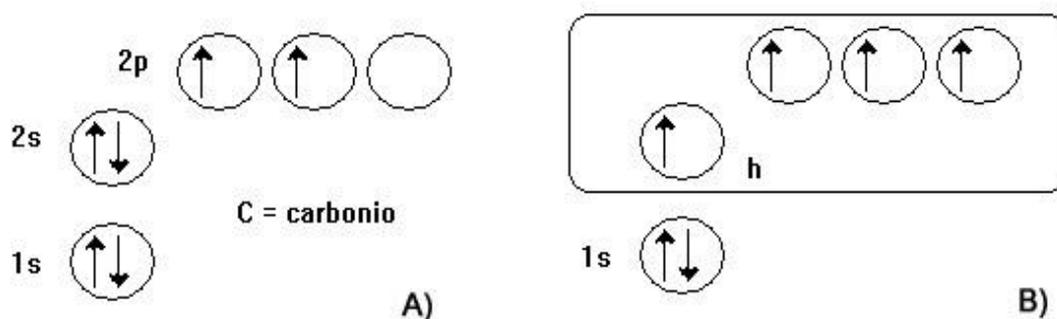


Fig 25.11 - Ibridazione del carbonio -

Questa disposizione infatti è subordinata dalla regola di Hund che, in questo caso, può essere tranquillamente enunciata avendo studiato il numero quantico di spin m_s . La regola in questione dice: in presenza di più elettroni in un insieme di orbitali degeneri, questi si disporranno in maniera tale da occupare il maggior numero possibile di orbitali con lo stesso valore di m_s .

Questa è la ragione per la quale gli elettroni del carbonio si dispongono nel modo indicato dalla figura n. 25.11. Ebbene, come abbiamo già avuto l'occasione di dire in precedenza, in certe condizioni il carbonio ibridizza i suoi orbitali esterni, permettendo una configurazione elettronica esterna tale da permettere all'atomo di produrre una valenza pari a 4. Questo tipo di configurazione consente agli orbitali di legame di assumere nello spazio una forma geometrica di tipo tetraedrica dovuta proprio ai suoi orbitali degeneri.

La figura 25.11 b, illustra questo processo di ibridizzazione a carico dell'atomo di carbonio. La figura 25.11.1 mostra invece la struttura tetraedrica degli orbitali atomici a seguito di questo processo di ibridizzazione.

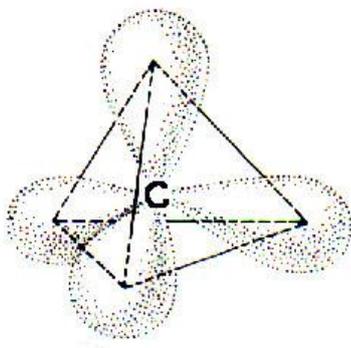


Fig. 25.11.1 - Carbonio sp^3 -

Quanti tipi di legami chimici conosciamo ?

Normalmente i chimici tendono a specificare diversi tipi di legami che si possono formare fra atomi e molecole. Questo fatto può sembrare necessario per caratterizzare certi comportamenti che si vengono a instaurare nell'atomo e quindi catalogare diversamente il legame stesso. Tuttavia è bene chiarire subito che il meccanismo di azione di un legame è sempre stabilito attraverso regole che prevedono la messa in comune di un certo numero di elettroni. Se in funzione di questa condivisione abbiamo, per esempio, uno spostamento effettivo di un certo numero di elettroni da un atomo all'altro, allora questo legame viene indicato con il nome di **"legame ionico"**. Se invece si verifica una messa in comune di elettroni fra due specie atomiche concorrenti, allora possiamo chiamarlo **"legame covalente"**. Se l'orbitale molecolare si estende ad un gruppo molto elevato di atomi, interessando per particolari ragioni l'intera struttura cristallina dell'oggetto materiale, in modo tale che gli elettroni possono muoversi all'interno di questo grande orbitale, allora stiamo di fronte ad un **"legame metallico"**. I chimici infine conoscono altri legami come quello **dipolo-dipolo** (o di Van der Waals), oltre al legame a **ponte di idrogeno** e altri dotati di minore importanza, i cui principi base si collegano essenzialmente a questi che abbiamo appena menzionati.

Legame covalente

Il legame covalente è quello considerato più importante per l'aspetto generale da cui dipende la sua modalità di azione. Gli esempi trattati a inizio capitolo o precedentemente nell'allegato al modulo "Materia (concetti base)", si riferiscono appunto a questo legame. Abbiamo visto che, per questo tipo di coesione fra atomi, esiste una condivisione di elettroni messi in comune sull'orbitale molecolare opportuno. Per ribadire quanto già detto nelle precedenti sedi, potremo dire che ciascun nucleone attira con la sua carica

positiva l'elettrone di proprietà dell'altro atomo e questo determina quindi una certa coesione del sistema. Non effettuerò in questa sede una trattazione quantomeccanica sul legame covalente (che tra l'altro è davvero complicatissima), ma voglio esaminare con voi soltanto i concetti più importanti.

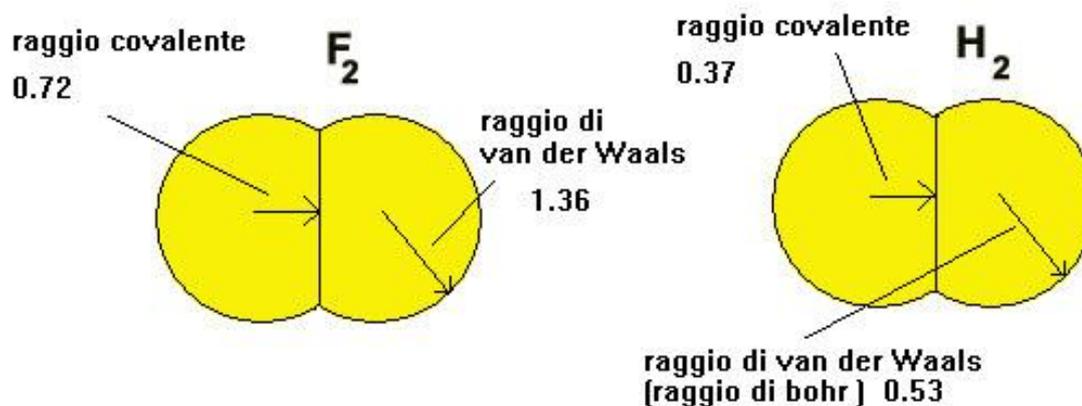


Fig. 26.11 - Molecole biatomiche (Le misure sono espresse in 10^{-10} m) -

Un esempio di legame covalente può essere offerto dal caso della molecola biatomica d'idrogeno, di cui abbiamo già parlato, oppure dal caso della molecola biatomica di fluoro. In entrambi i casi i punti d'unione della nuvola elettronica determinano il confine fra i due atomi e stabiliscono il punto centrale della molecola ottenuta.

La misura della distanza dal centro dell'atomo a questa regione di spazio è chiamata raggio covalente. La misura del raggio dell'atomo è una grandezza invece leggermente maggiore e viene chiamata raggio di Van der Waals. La figura 26.11 mostra entrambi gli esempi. Queste due dimensioni sono molto importanti per stabilire la forma della molecola. Nel caso mostrato dalla figura n. 26.11, il raggio covalente è più piccolo del raggio di Van der Waals, quindi possiamo ritenere che la molecola sia rappresentabile come costituita da due atomi che si compenetrano parzialmente a vicenda. Da tale figura si vede che l'idrogeno ha un raggio covalente di $0.37 \cdot 10^{-10}$ m nella molecola di H_2 . Tale dimensione tuttavia non sempre è la stessa. Essa dipende dalle caratteristiche dell'atomo compagno. Nel caso, per esempio, della molecola di acido cloridrico (HCl), il raggio covalente dell'idrogeno risulta pari a $0.28 \cdot 10^{-10}$ m.

Quando abbiamo trattato il legame chimico, non è stata accennata la ripartizione della densità elettronica degli atomi che prendono parte ad un legame. Essa è invece un'importantissima caratteristica di tale fenomeno: quando due atomi si coalizzano in un legame, può avvenire che la distribuzione di carica elettrica presente nel loro intorno, può essere asimmetrica. La ragione di questo fatto deve essere ricercata nella diversa configurazione elettronica degli atomi e la conseguente tendenza mostrata dagli atomi a cedere o a trattenere i propri elettroni periferici in funzione della formazione di un legame. All'inizio dell'allegato al modulo "Materia (concetti base)", ho posto la figura n. 23.1 che illustra la variazione dell'energia di prima ionizzazione degli atomi in funzione del numero atomico. È facile osservare come, gli atomi presenti in natura, esercitino forze molto diverse con cui tengono stretti gli ultimi elettroni orbitanti. Questo ci porta a pensare che ci sono degli elementi in grado di trattenere molto energicamente gli elettroni negli ultimi orbitali confinanti e che,

quindi, si ionizzano con una maggiore difficoltà. Diversamente, esistono anche elementi dotati di una forza più debole che si esercita tra i loro nuclei e gli elettroni esterni e di conseguenza si ionizzeranno molto più facilmente.

I metalli alcalini, per esempio, appartenenti alla prima colonna della tavola periodica (1° gruppo), sono dotati di bassa energia di prima ionizzazione. I gas nobili, chiamati anche gas inerti (8° gruppo), sono invece dotati di energia di ionizzazione molto più alta. Questi ultimi, infatti, hanno una configurazione elettronica esterna completa, quindi non hanno più bisogno di elettroni supplementari e non vogliono certamente disfarsi degli elettroni che possiedono. D'altro canto, anche gli alogeni, presenti nel 7° gruppo della tavola periodica, sono molto vicini al livello di energia di ionizzazione dei gas inerti. Essi hanno comunque un'energia minore degli elementi del 8° gruppo, perché alla loro configurazione elettronica esterna manca un elettrone per raggiungere la perfetta stabilità. Tuttavia, essi riescono a tenere ben stretti quelli che possiedono e vogliono assolutamente trovare la possibilità di impossessarsi dell'elettrone mancante, sottraendolo a qualche altro atomo. Se infatti, nelle loro vicinanze, dovesse capitare qualche atomo che lo renda facilmente disponibile, ecco che fra i due sistemi atomici può facilmente nascere un legame molto energetico. Consideriamo come esempio la molecola d'acqua, in questo caso potete rifarvi alla figura n. 35.1 che appare alla fine dell'allegato al modulo "Materia (concetti base)"; in questa figura si osserva che l'ossigeno scambia un elettrone per ogni atomo di idrogeno utilizzato, effettuando questa operazione sull'orbitale di legame 2p. Ma la configurazione elettronica dell'ossigeno è tale che gli elettroni risultano legati fortemente al proprio atomo, diversamente dall'elettrone dell'idrogeno che è legato al suo nucleo meno energeticamente. Per tale ragione la nube elettronica si sposta verso l'atomo di ossigeno polarizzando la molecola che si è originata. In pratica, l'asimmetrica distribuzione di cariche elettriche nella molecola, la trasforma in un dipolo elettrico e ciò accade ogni volta che una molecola contiene due elementi differenti ove il baricentro delle cariche positive non coincide con il baricentro delle cariche negative: quando si presenta questa eventualità, la molecola si dice polare. Anche per questa ragione il legame chimico fra le specie costituenti una molecola d'acqua, viene chiamato legame covalente polare. Si chiama momento dipolare di una molecola la grandezza :

$$\mu = q r \quad (2.011)$$

dove q rappresenta la frazione di carica elettrica del dipolo, r la distanza di separazione fra le cariche. I chimici sono soliti misurare le cariche elettriche in Franklin, invece che in coulomb ($1 \text{ Fr} = 3.33564 \cdot 10^{-10} \text{ C}$), l'ordine di grandezza della distanza dipolare è invece di circa $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, in questo modo è stata coniata una unità di misura convenzionale per misurare il momento di dipolo. A questa unità è stato dato il nome di debye, D, definito come $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ Fr cm}$ (Franklin per centimetro).

Come esempi possiamo citare la molecola di acido cloridrico **HCl**, che ha un momento dipolare di 1.07 D, oppure la molecola di ammoniaca **NH₃**, che ha un momento pari a 1.47 D. Nel caso invece dell'anidride carbonica **CO₂**, del metano **CH₄** e del trifluoruro di boro **BF₃**, ci troviamo al cospetto di molecole la cui struttura simmetrica tridimensionale produce un momento dipolare uguale a

zero. La tabella 1.011, a titolo di esempio, mostra il valore del momento dipolare, determinato per alcune strutture chimiche "a noi" note.

Sostanza	Momento di dipolo in D	Momento di dipolo in C m 10 ³⁰
CO	0.12	0.4
HCl	1.07	3.4
HF	2.00	6.74
HBr	0.8	2.61
HI	0.42	1.27
NH ₃	1.46	4.97
H ₂ O	1.85	6.17
LiH	5.81	19.6
H ₂ O ₂	2.17	7.34
SO ₂	1.59	5.37
NO	0.15	0.53

Tab. 1.011 - Momento di dipolo di alcune molecole -

Quindi abbiamo visto come, la diversa configurazione elettronica degli elementi chimici, crea l'asimmetrica distribuzione di carica elettrica presente nella molecola. Questo effetto può essere misurato ed esiste a tale scopo un numero chiamato elettronegatività, che tiene conto della diversa tendenza degli atomi ad attirare verso di sé la nuvola elettronica.

Ci sono criteri diversi per determinare questo parametro e sono state ricavate diverse scale di elettronegatività che prendono il nome dai loro ideatori. Le più famose sono tre: la scala di elettronegatività secondo Pauling, secondo Mulliken, e quella di Allred-Rochow. I valori riportati da queste diverse scale sono abbastanza simili, di conseguenza, per ragioni di semplicità mostreremo quella di Pauling che risulta essere la più diffusa nella letteratura scientifica. La tabella 2.011 mostra i valori di elettronegatività secondo Pauling.

ELETTRONEGATIVITA' SECONDO PAULING																						
H 2.1																	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Li 1.0	Be 1.5																	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
Na 0.9	Mg 1.2																					
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8						
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.3	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5						
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2						
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1																				
Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.2	Pm	Sm 1.2	Eu	Gd 1.1	Tb 1.2	Dy	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.2	Yb 1.1	Lu 1.2									
Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am 1.3	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw									

Tab. 2.011 - Tavola periodica dell'elettronegatività secondo Pauling -

Secondo Linus Pauling l'elettronegatività di un elemento si può determinare conoscendo l'elettronegatività dell'altro elemento interessato al legame secondo questa relazione.

$$\chi_{\alpha} = \chi_{\beta} + K \Delta^{1/2} \quad (3.011)$$

dove χ_{α} rappresenta l'elettronegatività dell'elemento considerato, K è una costante alla quale Pauling attribuì un valore di $23^{-1/2}$ (uguale a 4.795), e il termine Δ era determinato dalla relazione seguente:

$$\Delta = D_{ab} - \sqrt{(D_{aa} \cdot D_{bb})} \quad (4.011)$$

nella quale D_{ab} , D_{aa} , e D_{bb} sono le energie di dissociazione delle molecole ottenute dalle specie interagenti. Per determinare la scala di elettronegatività, Pauling attribuì arbitrariamente un valore di 2.1 all'atomo di idrogeno e la conseguenza di questa scelta ha determinato che ogni elemento chimico possiede un'elettronegatività che va da 0 a 4. Tale valore indica la misura della capacità di un dato elemento ad attrarre gli elettroni esterni di un altro atomo. Il fluoro, per esempio, che ha un'elettronegatività pari a 4, è l'elemento chimico

più elettronegativo in grado di strappare con più energia gli elettroni appartenenti ad un altro atomo. L'ossigeno invece, presenta elettronegatività pari a 3,5. L'immediata conseguenza di questa forte elettronegatività è che questi elementi sono energici ossidanti poiché in grado, più di altri, di realizzare una sorta di furto elettronico nei confronti degli atomi che incontrano. D'altro canto, altri atomi, come quelli che fanno parte dei metalli alcalini, come il sodio, il potassio ecc presentano invece valori di elettronegatività molto più bassi. In base a tali ragioni si è soliti definire queste sostanze come specie atomiche elettropositive.

La conoscenza del valore preciso di elettronegatività degli elementi chimici che prendono parte ad un legame, ci permette di determinare se quella data molecola si comporterà secondo le regole stabilite da un legame covalente globalmente neutro oppure sarà soggetta ad una asimmetria nella distribuzione degli elettroni che ne determinerà la polarità .

A tal proposito vale la regola per cui se fra due specie di atomi diversi che prendono parte ad un legame, la differenza di elettronegatività non supera il valore pratico di **1.7 – 1.8**, il legame è certamente covalente. Se invece la quantità indicata viene superata, allora si potrà attribuire al legame una natura ionica.

Non pensate però che sia così semplice attribuire ad un legame chimico l'appartenenza all'una o all'altra categoria. In genere è conveniente riferirsi alle percentuali di ionicità oppure, che risulta essere la stessa cosa, riferirsi alle percentuali di legame covalente. Infatti, in base a queste osservazioni possiamo dire che tutte le molecole formate da due atomi uguali, sono certamente costituite da un legame covalente puro, chiamato anche legame covalente omopolare. Questo perchè l'elettronegatività delle specie interagenti è uguale e conseguentemente la differenza è zero. Viceversa, utilizzando due elementi a diversa elettronegatività, quello ad elettronegatività maggiore attirerà con maggiore forza la nuvola elettronica dell'orbitale di legame, spostando il baricentro delle cariche negative verso di esso. In tal si formerà un dipolo, per cui il legame è covalente polare e può facilmente diventare ionico se la differenza di elettronegatività fra le due specie atomiche è grande.

Per molti anni i chimici hanno adoperato una regoletta, chiamata regola dell'ottetto, per disegnare graficamente i legami covalenti. A seguito delle moderne teorie degli orbitali questa regola non può più essere adoperata, tuttavia talvolta riesce in un certo qual modo a presentarci in maniera semplice e chiara alcuni tipi di legame generati da specie chimiche semplici. Di conseguenza, nonostante sia stata abbondantemente superata da nuove metodologie di indagine, l'uso di tale regola può costituire un modo semplice per discutere di legami chimici. Per questa ragione ora ne accenneremo brevemente il funzionamento.

La regola dell'ottetto o ottenziale prevede che un atomo, per raggiungere un equilibrio di carica elettronica periferica, che gli consenta di avere una certa stabilità della nube elettronica, deve avere un numero totale di elettroni sull'ultima orbita pari a 8. Questo fatto, anche se teorizzato in modo empirico, può essere accettato considerando che, per talune configurazioni elettroniche, la struttura esterna degli atomi, vista attraverso l'ottica della teoria degli orbitali, prevede in qualche modo qualcosa del genere. Osservando la figura 28.1 contenuta nell'allegato al modulo "Materia (concetti base)" e ricordandoci quanto detto a riguardo della configurazione atomica, la regola dell'ottetto, per alcuni livelli energetici atomici, può funzionare. Se osserviamo attentamente la

figura vediamo che, per i livelli $n=2$ e $n=3$, con otto elettroni esterni è possibile concepire la regola ottenziale. Eccezione fatta per il livello $n=1$, la cui stabilità viene raggiunta con un minimo di 2 elettroni, possiamo ritenere la regola perfettamente applicabile a quegli atomi che non superano il livello $n=3$ e quindi con un numero atomico massimo di 18. Tuttavia processi di ibridizzazione degli orbitali, nonché meccanismi insiti nella geometria delle nuvole elettroniche in periferia dell'atomo, possono farci ritenere possibile estendere la regola ottenziale per atomi di dimensioni anche oltre il livello $n=3$. Riferendoci alla figura n. 27.11 possiamo vedere alcuni casi esplicativi.

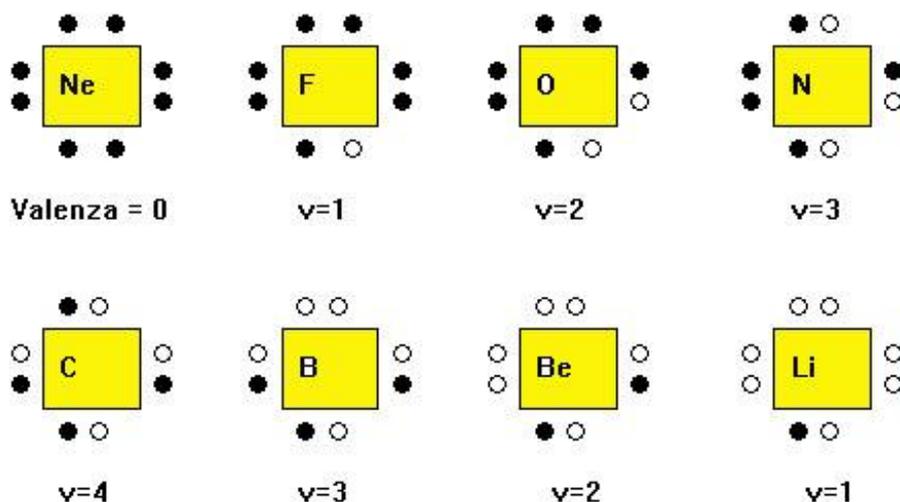


Fig. 27.11 - Regola dell'ottetto e valenza -

La figura è stata ottenuta rappresentando con dei cerchietti neri gli elettroni presenti nella configurazione esterna, mentre i cerchietti bianchi mostrano invece gli elettroni mancanti per ottenere l'equilibrio ottenziale. La valenza può essere determinata contando o il numero di cerchietti mancanti, quando gli elettroni esterni sono più di 4, o gli elettroni presenti, quando sono meno di 4. Questa valenza verrebbe considerata valenza base rispetto all'idrogeno, e non supererebbe mai il valore di 4. La figura successiva n. 28.11, che non commenteremo, mostra alcune possibili combinazioni degli elementi utilizzando la regola dell'ottetto.

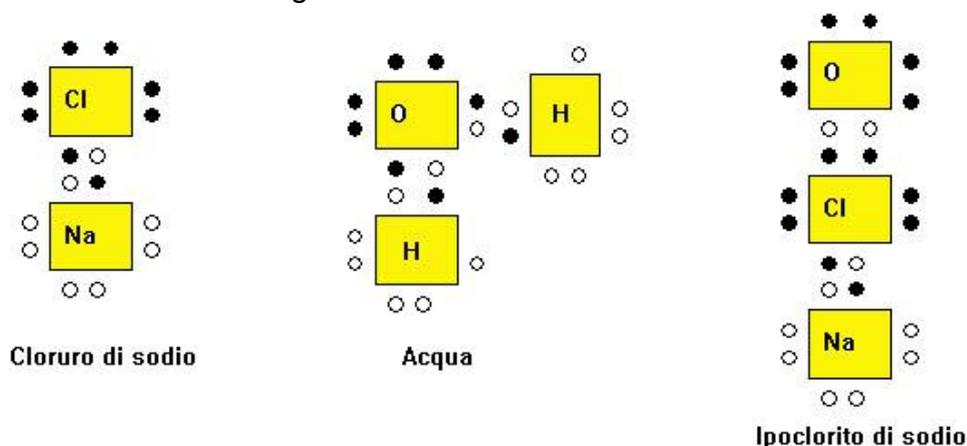


Fig. 28.11 - Modello della regola dell'ottetto e formazione di molecole -

Il legame ionico

Abbiamo detto che il momento dipolare di una molecola ci permette di conoscere il grado di ionicità di un legame chimico. Facciamo un esempio: la molecola di HCl ha un momento dipolare pari a 1.07 debye che, trasformato in unità del sistema S.I., risulterà pari a $3.4 \cdot 10^{-30}$ C m; pertanto questa molecola è parzialmente ionica. Sapendo che la distanza che intercorre fra l'atomo di idrogeno e quello di cloro è pari a $1.27 \cdot 10^{-10}$ m, possiamo determinare la frazione di carica scambiata utilizzando la formula n. 2.011 vista precedentemente. Come risultato finale otteniamo $\Delta q = (3.4 \cdot 10^{-30} / 1.27 \cdot 10^{-10}) = 2.7 \cdot 10^{-20}$ C. Poiché la carica elettrica posseduta dall'elettrone è pari a $1.602 \cdot 10^{-19}$ C, ne risulta che la carica trasferita nella molecola di HCl è pari a $(2.7 \cdot 10^{-20} / 1.602 \cdot 10^{-19}) = 0.17$ parti della carica dell'elettrone, cioè pari al 17%. Questo fatto ci permette di concludere che, nel caso della molecola di HCl, il legame ha un grado di ionicità del 17%. Possiamo quindi dire che tale molecola è dotata prevalentemente di legame covalente. In alcuni casi, per determinati tipi di molecole, queste percentuali di carica trasferita possono essere di ordini di grandezza più elevate. Ovviamente trasferimenti di carica superiori al 50% sono ascrivibili alle molecole ioniche. Ma cosa significa, in parole più semplici, parlare di legame tipo ionico? Il legame ionico può essere paragonato ad un processo di completa ionizzazione di un atomo. In questo caso l'elettrone viene letteralmente trasferito da una specie all'altra. Questo trasferimento trasforma l'atomo accettore in uno ione negativo, viceversa l'atomo donatore si trasforma in uno ione positivo; l'attrazione fra i due atomi, responsabile del grado di coesione del legame, sarà di tipo elettrostatico. In base a quello che abbiamo detto precedentemente, appare evidente che un legame sarà di tipo ionico se la differenza di elettronegatività fra le specie che lo contraggono è molto elevata.

Possiamo produrre facilmente molecole ioniche, unendo elementi facenti parte dei metalli alcalini ed atomi di alogeni. Se osserviamo la tabella 2.011 ci accorgiamo che i metalli alcalino-terrosi, cioè quelli presenti nei primi gruppi della tabella, hanno un'elettronegatività bassa. Il gruppo degli alogeni è invece caratterizzato da elementi dotati di una elettronegatività più alta. I sali sono delle sostanze composte da alcalini e alogeni: il sale da cucina o cloruro di sodio NaCl, è un esempio caratteristico. La figura 29.11 rappresenta il reticolo ionico del cloruro di sodio o salgemma.

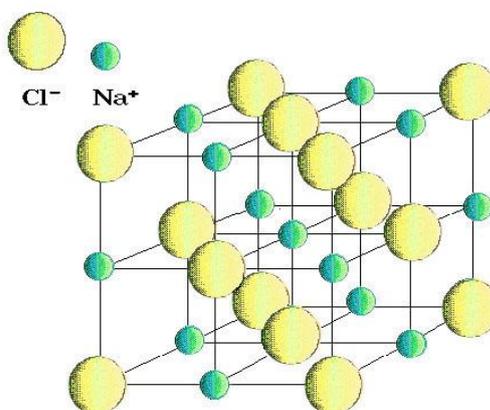


Fig. 29.11 - Struttura cristallina del salgemma -

La geometria molecolare di un cristallo di tipo ionico è interpretata con la teoria chiamata a "sfere rigide". In questo caso, la ionizzazione degli atomi, garantisce l'insorgere di attrazione elettrostatica fra tutti gli atomi (o per meglio dire ioni) che tiene insieme l'impalcatura cristallina. In queste condizioni, ogni ione è circondato da ioni di segno opposto. Ciò consente di ottenere un raggio atomico praticamente costante. Questo raggio è in relazione col numero di elettroni trasferiti e viene indicato dalla letteratura come raggio ionico. Le strutture molecolari che si possono generare grazie alle caratteristiche elettrostatiche date da questo genere di legame non sono solo di tipo cristallino, infatti esistono numerosi esempi di legami ionici in fase gassosa.

Parametro importante delle strutture cristalline è l'energia reticolare, definita come l'energia necessaria a riportare gli atomi costituenti un determinato reticolo ionico alle condizioni precedenti alla formazione del cristallo: in poche parole l'energia necessaria a rompere un cristallo ionico separandone tutti gli atomi. Le tabelle 3.011 e 4.011 mostrano appunto l'energia reticolare di alcuni composti ionici e il raggio ionico di alcuni elementi di interesse particolare.

Composti	Energia (kcal mol ⁻¹)
LiF	241.2
LiCl	198.2
LiBr	188.5
NaF	216.0
NaCl	183.8
NaBr	175.9
NaI	164.5
KF	191.5
KCl	166.8
KBr	160.7
KI	151.0
LiOH	215
NaOH	205
KOH	181
CaO	828.2
FeO	937.6
ZnO	964.4
PbO ₂	2763

Tab. 3.011 - Energia di legame di alcuni composti -

Ione	Raggio ionico (1 10 ⁻¹⁰ m)	Ione	Raggio ionico (1 10 ⁻¹⁰ m)
F ⁻	1.36	Mg ²⁺	0.65
Cl ⁻	1.81	Ca ²⁺	0.99
Br ⁻	1.96	Sr ²⁺	1.13
I ⁻	2.16	Ba ²⁺	1.35
O ²⁻	1.40	Zn ²⁺	0.74
S ²⁻	1.84	Hg ²⁺	1.10
Li ⁺	0.60	Pb ²⁺	1.21
Na ⁺	0.95	Mn ²⁺	0.80
K ⁺	1.33	Fe ²⁺	0.75
Cs ⁺	1.69	Co ²⁺	0.72
Ag ⁺	1.26	Ni ²⁺	0.69
Be ²⁺	0.31		

tab 4.011 - Raggio ionico di alcuni ioni -

Il legame metallico

Nell'allegato al modulo "I cristalli" abbiamo avuto modo di definire due importanti strutture cristalline indicate col nome di esagonali compatte e cubiche compatte. Tali strutture cristalline sono quelle preferibilmente utilizzate dagli elementi metallici nell'impacchettamento dei propri atomi per la formazione della propria impalcatura cristallina. In questa sede, non ci dilungheremo su troppi aspetti ma focalizzeremo la nostra attenzione soltanto su qualche considerazione espressamente di natura chimico-fisica.

Il legame metallico è un legame covalente esteso a tutto il sito cristallino. L'orbitale di legame può essere considerato come una grossa nube elettronica che avvolge un gruppo relativamente elevato di atomi, a limite tutti quelli appartenenti alla struttura cristallina. Se il lettore mi permette quest'azzardo e come se un metallo, in modo particolare un edificio cristallino di migliaia e migliaia di atomi, potesse per certi versi essere rappresentato come un solo atomo.

Tale particolare caratteristica, che caratterizza il legame metallico conferisce agli elettroni di tale orbitale di legame un elevato grado di libertà di movimento. Questo fatto ci permette di visualizzare un solido metallico, come una struttura cristallina costituita da un certo numero di ioni positivi collocati in precise posizioni reticolari avvolti da un mare di elettroni in grado di spostarsi da un punto all'altro del cristallo.

Questi movimenti elettronici, che da un punto di vista quantistico possono essere interpretati mediante un cambiamento repentino della funzione d'onda in ogni punto del cristallo metallico, sono contraddistinti da direzioni e moti casuali. Questo significa che, se un certo numero di essi si muove per esempio

verso destra, sicuramente se ne muoverà un'analogia quantità nel verso opposto e così via. Quindi, a livello macroscopico, non avvertiremo alcun fenomeno effettivo relativo a questo movimento. L'energia, grazie alla quale si producono questi movimenti è generata dal calore posseduto dal corpo stesso che, come sappiamo, non è altro che la misura dello stato vibrazionale degli atomi componenti il cristallo. Questa energia produce una vibrazione delle molecole che costituiscono il corpo. Un'importante conseguenza della presenza di tale energia cinetica è data dall'emissione di una radiazione elettromagnetica di particolare frequenza che potrà essere avvertita anche a distanze relativamente elevate dal corpo. Questa radiazione, della quale avvertiamo solo sensazioni di calore ma che è invisibile ai nostri occhi, è chiamata "**radiazione infrarossa**". Nel modulo "luce e colori" e nel modulo "L'occhio e la visione" accenno alla radiazione infrarossa prodotta dai corpi caldi.

Quindi è proprio il calore, il responsabile dell'agitazione degli elettroni liberi presenti nei solidi metallici. Come è stato detto nel modulo "La corrente elettrica", questi moti elettronici possono essere controllati soltanto applicando opportune differenze di potenziale al metallo, in modo tale da generare un campo elettrico che fornisca l'energia necessaria a controllare l'agitazione termica e far confluire gli elettroni in una precisa direzione geometrica in modo da avere una corrente elettrica.

Questa breve parentesi termodinamica ci permette di definire un'altra interessante proprietà del legame metallico e cioè la sua capacità di condurre il calore. Tutti i metalli, infatti, possiedono la caratteristica di essere ottimi conduttori di calore. Anche questa peculiarità, come vedremo tra breve, può essere spiegata tramite le proprietà del legame metallico.

Dalla fisica sappiamo che il calore si propaga da un corpo caldo ad uno freddo e sappiamo anche che, in un corpo caldo gli atomi o le molecole che lo costituiscono sono dotate di una certa energia cinetica e che, questa energia, imprime uno stato di agitazione alle molecole del corpo caldo. Da tali premesse non è difficile immaginare che, all'atto di mettere in contatto i due corpi, quello più caldo somministrerà una certa quantità di energia vibrazionale alle molecole che costituiscono la superficie di contatto del corpo freddo. Infatti, quello che succede è che, quando le molecole o gli atomi di questa regione avranno assunto un certo grado di agitazione, potranno comunicare questa energia agli atomi degli strati successivi, e così via fino a propagarsi per tutto il corpo, riscaldandolo. Questo meccanismo, richiede un certo tempo affinché il calore possa distribuirsi per tutto il volume del corpo e dipende molto da che genere di sostanze sono coinvolte nella composizione di quest'ultimo. Nei metalli, tale conduzione di calore avviene ad una velocità molto più elevata rispetto ad altre sostanze cristalline e ciò perché tale propagazione non è dovuta alla sola trasmissione della vibrazione cinetica molecolare in quanto, una porzione molto importante è dovuta al grado di libertà dei suoi elettroni.

Per capire i dettagli di questo meccanismo che coinvolge anche gli elettroni nella propagazione del calore in un solido metallico, dovremo considerare dei fenomeni che fino a questo momento non abbiamo ancora trattato. Ma rispetto ai quali, tanto per soddisfare la vostra, curiosità, diremo solo qualche piccola cosa. Abbiamo appena spiegato come il calore possa essere considerato come una fonte di radiazione elettromagnetica (infrarossa), dalle caratteristiche fisiche analoghe a quelle della luce visibile. C'è di vero che la frequenza di quest'onda è molto più bassa delle radiazioni elettromagnetiche

della luce visibile ma per il resto, ribadisco, siamo di fronte allo stesso tipo di emissione. Precedentemente abbiamo visto che il calore è sempre considerato come il livello dell'energia cinetica delle molecole del materiale che si sta esaminando e abbiamo visto come questo materiale irradia nello spazio parte della sua energia termica sotto forma di onde elettromagnetiche. Nel modulo "l'elettromagnetismo" vedremo come, un'onda elettromagnetica, possa influenzare le cariche elettriche libere, comunicando ad esse una parte dell'energia che possiede. Normalmente queste cariche elettriche non sono sottoposte ad una forza che le costringe a muoversi seguendo una direzione particolare, ma vagano casualmente in tutto il volume del materiale. Poiché le onde elettromagnetiche possono propagarsi più facilmente in un sistema costituito da elettroni liberi, ecco spiegato il motivo per cui, se sottoposti alla radiazione termica, gli elettroni del corpo conduttore si muovono originando delle correnti elettriche che a loro volta lo riscaldano per effetto joule. In conclusione, gli elettroni liberi che costituiscono il metallo sono i principali responsabili sia della capacità di conduzione della corrente elettrica che della tendenza di quest'ultimi ad essere dei buoni conduttori di calore.

Una curiosità, inerente al legame metallico, è data dalla coesistenza di questo con altri tipi di legame atti a formare strutture molto particolari che presentano in sé caratteristiche diverse, a seconda del particolare piano cristallografico considerato. Nel modulo "I cristalli" ad esempio sono fornite alcune informazioni sulla struttura della grafite, modificazione allotropica α del carbonio. In essa, il legame strutturale è un perfetto esempio di legame misto. Gli atomi di carbonio localizzati sul piano orizzontale che compongono delle figure geometriche esagonali, sono caratterizzati da un forte legame covalente. Viceversa, il legame che si instaura verticalmente fra piani cristallografici paralleli, è un debole legame metallico. In figura 15.12 dell'allegato al modulo "I Cristalli" potete vederne un modello. Le conseguenze di questo particolare legame si rispecchiano nelle caratteristiche fisiche macroscopiche possedute dalla grafite. In essa, ad esempio, la conduzione elettrica avviene principalmente lungo il piano dove è localizzato il legame metallico. Infatti, se prendiamo un monocristallo di grafite e ne misuriamo la conducibilità elettrica, vedremo che quest'ultima ha un valore diverso a seconda della posizione in cui applichiamo i contatti.

Altri legami chimici

L'attrazione elettrostatica può generare, oltre a quanto già visto, tutta un'altra serie di legami negli atomi, indubbiamente di energia molto inferiore dei casi precedenti, ma certamente non meno importanti. Il primo che analizzeremo fra essi è il legame a idrogeno.

Abbiamo già visto in precedenza che una molecola, ottenuta da specie chimiche a differente elettronegatività, determina nello spazio un momento dipolare. Questo dipolo, con il suo campo elettrostatico, può indurre altre molecole polari a orientarsi secondo una precisa direzione in modo che fra le varie molecole può manifestarsi una forza di coesione di tipo elettrostatico che genera un vero e proprio legame detto **legame a idrogeno** o legame a ponte di idrogeno. Un chiaro esempio di questa interazione molecolare, lo possiamo

vedere fra le molecole di acqua che, essendo fortemente polari, sono state il primo esempio con il quale gli studiosi si sono imbattuti e sono giunti alla comprensione di questo legame. Ed è proprio grazie alle peculiarità di questo legame che si spiegano alcune delle proprietà dell'acqua a livello liquido e si giustificano le caratteristiche di alcune strutture conosciute del ghiaccio. Vedi fig. 30.11

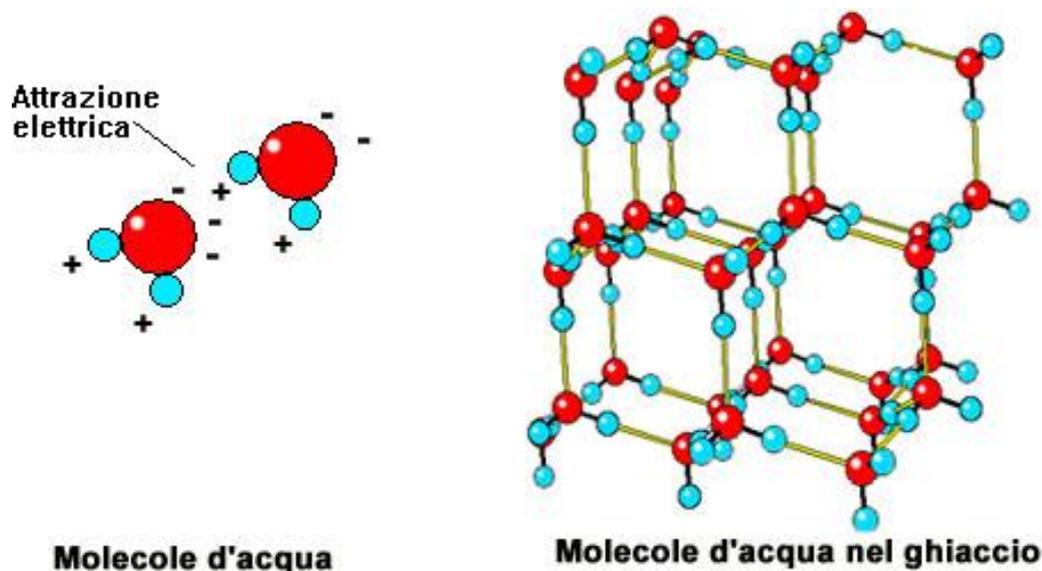


Fig. 30.11 - Legame chimico a ponti di idrogeno e formazione del ghiaccio -

La denominazione di questo tipo di legame si riferisce proprio all'idrogeno e risiede nel fatto che quest'ultimo determina legami molto polari con gli elementi fortemente elettronegativi. Inoltre, la struttura atomica dell'idrogeno, essendo caratterizzata dalla presenza di un solo elettrone, si presta facilmente a generare la formazione di molecole polari con le conseguenti caratteristiche elettrostatiche di queste molecole. Nella molecola d'acqua infatti, quando gli atomi di idrogeno si legano all'atomo centrale di ossigeno, l'orbitale di legame si sposta completamente verso l'atomo di ossigeno. In questo modo la carica spaziale, come abbiamo già avuto modo di dire in precedenza, si deforma orientandosi verso tale atomo denudandone completamente i singoli protoni che costituiscono i nuclei dei due atomi di idrogeno che compongono la molecola. Questo fatto, schematizzato nella figura 30.11, permette a più molecole d'acqua di attrarsi vicendevolmente per le già viste motivazioni elettrostatiche e di legarsi fra loro. Nella stessa figura è visibile anche uno schema della struttura formata dalle molecole d'acqua organizzate in un cristallo di ghiaccio. In essa linee scure rappresentano i legami covalenti fra gli atomi mentre le linee gialle rappresentano invece i legami a ponte d'idrogeno.

Lo stesso tipo di legame è responsabile dell'attrazione fra le basi azotate del DNA. Nel nucleo delle nostre cellule infatti, esistono dei corpi chiamati cromosomi costituiti da una molecola elicoidale molto lunga e meravigliosamente complessa chiamata DNA o acido desossiribonucleico. Lungo questa lunghissima elica, costituita da molecole di acido fosforico e desossiribosio (zucchero a cinque atomi di carbonio), sono disposti in maniera opportuna i nucleotidi che, chimicamente, sono delle basi, dette anche basi azotate. Queste basi si dividono in due gruppi caratteristici chiamati: basi

puriniche, che comprendono l'adenina e la guanina, e le basi pirimidiniche, che comprendono citosina, timina e uracile. Queste basi hanno caratteristica di combinarsi fra loro secondo una logica molto precisa dettata dalle regole chimiche del legame a ponte di idrogeno per costituire la molecola di DNA. A tal proposito, la timina potrà legarsi facilmente soltanto con l'adenina, mentre la citosina potrà legarsi unicamente con la guanina. La figura 31.11 mostra il legame che abbiamo menzionato con i ponti di idrogeno ben evidenziati. Questa peculiarità posseduta dalle basi azotate costituenti il DNA, consente alla grossa molecola di riprodursi duplicandosi in due eliche perfettamente uguali. Le basi azotate sono quindi una sorta di codice primordiale che ha permesso alla vita di evolversi attraverso una lenta selezione di mutamenti. Le sequenze di questo codice sono chiamate geni e sono responsabili dei caratteri ereditari che le nostre cellule tramandano di generazione in generazione.

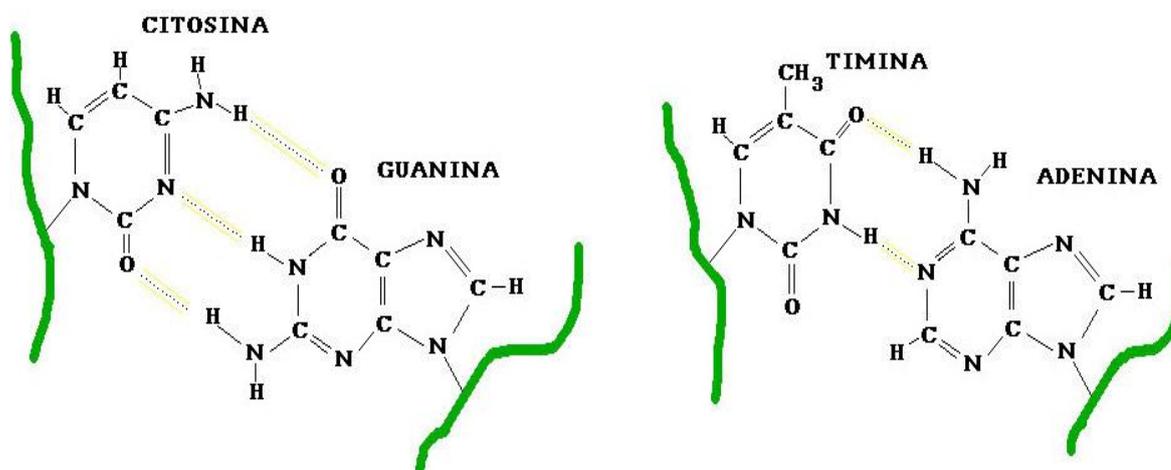


Fig. 31.11 - Legami a ponti di idrogeno che si instaurano fra le basi azotate del DNA -

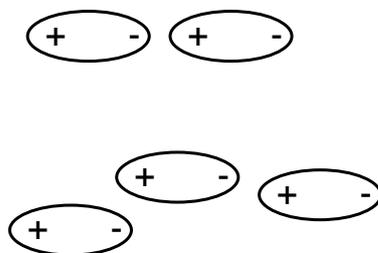
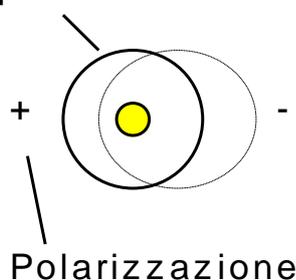
Un altro esempio di legame a ponte di idrogeno si verifica fra le molecole di acido fluoridrico, oppure fra gruppi NH e CO presenti nelle proteine. Come si è detto, affinché si verifichi questa condizione è necessario che l'idrogeno formi dei legami con specie altamente elettronegative e, in effetti, può essere osservata la formazione di legami a idrogeno quando quest'ultimo è legato a ossigeno, azoto e fluoro. Tuttavia possono presentarsi casi di legame più debole anche con cloro e zolfo. In ogni caso bisogna tener ben presente che l'energia associata ad un legame covalente è dell'ordine del centinaio di kcal mol^{-1} , mentre il legame a idrogeno è dell'ordine di alcune kcal mol^{-1} . Se tale energia di legame può sembrare estremamente bassa, bisogna tener presente che esistono dei legami molto particolari che si producono con un'energia associata ancora più bassa. Per esempio, valori di energia pari a $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, sono tipici dei legami dipolo-dipolo trattati nel prossimo paragrafo.

Il legame dipolo-dipolo o di Van der Waals

Un tipo di legame molto interessante che estende il concetto della coesione a dipolo anche ad atomi o molecole non polari è il legame dipolo-dipolo o dipolo indotto, o altrimenti detto legame di Van der Waals.

Molecole, o atomi, non polari sono caratterizzate da un unico baricentro valido contemporaneamente sia per le cariche positive che per quelle negative in modo che non si possa esercitare alcuna forza di natura elettrostatica. Facciamo un esempio; l'elio è un gas inerte con numero atomico "Z" uguale a due. Forse non tutti sanno che l'elio fu scoperto prima nello spazio e poi ne fu verificata la presenza anche sulla Terra. La scoperta, avvenuta il 1868, è stata attribuita a J.N. Lockyer (fondatore nel 1869 della rivista *Nature*), il quale lo individuò nello spettro della cromosfera solare grazie, a misure effettuate durante un'eclisse solare, avvenuta in quell'anno. L'elio è costituito da due elettroni che orbitano stabilmente nel guscio K e, per questo motivo, è un gas stabile e quindi presente in condizioni normali in forma monoatomica. In esso la distribuzione di carica elettrica è perfettamente sferica e quindi l'atomo è considerato non polarizzato (apolare). Tuttavia alcune proprietà chimiche dell'elio, soprattutto riguardanti condizioni a bassa temperatura nel suo stato liquido, fanno pensare che una debolissima forza di legame fra i suoi atomi deve comunque esistere. Per questa ragione si suppone che, fra gli atomi di questo gas, si desti comunque una forza, chiamata forza di Van der Waals, che giustifica questo comportamento. In poche parole l'atomo di elio nonostante sia un sistema elettricamente simmetrico è comunque dotato di una qualche probabilità di polarizzarsi. Per la comprensione di ciò, potete far riferimento alla figura n. 33.11, e provare a immaginare uno spostamento improvviso dell'orbita elettronica che fa nascere una momentanea asimmetria nella distribuzione di carica e quindi un dipolo elettrico. Questo dipolo, a sua volta, può avere la capacità di indurre in un altro atomo, una debole polarizzazione.

spostamento dell'orbita



Polarizzazione indotta degli atomi vicini

Fig 33.11 - Legame dipolo-dipolo o di Van der Waals -

In termini concreti, la teoria prevede una oscillazione dell'asimmetria di carica elettrica di un atomo che, per le leggi dell'induzione elettrica, invoglia un altro atomo a polarizzarsi e a disporsi opportunamente in modo da permettere una debole forza di legame. In questo caso diremo che l'azione di coesione è stata generata da un dipolo indotto. Altrimenti possiamo immaginare un'azione più complessa generata dalla fluttuazione della carica di tutti gli atomi del sistema, tale che, fra i dipoli fluttuanti, si possono osservare delle attrazioni o delle repulsioni a seconda dell'orientamento reciproco dei dipoli. Tuttavia, bisogna tener presente che, in media, si avrà prevalentemente più attrazione che repulsione, e questo perché l'energia di interazione risulta più bassa nel caso

attrattivo. Nel caso attrattivo infatti, diversamente da quanto avviene nel caso repulsivo, le forze tendono a conservare più facilmente l'orientamento di un dipolo. In termini quantistici potremo spiegare quello che abbiamo appena detto considerando la probabilità degli eventi attrattivi rispetto alla probabilità degli eventi repulsivi. Se consideriamo un sistema animato da urti fra i dipoli fluttuanti, avremo collisioni che portano ad un'attrazione e collisioni che portano ad un effetto repulsivo. Ebbene la probabilità di collisione, quando gli atomi (o le molecole) sono orientati in modo da dare origine ad un'attrazione, è leggermente maggiore di quelle a carattere repulsivo. Questo ragionamento può essere applicato identicamente anche nel caso del legame a idrogeno che abbiamo precedentemente trattato.

Quindi riassumendo: i legami chimici sono tutti generati tramite la messa in comune di elettroni. Tuttavia i chimici si sono trovati ad elencarli in base ad alcune caratteristiche peculiari. A tal proposito ci sono i legami **covalenti**, **ionici**, **metallici**, a **ponte di idrogeno** e **dipolo dipolo**. La tabella successiva mostra i principali tipi di legami chimici e l'energia racchiusa nel legame stesso.

ENERGIA DI LEGAME		
Tipo legame	Energia per rottura di un legame eV	Energia per spezzare una mole di legami kJ mol⁻¹
Covalente	>4	400
Ionico	≅4	400
Metallico	0.4 – 1.2	40 – 120
Ponte di idrogeno	0.08 – 0.2	8 – 20
Forza di Van Der Waals	0.01 – 0.1	1 – 10

Tab 6.011 - Energia di legame -

Soluzioni

I sali, che rappresentano un esempio di legame di tipo ionico, sono caratterizzati da edifici in genere cristallini, molto sensibili ai campi elettrici dipolari. Questo fatto determina un'importantissima conseguenza.

L'acqua, come già abbiamo avuto modo di dire in precedenza, è il risultato di un legame covalente polare, quindi caratterizzato da un momento dipolare diverso da zero pari a $6.2 \cdot 10^{-30}$ C m (in unità SI); se introduciamo in un sistema liquido di tipo polare come l'acqua, dei sali, questi si scioglieranno per l'influenza dei campi elettrici dipolari determinati dalle molecole d'acqua che costituiscono il liquido stesso. Per questa ragione l'acqua è un solvente molto energico, normalmente definito con il nome di solvente polare.

Cosa significa in termini fisici, per sostanze come i sali, sciogliersi in un solvente ? Per rispondere a questa domanda vorrei proporre un interessante esercizio ricavato dalla letteratura esaminata per questo caso.

Vogliamo calcolare l'energia potenziale e la forza agente su un elettrone che si trova ad una distanza di $5 \cdot 10^{-10}$ metri lungo la direzione del dipolo di una molecola d'acqua. Possiamo supporre, a titolo di esempio, di trovarci appunto in un ambiente liquido caratterizzato da molecole d'acqua. Poiché abbiamo supposto che il vettore momento di dipolo è parallelo alla direzione di azione di questa forza, possiamo scrivere:

$$E = -eV = -\frac{e \cdot \mu}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$$

(11.011)

l'energia è infatti definita come il prodotto della carica elettrica per il potenziale e si misura appunto in elettron-volt, eV. In questo caso "r" rappresenta la distanza fra la molecola d'acqua e l'elettrone, il termine "e" rappresenta la carica elettrica dell'elettrone e "μ" caratterizza il momento dipolare della molecola d'acqua. La formula seguente è ricavata dalla legge di Coulomb e, a tal proposito, potete consultare l'allegato del modulo "Le cariche elettrostatiche". Sostituendo i valori nella formula 11.011 abbiamo:

$$E = - 9 \cdot 10^9 \cdot 6.2 \cdot 10^{-30} / (5 \cdot 10^{-10})^2 = \mathbf{0.223 \text{ eV}}$$

calcolata l'energia potenziale, potrà convenirci a questo punto fare un confronto con l'energia di agitazione termica a cui sono sottoposti gli elettroni e le molecole all'interno del liquido che stiamo utilizzando. La fisica ci permette di calcolare quest'ultima attraverso la formula $E = k T$, dove "k" è la costante di Boltzmann e "T" è la temperatura assoluta in gradi kelvin. Considerando una temperatura ambiente di 20 °C, cioè 293 °K possiamo trovare:

$$E_t = k T = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ (j/°K)} \cdot 293 \text{ °K} = 4.04 \cdot 10^{-21} \text{ j}$$

convertendo convenientemente l'energia ricavata da J (Joule) in eV, otteniamo: **0.025 eV**. Perciò l'energia potenziale assunta da un elettrone distante qualche paio di volte le dimensioni molecolari della molecola che origina il campo elettrico dipolare, ha un valore molto maggiore dell'energia di agitazione termica. Alla luce di quanto calcolato possiamo concludere affermando che, ci sono forze molto elevate che agiscono fra le molecole d'acqua ed eventuali cariche e quindi ioni presenti nella soluzione, responsabili della distruzione di reticoli cristallini regolari di tipo ionico. Supponiamo di porre, all'interno di un recipiente contenente dell'acqua, una certa quantità di sale da cucina costituito da sole molecole di cloruro di sodio. Precedentemente abbiamo visto che il cloruro di sodio si dispone in un reticolo cristallino di tipo cubico. Questa struttura è costituita in modo che, ogni ione negativo di cloro, si circonda di ben 6 ioni di sodio tutti positivi. Sono appunto le forze elettriche attrattive che permettono al composto di assumere la disposizione cristallina stabile, indicata precedentemente dalla figura n. 29.11.

Non appena il cloruro di sodio viene introdotto nell'acqua, le molecole di quest'ultima, essendo dotate di un forte campo elettrico dipolare, saranno attratte dal reticolo ionico del sale e si orienteranno in modo da assumere la disposizione indicata dalla figura n.35.11.

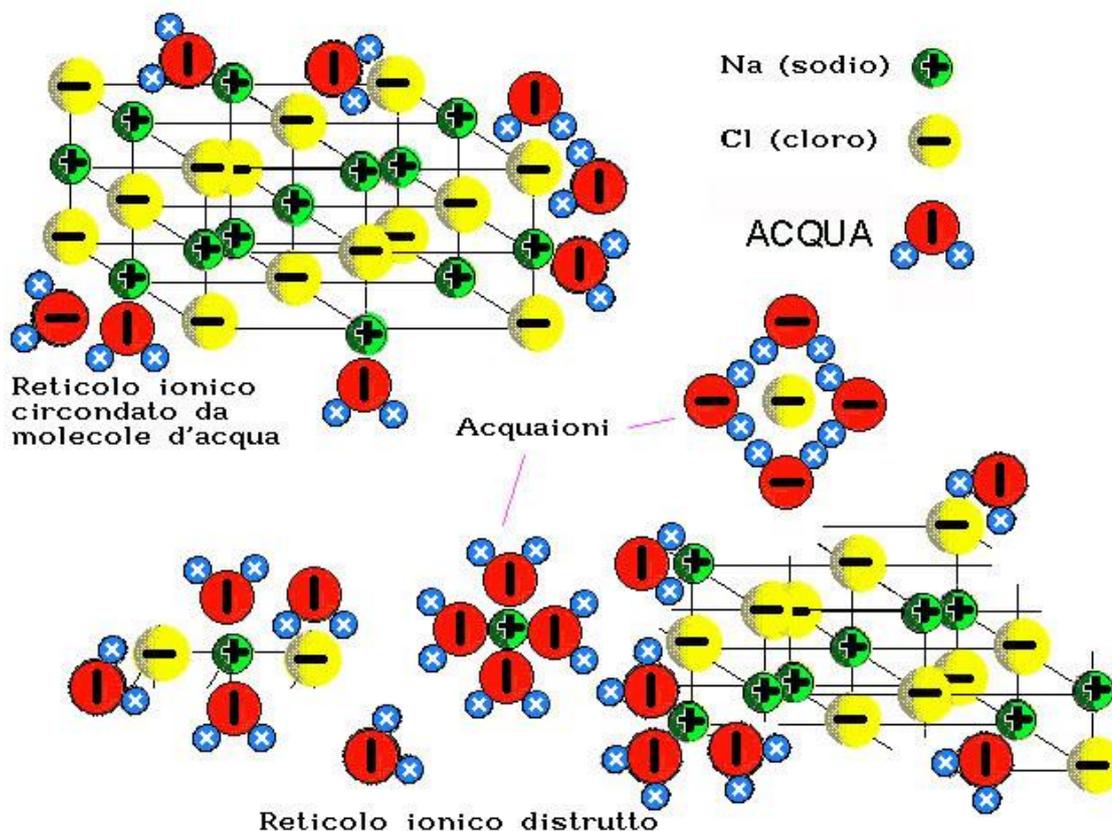


Fig. 35.11 - Solubilizzazione in acqua dei cristalli ionici secondo il modello classico -

La parte della molecola d'acqua carica positivamente si orienterà verso gli ioni di cloro negativi, mentre la parte carica negativamente si orienterà verso gli ioni positivi di sodio. Le molecole d'acqua quindi, lentamente, rimuoveranno tutti gli ioni che facevano parte della struttura, indebolendo la stessa in più punti. A poco a poco il reticolo ionico, si presenterà completamente distrutto e gli ioni che lo costituivano si porteranno in soluzione secondo un preciso rapporto di quantità con il solvente. Supponendo di avere una quantità di molecole d'acqua maggiore delle molecole del sale e tenendo in considerazione anche la temperatura della soluzione, potremo sicuramente ritenere, trascorso un preciso intervallo di tempo, di aver dissolto completamente il cristallo di cloruro di sodio. Normalmente i chimici, quando si riferiscono alla capacità di un sale di sciogliersi in un solvente, parlano di prodotto di solubilità di quel sale in quel determinato solvente. Tale parametro indica il rapporto fra la parte solubile e la parte insolubile di uno specifico sale. Nel caso del cloruro di sodio, il prodotto di solubilità, è praticamente infinito trattandosi di un composto estremamente solubile a temperatura ambiente.

Abbiamo già visto che, quando il cristallo di cloruro di sodio si scioglie completamente nella soluzione polare costituita da molecole d'acqua, possiamo immaginare ogni ione circondato da molecole d'acqua così in tal senso la figura

n. 35.11 è estremamente esplicita. Considerandola da un punto di vista tridimensionale dobbiamo immaginare ogni ione circondato da 6 molecole d'acqua. Questo aggregato, in chimica è chiamato **acquoione**. Riguardo la figura n. 35.11 il lettore la consideri uno schema approssimativo in quanto non è visualizzabile la presenza dei 6 ioni, inoltre la figura non tiene conto della reale proporzione delle molecole d'acqua. **Queste ultime sono infatti, più piccole, sia di quelle di sodio, che di quelle di cloro.**

La dissoluzione del cristallo di cloruro di sodio, avviene in modo grosso modo simile ai meccanismi d'azione utilizzati per detergere da parte di alcuni saponi. Questi ultimi, infatti, avendo una molecola dotata di diversa polarità elettrica, circondano lo sporco grasso e, con l'aiuto dell'acqua, lo eliminano dalle superfici sporche.

Le forze polari sono quindi responsabili di molti fenomeni conosciuti dalla chimica che riguardano legami di tipo ionico.

I complessi ionici sono particolari disposizioni di molecole, simili agli acquoioni, che si originano per forze di tipo elettrico fra gruppi di molecole eterogenee. Un esempio di complesso può essere costituito dallo ione di rame in una soluzione contenente ammoniaca. In questo caso il complesso è formato da uno ione di rame circondato da 6 molecole di NH_4^+ e prende il nome di "complesso rame ammoniacale", caratterizzato da un'intensa colorazione blu. In alcuni casi questa reazione, per la particolare colorazione assunta dal complesso, può essere considerata analitica per la determinazione qualitativa del rame in una soluzione acquosa.

Nei laboratori di questo modulo abbiamo parlato di soluzioni di solfato di rame e del loro caratteristico colore azzurro. La colorazione azzurra che il sale assume in acqua dipende appunto dalla presenza di acquoioni costituiti in questo caso dallo ione di rame (Cu^{++}) circondato da molecole di acqua. Anche la colorazione del sale cristallino di solfato di rame dipende dalle molecole di acqua. Infatti, durante il processo di cristallizzazione di questo sale, alcune molecole di acqua, restano intrappolate nel reticolo cristallino. Questo è il motivo che giustifica il modo in cui è scritta la formula chimica di questo prodotto ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ove si vuole semplicemente tenere conto delle molecole di acqua di cristallizzazione contenuta nel cristallo.

Numero di Avogadro e concetto di mole

Il numero di Avogadro fu determinato da Amedeo Avogadro (1776-1856), fisico e avvocato italiano. Egli riuscì a determinare che volumi uguali di gas differenti, purché nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura, contengono lo stesso numero di molecole. Da questo fatto nacque il concetto di grammoatomo o grammomolecola. Una grammomolecola di una determinata sostanza è una quantità pari al suo peso molecolare espresso in grammi. Se consideriamo elementi chimici puri, per esempio quelli presenti nella tavola periodica, si parla di grammoatomo. Se invece consideriamo molecole di sostanze più complesse, per esempio costituite da più atomi diversi, si parla di grammomolecole. Facciamo qualche esempio. Il peso atomico del rame è pari a 63,54. Di conseguenza, se pesiamo 63,54 grammi di rame abbiamo un grammoatomo di rame. Il peso atomico dell'ossigeno è pari a 16 mentre quello dell'idrogeno è circa pari a 1. Se consideriamo l'acqua (H_2O), possiamo

facilmente determinare il suo peso molecolare (p.m.) considerandolo uguale a: $1+1+16 = 18$. Se prendiamo 18 g di acqua otteniamo una grammomolecola d'acqua.

Spesso, sia il concetto di grammoatomo che il concetto di grammo-molecola, si può esprimere indifferentemente chiamandolo con il nome "mole". Una mole (M) di sostanza o di elemento è quella quantità di sostanza o di elemento pari al suo peso molecolare o al suo peso atomico rispettivamente espressi in grammi. Per essere più corretti, il concetto di mole si applica quando vogliamo considerare la concentrazione di una sostanza in una soluzione liquida, all'interno della quale viene sciolta appunto questa sostanza. Se prendiamo un litro di acqua e al suo interno facciamo sciogliere 80 grammi di bromo, otteniamo una soluzione 1 molare (1 M) di bromo. Infatti il peso atomico del bromo è pari a 79,9 quindi circa uguale a 80.

Ma che utilità possiamo ottenere da questo fatto ? In base al principio di Avogadro sappiamo che 1 mole di rame contiene lo stesso numero di atomi di una mole di ferro. Oppure, possiamo anche dire che una mole di argento contiene lo stesso numero di atomi di una mole di bromo. Ancora, possiamo affermare che una mole di acqua contiene lo stesso numero di molecole di una mole di alcol etilico ecc. Ma per capire meglio dobbiamo fare un esempio più concreto. Se abbiamo una soluzione contenente 107,87 grammi di argento (il peso atomico dell'argento è 107,87) e la facciamo reagire con una soluzione contenente 80 grammi di bromo, possiamo avere una reazione stechiometrica. Questo significa che, tutti gli atomi di argento della prima soluzione, reagiscono con tutti gli atomi di bromo della seconda soluzione. Si forma infatti, bromuro di argento. Questo fatto, come vedete, è molto importante per poter condurre una reazione chimica e prevederne i risultati finali. Ecco spiegato perché, in alcuni laboratori di questo modulo, siamo stati costretti a pesare o in ogni caso, a stabilire, con certe approssimazioni, determinate quantità delle sostanze chimiche interagenti. Oggi sappiamo che il numero di Avogadro è pari a **6,0225 10^{23}** . Quindi, sempre per fare un esempio, in 80 grammi di bromo siamo certi di avere $6,0225 \cdot 10^{23}$ atomi di bromo. Inoltre, sappiamo che 1 mole di gas (ideale) nelle condizioni di pressione 1 atm e a 0°C, occupa un volume costante di circa **22,414 litri**. Quindi 16 grammi di ossigeno atomico, nelle condizioni sopra citate occuperebbero certamente un volume pari a circa 22,4 litri. Nel caso dei gas biatomici bisogna cercare di non confondersi infatti, l'ossigeno essendo tipicamente presente in natura sottoforma di (O_2) avrebbe un peso molecolare pari a 32 (il doppio di 16). Per tale ragione in realtà saranno 32 grammi di ossigeno che occuperebbero nelle condizioni standard un volume di 22,414 litri.

I chimici fanno distinzione fra il concetto di **molalità** e quello di **molarità**. Il primo si riferisce ad un rapporto moli/peso, per esempio una mole su un kilogrammo mentre il secondo si riferisce ad un rapporto moli/capacità, per esempio una mole su un litro.

NOTA 1:

Per quanto riguarda la configurazione degli spin degli atomi, attualmente si parla di strutture molto peculiari definite ORMEs (Orbitally Rearranged Monoatomic Element). Questi atomi, che pare possono essere ottenuti con procedimenti fisico chimici molto particolari, possiedono un elettrone spaiato sull'ultima orbita che conferisce all'atomo alcune tipiche caratteristiche magnetiche.

Alcuni studiosi fanno notare come gli ORMES più importanti siano quelli che si ottengono dalla serie dei metalli preziosi del gruppo del platino come l'oro, il rodio, il rutenio ecc. Si conoscono anche alcune dubbie procedure di preparazione quasi sempre riportate da libri o da siti non molto rigorosi da un punto di vista scientifico. Attualmente si sostiene addirittura che queste configurazioni chimiche molto particolari, siano conosciute empiricamente da svariati secoli e siano state utilizzate in passato per preparare sostanze utilizzate dall'alchimia. Poiché solo pochi ricercatori stanno oggi studiando queste configurazioni, si possiedono attualmente pochissime informazioni a riguardo, pertanto queste considerazioni non possiamo considerarle scientificamente attendibili.

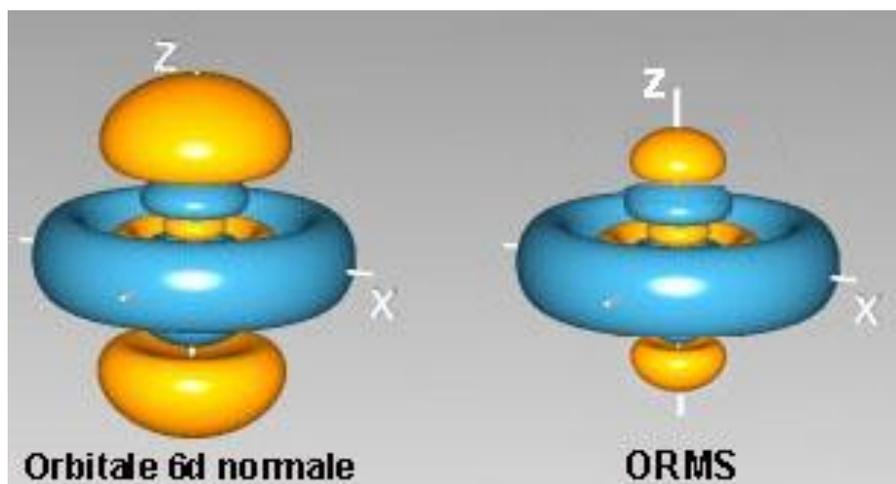


Fig. 36.11 - Un ipotetica rappresentazione di un arrangiamento dell'orbitale 6d secondo l'ipotesi degli ORMES -

NOTA 2:

A riguardo della capacità solvente delle molecole dipolari dell'acqua per quanto riguarda i sistemi cristallini ionici come il cloruro di sodio (vedi esempio precedente), ci sono state recentemente alcune osservazioni contraddittorie.

Alcuni studiosi fanno notare che l'energia di dipolo posseduta dalle molecole di acqua non è in grado di raggiungere, almeno a temperatura ambiente, i 4 o 5 eV necessari, affinché il sistema degli aquoioni possa rompere il legame ionico del sale. L'esempio precedente riportato in questo stesso capitolo, per quanto è ricavato dalla letteratura (1*) fa riferimento infatti, ad una carica isolata, per la quale, come abbiamo visto, la forza elettrica di dipolo è associata ad una energia di 0,223 eV. L'edificio ionico è invece costituito da un reticolo stabile le cui forze di dispersione non sono paragonabili a cariche isolate. Facciamo notare al lettore che in una nota del capitolo 10 abbiamo parlato della moderna teoria dell'acqua spiegata secondo il nuovo paradigma dei **domini di coerenza**. Ebbene, secondo questa teoria poiché un dominio di coerenza oscilla da un ground state di riferimento fino a 12,06 eV esistono le condizioni affinché questa energia può essere liberata e l'edificio ionico quindi può essere distrutto.

(1*) Fisica per scienze e ingegneria di A.C.. Melisinos e F. Lobkowicz -Piccin-