

Il legame chimico

Materiali occorrenti:

Benzene - Tetracloruro di carbonio - Alcool etilico - Acetone - Paraffina - Glucosio Cloruro di sodio - Iodio - Vetreria.

Esecuzione dell'esperienza:

Parte prima: polarità dei liquidi:

Si pone in una buretta del *benzene*; in una seconda buretta si pone dell'*acqua* distillata. Si montano entrambe le burette su un apposito sostegno.

Si prende una *bacchetta di plastica* e la si strofina con uno straccio di lana per elettrizzarla, caricandola negativamente. Si apre il rubinetto della buretta contenente l'acqua avvicinando al sottile getto la bacchetta; si nota una deflessione del getto molto evidente. Si compie la stessa operazione con la buretta contenente il benzene: non si nota alcuna deflessione.

In base a tali osservazioni è possibile classificare l'acqua come un solvente polare e il benzene come solvente apolare.

La molecola dell'**acqua** è, infatti, un *dipolo* con una zona ad addensamento di *carica positiva* dalla parte dei due atomi di *idrogeno*, ed una ad addensamento di *carica negativa* dalla parte dell'atomo di *ossigeno*; a causa di questa configurazione essa risente della presenza di un campo magnetico (*vedere fig. 1*).

La molecola del **benzene** non è dipolare. Infatti, pur essendo il *legame C—H* del tipo *covalente polare*, la struttura regolare della molecola fa sì che il baricentro delle cariche si trovi al centro geometrico della struttura, annullando l'effetto di tali cariche (*vedere fig. 2*).

Parte seconda: prove comparative di miscibilità:

Si effettuano prove comparative della miscibilità dei liquidi di cui si dispone, traendone le dovute conclusioni.

Acqua + Benzene: si prelevano 2 mL circa di **benzene** versandoli in una provetta contenente alcuni mL di **acqua**; si agita e si osserva, in breve, lo stratificarsi del benzene ($d=0.88$) sull'acqua ad indicare una assenza evidente di miscibilità.

Acqua + Tetracloruro di carbonio: si opera come nell'esempio precedente; si osserva il depositarsi del **tetracloruro di carbonio** ($d=1.59$) sul fondo della provetta, ad indicare una evidente non miscibilità con l'**acqua**. Il tetracloruro di carbonio pur presentando legami di tipo *covalente polare*, ha una struttura molecolare regolare a forma di tetraedro, per cui il baricentro delle cariche si trova nel centro geometrico della struttura, annullando, come nel caso del benzene, l'effetto dei dipoli (*vedere fig. 3*).

Benzene + Tetracloruro di carbonio: si prelevano 2 mL di **benzene** ponendoli in una provetta contenente altrettanto **tetracloruro di carbonio** ; si agita e si osserva una completa miscibilità tra i due solventi. Ciò conferma quanto emerso nelle prove della prima parte che avevano evidenziato un comune carattere non-polare.

Acqua + Alcool etilico: si aggiungono 2 o 3 mL di **alcool etilico** ad una provetta contenente alcuni mL di **acqua**; si osserva, in breve, una completa miscibilità. Ciò evidenzia un comportamento polare dell'alcool etilico.

Benzene + Alcool etilico: ad una provetta contenente 2 o 3 mL di **alcool etilico** si aggiungono 2 mL di **benzene**. Si agita e si osserva una quasi completa miscibilità. Questo, al contrario della prova precedente, evidenzia un comportamento non-polare dell'alcool etilico. Esso presenta, infatti, nella sua molecola un gruppo *-OH* che consente una attività di solvente polare ed una parte idrocarburica CH_3-CH_2- che ne conferisce attività anche di solvente non-polare (*vedere fig. 4*).

Acqua + Acetone: si versano in una provetta contenente alcuni mL di **acqua** simile quantità di **acetone**; si agita e si osserva una completa miscibilità. L'acetone appare, quindi, un solvente polare.

Benzene + Acetone: si pongono in una provetta 2 mL di **benzene** e ad essi si aggiunge altrettanto **acetone**; si agita e si vede una completa miscibilità. Da questa prova si evince che l'acetone presenta anche un comportamento non-polare. Esso presenta, infatti, un *legame covalente polare* $C=O$, responsabile dell'aspetto di solvente polare ed una parte di molecola di origine idrocarburica CH_3-C-CH_3 , dalla quale deriva l'attività di solvente non-polare (*vedere fig. 5*).

Nota operativa: nelle prove descritte il benzene può essere sostituito da altro solvente non-polare, quale la **benzina** per smacchiare che è costituita per la maggior parte da esano.

Parte terza: solubilità di solidi nei liquidi polari e non-polari:

Si preparano quattro provette contenenti, ciascuna, 2 o 3 mL di *benzene*; analoga operazione per quattro provette contenenti *acqua* e per quattro contenenti *alcool etilico*.

3.1 - Solubilità nel benzene:

Si prendono le provette contenenti il **benzene** e si aggiunge in una un pezzettino di **paraffina**, in una seconda alcuni cristalli di **glucosio**, nella terza alcuni cristalli di **iodio** ed, infine, nella quarta una punta di spatola di **cloruro di sodio**.

Nella prima provetta si osserva la completa solubilizzazione della **paraffina**; infatti la stessa è un idrocarburo saturo e, pertanto, a molecola del tutto apolare; infatti le molecole del benzene, più piccole, possono inserirsi tra quelle della paraffina solvatandole. I legami che si formano tra solvente e soluto sono molto deboli ed il processo di solubilizzazione è molto più lento di quello che avviene tra solventi e soluti polari.

Nella seconda si non si osserva una apprezzabile solubilizzazione del **glucosio**; esso presenta una polarità abbastanza accentuata dovuta ad addensamenti di cariche sui gruppi $-O-H$, mentre parte della molecola ha caratteristiche apolari di grado decisamente minore (*vedere fig. 6*).

Nella terza provetta si evidenzia un'ottima solubilizzazione dello **iodio** tale da conferire al solvente un colore viola intenso. Lo iodio è infatti una sostanza covalente molecolare, per cui è preminente il carattere apolare. Le *forze di Van der Waals* del solvente e del soluto sono dello stesso tipo, per cui si ha completa solubilità.

Nella quarta provetta si nota una quasi totale non solubilità del **cloruro di sodio**; questo è, come noto, un *composto ionico* e, quindi, fortemente polare.

3.2 - Solubilità in acqua:

Si passa all'osservazione della serie di provette contenenti **acqua**.

Si osserva una completa solubilizzazione del **cloruro di sodio**, *solido ionico*; si ha che ogni *catione* (+) attira e lega a sé, con legame ione-dipolo, l'atomo di ossigeno (a parziale carica negativa) di alcune molecole d'acqua. Allo stesso modo l'*anione* (-) attira e lega a sé gli atomi di idrogeno (a parziale carica positiva) di altre molecole di acqua. Questo processo è detto **solvatazione**.

L'energia dei legami che si formano è maggiore di quella dei legami rotti; l'energia totale, perciò, diminuisce.

Anche nel caso del **glucosio** si verifica una completa solubilizzazione, ma con meccanismi diversi. Nello zucchero, infatti, le molecole sono tra di loro legate da *legami ad idrogeno*. L'acqua presenta, come è noto, uguali legami per cui molecole di essa possono legarsi a molecole superficiali dei cristalli, rompendo i legami del solido. Le molecole di quest'ultimo vanno progressivamente in soluzione. Questo processo avviene solo quando le molecole del solvente e quelle del soluto sono abbastanza piccole e dotate di elevata energia cinetica. Questa è, tuttavia, una forma di *solubilità meccanica*.

Per quanto riguarda lo **iodio**, la solubilizzazione è limitata in quanto esso è un solido *covalente apolare*; pertanto le molecole dell'acqua determinano la formazione nel solido di un dipolo indotto con conseguente parziale solvatazione.

Infine, nel caso della **paraffina** non si verifica una evidente solubilizzazione in quanto le particelle di questa sono fortemente *apolari* per cui l'acqua non è in grado di indurre, se non in minima parte, la formazione di dipoli.

In generale i **composti organici** per essere solubili in acqua devono contenere nella loro molecola **gruppi ionici** (ad es. $-COO^-$, $-NH_3^+$, $-S^-$) o gruppi in grado di formare legami ad idrogeno (ad es. $-OH$, $-N^+$, $=NH$, $=CO$); questi gruppi sono detti **idrofilici**.

I gruppi non idrofilici sono detti **idrofobici** o **lipofili** (ad es. $-CH_3$, $-(CH_2)_nCH_3$, $-C_6H_5$).

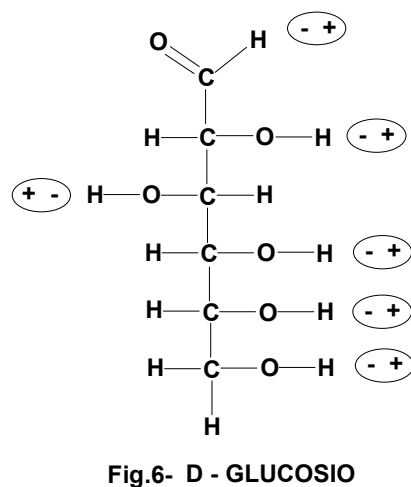
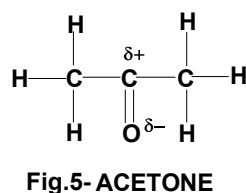
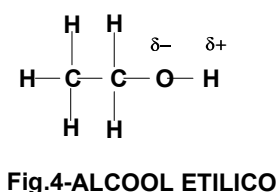
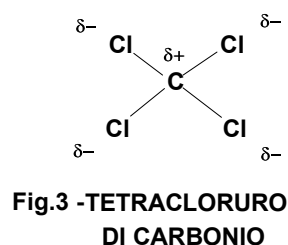
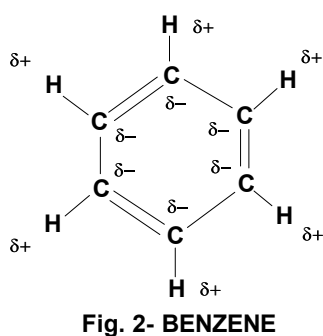
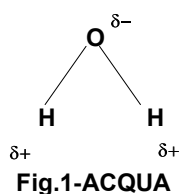
Per quanto visto un composto organico che non contiene gruppi idrofilici risulta insolubile in acqua; se contiene gruppi idrofilici e gruppi idrofobici insieme il grado di solubilità dipende dal prevalere del carattere idrofilico.

La serie delle provette con l'**alcol etilico** presenta un comportamento intermedio, dovuto alla già considerata struttura della sua molecola. La **paraffina** sarà sciolta solo in piccola parte, il **glucosio** in modo quasi completo, lo **iodio** in modo evidente ed il **cloruro di sodio** in quantità minore. Anche in questo caso valgono le considerazioni precedenti.

Per sciogliere un solido in un solvente è necessario rompere i legami esistenti tra le particelle che formano il solido stesso ed i legami delle molecole del solvente, per potervi "inserire" dette particelle. Per fare questo occorre **energia**.

Se le particelle del solido da sciogliere formano con le molecole del solvente legami più forti di quelli che devono rompere, il bilancio energetico è positivo: nel processo il sistema consuma energia per rompere i legami esistenti, ma ne libera una quantità maggiore formando legami più forti e/o più numerosi. Per questo la soluzione ha energia minore rispetto al sistema soluto + solvente.

Tav.1 - Formule di struttura



Legame ionico e covalente negli alogenuri d'argento

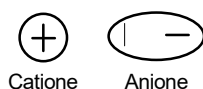
Materiali occorrenti:

Nitrato d'argento sol. 0.1 M - Cloruro di sodio crist. - Ioduro di potassio crist. - Bromuro di potassio crist. - Fluoruro di calcio crist. - Vetreteria.

Richiami teorici:

Il carattere covalente di un legame aumenta, come è noto, con il diminuire della differenza di elettronegatività. Aumentando il carattere covalente l'anione alogenuro diviene più polarizzabile.

Polarizzazione: se consideriamo un anione monoatomico vicino ad un catione possiamo osservare che l'attrazione operata dalla carica positiva del catione produce una deformazione della nube elettronica dell'anione, dovuta alla tendenza di un doppietto elettronico a portarsi verso il catione (zona tra i due nuclei). Maggiore è la deformazione, maggiore sarà il carattere covalente del legame.



Questa capacità da parte dei cationi di produrre le deformazioni degli anioni è detta *potere polarizzante*.

I cationi con maggior potere polarizzante sono quelli più piccoli e dotati di carica elevata (es. Al^{3+}).

Gli anioni che facilmente subiscono la deformazione sono detti "*polarizzabili*"; tra gli anioni più polarizzabili vi sono quelli a grande dimensione (es. I^-) in quanto il nucleo esercita una minore influenza sugli elettroni più esterni.

Per questo i composti formati da cationi piccoli ad elevata carica ed anioni grandi presentano legami ad elevato carattere covalente.

Prendiamo in esame gli alogenuri dell'argento, osservando la loro **elettronegatività** (χ), il loro **raggio ionico** (r.i.) ed il loro comportamento.

Fluoruro di argento (AgF): Ag^+ : r.i. = 1.26 Å, $\chi = 1.4$. F^- : r.i. = 1.36 Å, $\chi = 4.1$.

Come si nota il catione Ag^+ non è molto piccolo e non è dotato di carica molto elevata (+1); l'anione F^- non è molto grande e, quindi, risulta difficilmente polarizzabile. Ne consegue la formazione di un composto a prevalente carattere ionico. Anche l'esame della differenza di elettronegatività ($\Delta\chi = 4.1 - 1.4 = 2.7$) conferma quanto sopra; il carattere del legame è ionico per circa il 84 % e covalente per il 16 %.

Cloruro di argento (AgCl): Ag^+ : r.i. = 1.26 Å, $\chi = 1.4$. Cl^- : r.i. = 1.81 Å, $\chi = 2.9$.

In questo caso l'anione Cl^- è di dimensioni maggiori e quindi più facilmente polarizzabile. Anche l'esame della differenza di elettronegatività ($\Delta\chi = 2.9 - 1.4 = 1.5$) ci porta a concludere che il legame ha un carattere ionico del 48 % ed uno covalente del 52 %.

Bromuro di argento (AgBr): Ag^+ : r.i. = 1.26 Å, $\chi = 1.4$. Br^- : r.i. = 1.95 Å, $\chi = 2.8$.

Aumentano le dimensioni dell'anione che diviene ancor più polarizzabile; anche la differenza di elettronegatività ($\Delta\chi = 2.8 - 1.4 = 1.4$) ci dimostra una percentuale di legame ionico del 40 % circa ed uno covalente del 60 % circa.

Ioduro di argento (AgI): Ag^+ : r.i. = 1.26 Å, $\chi = 1.4$. I^- : r.i. = 2.16 Å, $\chi = 2.2$.

Le dimensioni dell'anione aumentano ancora, per cui lo stesso risulta ancor più polarizzabile; anche la differenza di elettronegatività ($\Delta\chi = 2.2 - 1.4 = 0.8$) diminuisce e ciò indica una percentuale di legame ionico di circa il 15 % ed una di legame covalente del 85 % ca. .

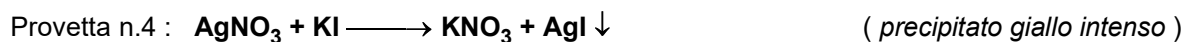
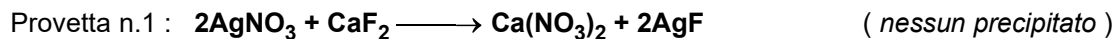
Conseguenza dell'aumento di polarizzazione e, quindi, del carattere covalente del legame negli alogenuri di argento, partendo da AgF, poi ad AgCl, ad AgI e fino ad AgBr, è la diminuzione della solubilità in acqua dei composti stessi.

L'esperienza pone in evidenza detta differente solubilità.

Esecuzione dell'esperienza:

Si preparano 8 provette contenenti 4 o 5 mL di *acqua distillata*. Si pongono le stesse in un portaprovette; si aggiunge a 4 provette 1 mL circa di *nitrato di argento* sol. 0.1M ciascuna, si fa sciogliere restanti provette una punta di spatola dei quattro *alogenuri*, ovviamente uno per provetta. Si agita con una bacchetta fino a completa soluzione e, quindi, si versano le soluzioni degli alogenuri nelle 4 provette contenenti il nitrato di argento.

Avvengono le seguenti reazioni di doppio scambio:



Come si può osservare il composto AgF risulta molto solubile, mentre nei tre casi successivi si osserva la formazione di precipitati gradualmente più intensi e colorati, in relazione all'aumento del carattere covalente del legame.