La Chimica diventa scienza: "dal mondo del pressappoco all'universo della precisione"

Eleonora Aquilini

Perché un metallo per riscaldamento può oltre che fondere calcinare? Che tipo di spiegazione si può dare di questo fenomeno?

Piombo (calcinazione) ⟶ calce gialla (litargirio)

Litargirio (calcinazione) ⟶ calce rossa (minio)







Come è possibile spiegare l'aumento di peso? Perché la calcinazione si verifica alla superficie dei metalli? Perché la calcinazione avviene più facilmente in recipienti aperti, quali la capsula?

Già prima del Settecento si era capito che anche la calcinazione (come la combustione delle sostanze combustibili) dei metalli è una trasformazione che si verifica soltanto in presenza di aria:

era stata in questo modo fornita una prima risposta alle ultime due domande precedenti, ma non era stata data spiegazione soddisfacente del fenomeno ed in particolare non era stata individuata quale fosse la funzione dell'aria.

La teoria delle particelle ignee

metallo + particelle ignee → calce metallica

Il fatto che si parlasse di fuoco in termini di corpuscoli del fuoco ci rivela la loro concezione: questi scienziati pensavano che il fuoco fosse materia, anche se di tipo particolare. Il fuoco avrebbe dovuto infatti essere costituito di particelle così sottili da poter passare attraverso i recipienti.

La teoria del flogisto

Alcune sostanze, i combustibili, benché dall'aspetto siano molto diversi fra loro, possono bruciare perché contengono una sostanza particolare (chiamata flogisto) che ha la capacità, quando esce dal combustibile che si sta consumando, di trasformarsi in fuoco.

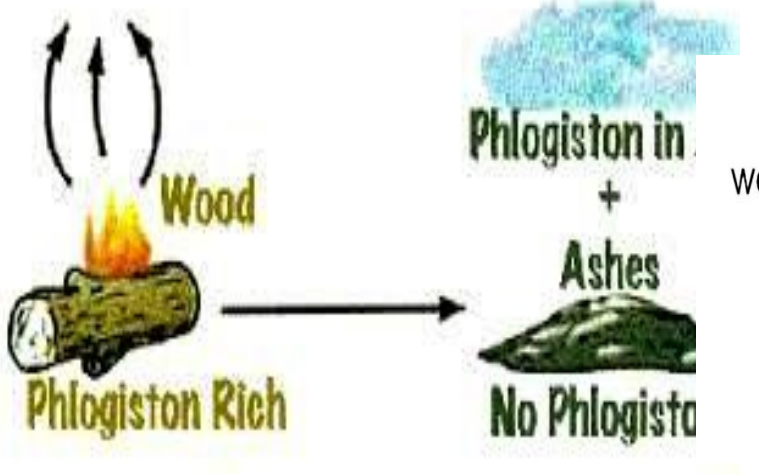
combustibile (innesco) → flogisto (luce + calore) + cenere

L'aria è concepita come lo strumento fisico essenziale della combustione, ma l'aria non ha nessuna funzione chimica, non si combina con il combustibile

Secondo Stahl *anche la calcinazione dei metalli può essere spiegata in modo simile alla combustione*.

combustibile (innesco) → flogisto (luce + calore) + cenere

metallo → flogisto + calce metallica



wood = ash + phlogiston





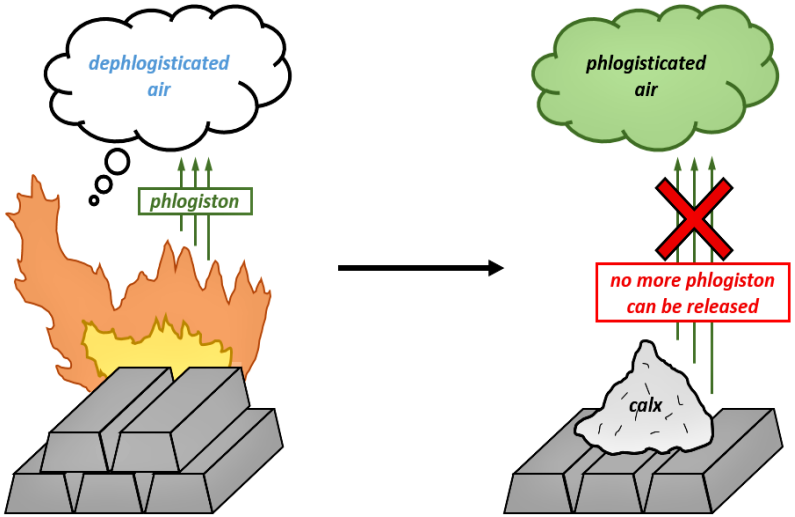


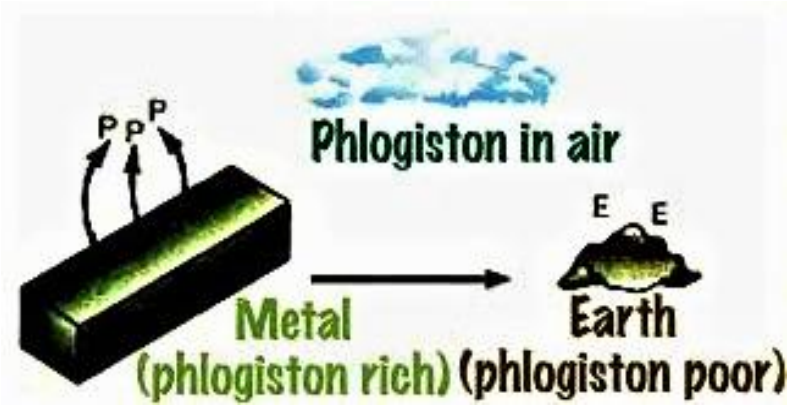
phlogiston

phlogiston phlogiston

+

ash


dephlogisticated air
phlogiston
phlogisticated air
no more phlogiston can be released
calx


P P P
Phlogiston in air
E E
Metal
Earth
(phlogiston rich)
(phlogiston poor)





To explain combustion of wood:



IL PARADOSSO DELLA VARIAZIONE DI PESO

⇨ *com'è infatti possibile che un metallo perda qualcosa, il flogisto, e produca una sostanza più pesante?*

Questa domanda mette in evidenza, per noi, una *contraddizione insanabile* nella teoria del flogisto; ma tale non risultò durante il Settecento, prima dell'affermazione del principio della conservazione del peso (della massa).

Anche il principio della conservazione del peso (della massa) è una legge tutt'altro che evidente:

⇨ *in molte reazioni chimiche il peso (massa) sembra non conservarsi*

la variazione di peso (e non la conservazione) non risultava assurda in quanto le trasformazioni chimiche erano considerate in generale qualcosa di magico.

Se con le reazioni chimiche è possibile ottenere (creare) sostanze completamente diverse da quelle iniziali, non avrebbe potuto anche essere possibile un aumento o una diminuzione di peso?

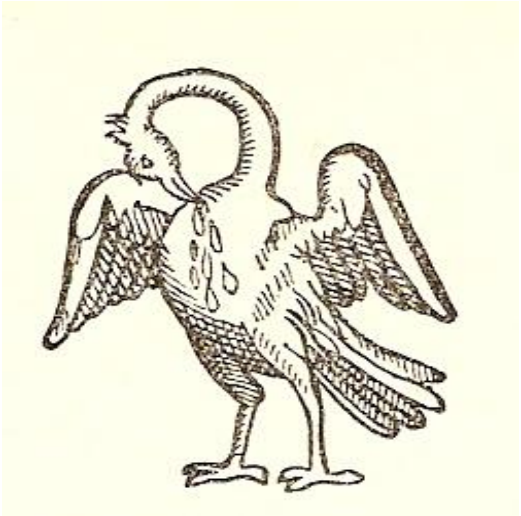
Prima di Lavoisier il peso era ritenuto dalla maggior parte degli scienziati una proprietà della materia di scarsa importanza per la spiegazione dei fenomeni chimici.

Lavoisier :

"Il grande merito di Stahl è di aver capito la somiglianza, oggi riconosciuta da tutti, tra metalli e combustibili e tra calcinazione e combustione"

LA RIVOLUZIONE CHIMICA: IL TRIONFO DELLA MISURA

Esperienze di Lavoisier sulla trasmutazione dell'acqua in terra per distillazione



1772: la scoperta fondamentale

Lo storico della chimica Guerlac ha definito il 1772 l'anno cruciale della rivoluzione chimica.Lavoisier effettuò delle scoperte rivoluzionarie:

1. *il fosforo e lo zolfo, quando bruciano trasformandosi rispettivamente in acido fosforico e solforico, "assorbono" aria;*
2. *la calcinazione dei metalli avviene in modo simile, in quanto, anche in questo caso, abbiamo "assorbimento" di aria.*

“Sono circa otto giorni che ho scoperto che lo zolfo, bruciando, invece di perdere peso, ne acquista ... avviene la stessa cosa con il fosforo: questo aumento di peso deriva da una quantità prodigiosa di aria che si fissa durante la combustione e che si combina con i vapori.

Questa scoperta, che ho constatato con delle esperienze che considero decisive, mi ha fatto pensare che ciò che ho osservato nella combustione dello zolfo e del fosforo avrebbe potuto aver luogo con tutte le sostanze che acquistano peso con la combustione e la calcinazione; e mi sono persuaso che l'aumento di peso delle calci metalliche deriva dalla stessa causa. L'esperienza ha completamente confermato le mie congetture ..."

teoria del flogisto

⇨ *zolfo (innesco)* → *luce + calore + acido solforico + flogisto*

metallo (calcinazione) → *calce metallica + flogisto*

teoria di Lavoisier

⇨ *zolfo + aria (innesco)* → *luce + calore + acido solforico*

⇨ *metallo + aria (calcinazione)* → *calce metallica*

La calcinazione dello stagno in recipienti chiusi

Lavoisier dopo aver introdotto in una storta di vetro una quantità nota di stagno richiude ermeticamente l'estremità del collo del recipiente ed inizia il riscaldamento. Dopo pochi minuti si forma una pellicola nera (ha inizio la calcinazione); dopo mezz'ora la quantità di polvere nera non aumenta più;



La calcinazione dello Stagno in ambienti chiusi

dopo un'ora la storta viene lasciata raffreddare e ripesata: Lavoisier constata che *il peso del recipiente chiuso, nel quale aveva introdotto il metallo, rimane sostanzialmente inalterato*, mentre il peso del *solo metallo calcinato aumenta*.

Com'è possibile spiegare il fatto che mentre il peso totale rimane invariato, il peso del metallo calcinato aumenta ($peso_{storta} + peso_{metallo} = peso_{storta} + peso_{calce\ metallica}$)*?*

la trasformazione è avvenuta con la *conservazione del peso*, cioè il peso totale delle sostanze prima della calcinazione (reagenti) è uguale al peso totale delle sostanze dopo la calcinazione (prodotti). Lavoisier ha infatti constatato sperimentalmente che il peso del recipiente chiuso prima della calcinazione è uguale al peso del recipiente chiuso dopo la calcinazione.

. Lavoisier, essendo la trasformazione avvenuta con la conservazione del peso, avanza la ovvia previsione, confermata dalla conclusione dell'esperimento, che l'eventuale *aumento di peso del metallo non possa che essere attribuito alla combinazione del metallo con una parte di aria contenuta nel recipiente*.

Che cosa dovrebbe succedere all'apertura della storta dopo la calcinazione?

Ripesando la storta aperta dopo la calcinazione, si ha un aumento di peso in quanto entra dell'aria. Se l'ipotesi di Lavoisier è corretta, che relazione vi è fra il peso dell'aria entrata nella storta e il peso del metallo calcinato?

Lavoisier al momento dell'apertura della storta sente un sibilo della durata di 5/6 secondi, dovuto all'aria che entra nel recipiente. *Il peso dell'aria che entra per rimpiazzare l'aria che si è combinata con lo stagno corrisponde esattamente all'aumento del peso dello stagno*.

Peso storta +peso metallo +peso aria= P1

Peso storta + peso calce di Stagno + peso aria residua +peso aria che entra= P2

Peso aria che entra dopo la calcinazione= (P2-P1) = parte di aria che si è combinata con lo stagno

È con esperimenti di questo tipo, *condotti in recipienti chiusi* che Lavoisier fu in grado di confermare due dei principi basilari della chimica:

1) *il principio di conservazione del peso (della massa);*

. 2) *la combustione e la calcinazione dei metalli sono due fenomeni che avvengono per combinazione con l'aria.*

Era ben noto prima di Lavoisier, che alcuni metalli aumentavano di peso quando venivano calcinati (cioè arrostiti). Inoltre dalla metà del XVIII secolo questa ***osservazione qualitativa*** *fu riconosciuta essere incompatibile per lo meno con la più semplice versione della teoria del flogisto, teoria che sosteneva che il flogisto sfuggiva dal metallo durante la calcinazione. Ma fino a quando la discrepanza rimaneva qualitativa, essa poteva essere superata in vari modi; forse il flogisto aveva peso negativo, forse le particelle di fuoco si collocavano nel metallo arrostito. Lo sviluppo delle tecniche pneumatiche* ***trasformò l'anomalia qualitativa in una quantitativa****. Nelle mani di Lavoisier esse, mostrarono* ***quanto peso si era acquistato e da dove veniva.*** *Erano questi i dati che le precedenti teorie non riuscivano a trattare.*

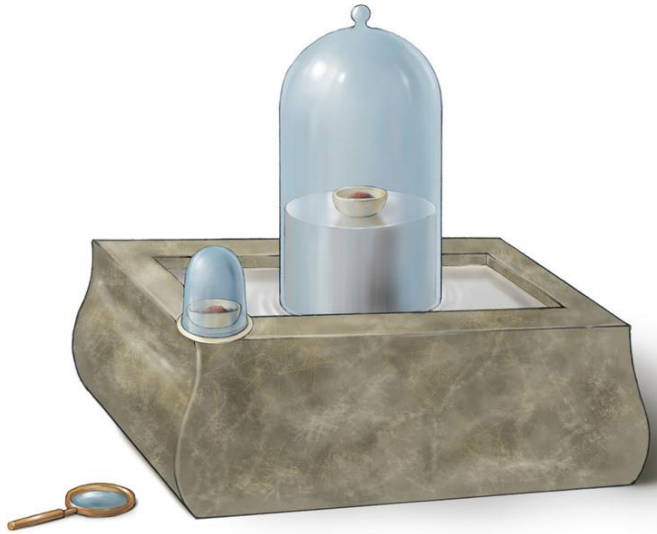
Nella pratica scientifica i problemi di verifica effettiva implicano sempre il confronto di due teorie, tra di loro e con il mondo. In questo triplice confronto la misura ha una particolare utilità.

(Kuhn, La tensione essenziale, pp.227,228,229)

Lavoisier esegue *"innumerevoli esperimenti"* di calcinazione dei metalli e di combustione (fosforo e zolfo) e verifica che in tutti i casi si ha un innalzamento del liquido all'interno della campana del bagno pneumatico di circa 1/5 – 1/6 del volume iniziale, cioè l'aria reagisce in minima parte.

Quindi Lavoisier si trova ad affrontare un nuovo problema che sembra mettere in dubbio le sue convinzioni. Perché l'aria non reagisce completamente?





Quando Lavoisier si sentì sufficientemente sicuro della sua scoperta cruciale (l'ipotesi di combinazione con l'aria), gli esperimenti condotti in bagni pneumatici gli permisero di effettuare un ulteriore passo in avanti.

Se si accetta l'ipotesi che questi fenomeni sono dovuti alla combinazione con l'aria, questo fatti non possono che essere spiegati con un'ulteriore ipotesi, e cioè che *soltanto una frazione dell'aria sia attiva* (in grado di mantenere la calcinazione e la combustione).

“Più circostanze sembrerebbero in grado di portarci a credere che tutta l’aria che respiriamo non è adatta a fissarsi per dare le calci metalliche, ma che esiste nell’atmosfera un fluido elastico particolare che si trova miscelato con l’aria, ed è al momento in cui la quantità di questo fluido contenuto sotto la campana è consumata che la calcinazione non può più aver luogo”

A.L. Lavoisier

Una volta formulata questa ipotesi, che tipo di prove la possono confermare?

1) l'ipotesi fondamentale che sostiene tutto il ragionamento è quella del 1772: i metalli ed i combustibili si combinano durante la calcinazione e la combustione con l'aria;

2) Lavoisier aveva già ipotizzato, in relazione all'esperienza di combustione del fosforo, che l'aria non fosse una sostanza semplice (1/5 di aria veniva consumato);

3) alla fine del 1774, Lavoisier venne a conoscenza della scoperta, fatta da Priestley, di un'aria più attiva dell'aria atmosferica;

4) Lavoisier, non immediatamente, ma comunque entro il 1777, effettuò un altro esperimento di decisiva importanza: racchiuse, in un dispositivo adatto, 4 once di mercurio e 50 pollici di aria e riscaldò il tutto a fuoco moderato per 12 giorni. Terminato il riscaldamento osservò che l'aria era diminuita di circa 1/6 del suo volume iniziale e che si era formata una "considerevole" quantità di calce di mercurio. L' aria residua risultava molto diversa dall'aria atmosferica, ma non era neppure aria fissa ;

5) Lavoisier formula l'ipotesi capace di spiegare e di collegare le osservazioni sperimentali indicate nei punti 2, 3, 4: "l'aria atmosferica non è una sostanza semplice, un elemento, come credevano gli antichi e come si è supposto fino ai nostri giorni", ma una miscela di sostanze costituite essenzialmente da due gas, dei quali quello inattivo (mofeta) è presente in maggiori quantità.



Nell’ottobre del 1774, a Parigi, Lavoisier incontra Joseph Priestley che gli comunica i risultati di esperimenti effettuati oltremanica sul riscaldamento della calce rossa di mercurio …

Joseph Priestley (1733-1804)





PRIESTLEY E L'ARIA DEFLOGISTICATA

Priestley, con esperimenti condotti sulla decomposizione della calce rossa di mercurio, aveva ottenuto un'aria che rendeva più vigorosa la combustione di una candela ed era particolarmente buona da respirare.

Con successivi esperimenti era arrivato a ipotizzare che la calce avesse assorbito tutto il flogisto, diventando metallo, lasciando nel recipiente dell'aria più respirabile dell'aria comune. Aveva osservato che le cavie sopravvivevano più a lungo in quest'aria che nell'aria comune e lui stesso aveva provato a inalarne una boccata, sentendo "*il petto particolarmente leggero e libero per parecchio tempo dopo*".

Aveva definito questo particolare tipo di aria: **"ARIA DEFLOGISTICATA"** non comprendendo che si trattasse invece di un nuovo gas.

2.2 La conferma sperimentale dell'ipotesi di Lavoisier

Lavoisier, ripete gli esperimenti di Priestley sulla decomposizione della calce rossa di mercurio ma ***li interpreta in modo completamente diverso***. Analizza *l'aria più attiva dell'aria atmosferica* che si ottiene dal processo e intuisce un legame con quanto già trovato in precedenza nel 1773.

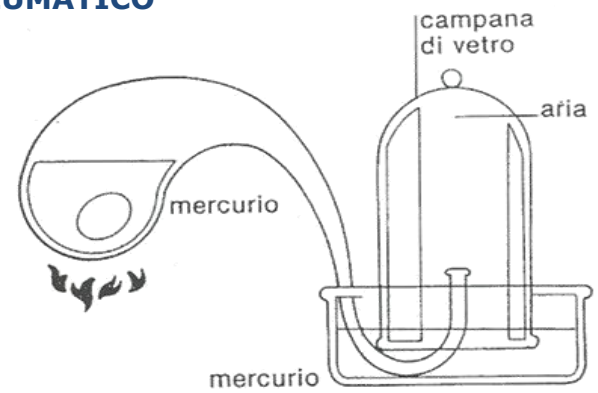
Quella che per Priestley era semplicemente aria cui era stato tolto il flogisto, secondo l'ipotesi di Lavoisier era ***un componente dell'aria comune***, *in grado di mantenere la combustione e la respirazione, di combinarsi coi metalli nella calcinazione e con i combustibili nella combustione*.



Lavoisier, eseguendo un altro esperimento di decisiva importanza, fu in grado di confermare la sua ipotesi e di risolvere il problema della composizione dell'aria.

LA CALCINAZIONE DEL MERCURIO NEL BAGNO PNEUMATICO

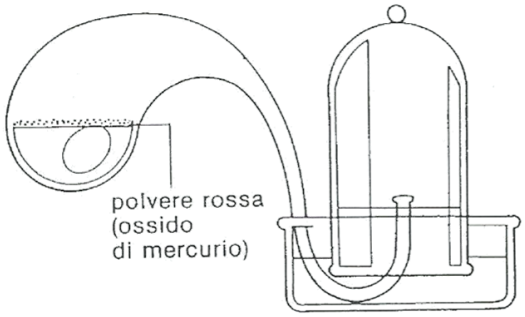
Lavoisier racchiuse, in un dispositivo adatto, 4 once di mercurio e 50 pollici di aria e riscaldò il tutto a fuoco moderato per 12 giorni.



Il mercurio contenuto nel vaso viene riscaldato su carbone.
Il tubo si apre nell'aria contenuta nella campana sopra il mercurio.

Terminato il riscaldamento osservò che l'aria all'interno della campana di vetro era diminuita di circa 1/5 del suo volume iniziale e che si era formata una "considerevole" quantità di calce di mercurio.

L'aria residua, una volta analizzata, risultava molto diversa dall'aria atmosferica, non manteneva la combustione ma non era neppure aria fissa.



Dopo aver scaldato a lungo, nel vaso compare una polvere rossa che "galleggia" sul mercurio.
Nella campana il livello del mercurio si è alzato e occupa 1/5 del volume precedentemente occupato da un "qualcosa" che era presente nell'aria e che è stato consumato.

…..Il 26 Aprile 1775 Lavoisier lesse all' Académie una memoria sulla natura del principio che si combina con i metalli durante la calcinazione

Il principio che si combina con i metalli e che ne aumenta il peso, non è che la parte più pura dell'aria che ci circonda, che respiriamo, la quale passa in questa operazione dallo stato di espansione a quello di solidità.

1)Secondo voi le argomentazioni e le esperienze effettuate da Lavoisier a sostegno del suo ragionamento sono convincenti? Possiamo ritenere che l'esperienza della calcinazione del mercurio nel bagno pneumatico sia stata decisiva per confermare la sua congettura e cioè che l'aria è formata principalmente da due gas, di cui solo uno "attivo" mentre l'altro è "inerte"?

“Ecco qua la specie di prova più completa a cui si può arrivare in chimica: la decomposizione dell’aria e la sua ricomposizione e ne risulta evidentemente: 1) che i 5/6 dell’aria che respiriamo sono nello stato di mofeta, cioè incapaci di intrattenere la respirazione degli animali, l’infiammazione e la combustione delle sostanze; 2) che 1/5 solamente del volume dell’aria atmosferica è respirabile; 3) che, nella calcinazione del mercurio, questa sostanza metallica assorbe la parte salubre dell’aria, per non lasciare che la mofeta; 4) che miscelando queste due parti dell’aria così separate, la parte respirabile e la parte mefitica, si riottiene dell’aria simile a quella atmosferica.”

A.L. Lavoisier

Nel 1778 Lavoisier, dopo la scoperta dell'ossigeno, determinò la composizione anche dell'aria fissa…

Lavoisier effettuò la seguente reazione:

calce di mercurio + carbone (+calore) → mercurio + aria fissa

ma negli anni precedenti aveva già constatato che:

calce di mercurio (+calore) → mercurio + ossigeno

Come si può determinare anche la composizione ponderale (%) dell'aria fissa?

calce di mercurio (+calore) → mercurio + ossigeno

g.576,00 g.538,30 g.37,70

calce di mercurio + carbone (+calore) → mercurio + aria fissa

g.576,00 g.24,00 (eccesso) g.538,30 g.52,25

Aria fissa – ossigeno = carbonio

g.52,25 – g.37,70 = g.14,55

Carbonio = 27,85%

Ossigeno = 72,15%

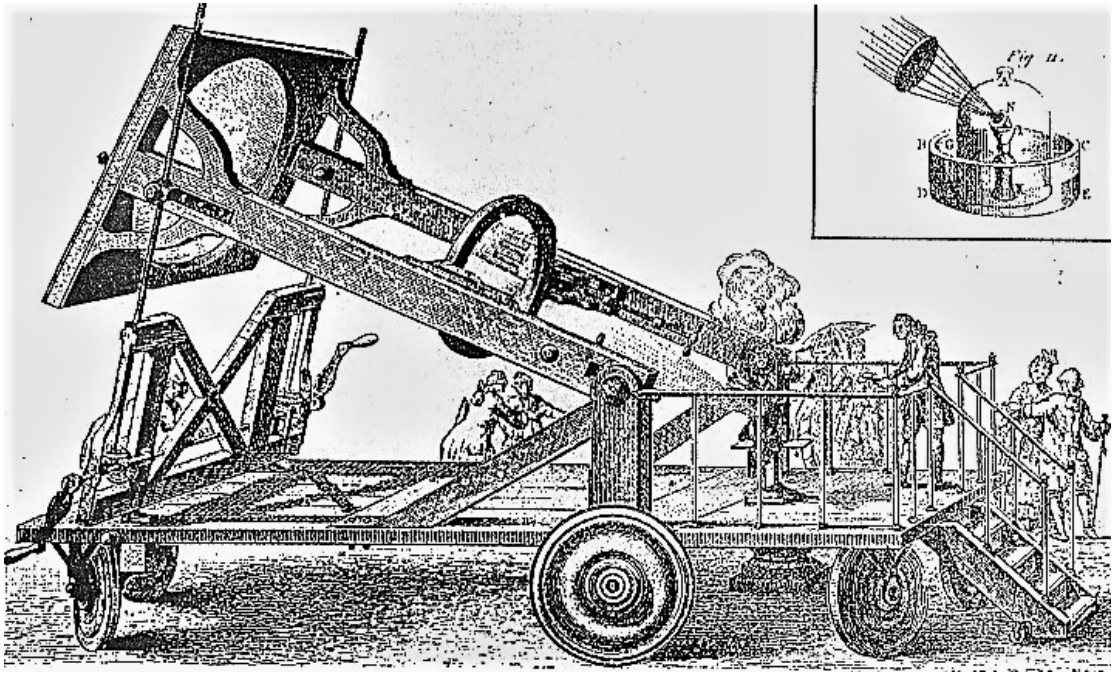
“Poiché il carbone spariva completamente durante la riduzione della calce di mercurio, e poiché si ottiene, in questa operazione, del mercurio e dell’aria fissa, si è portati a concludere che il principio, al quale si è dato finora il nome di aria fissa, è il risultato della combinazione della porzione eminentemente respirabile dell’aria con il carbone”

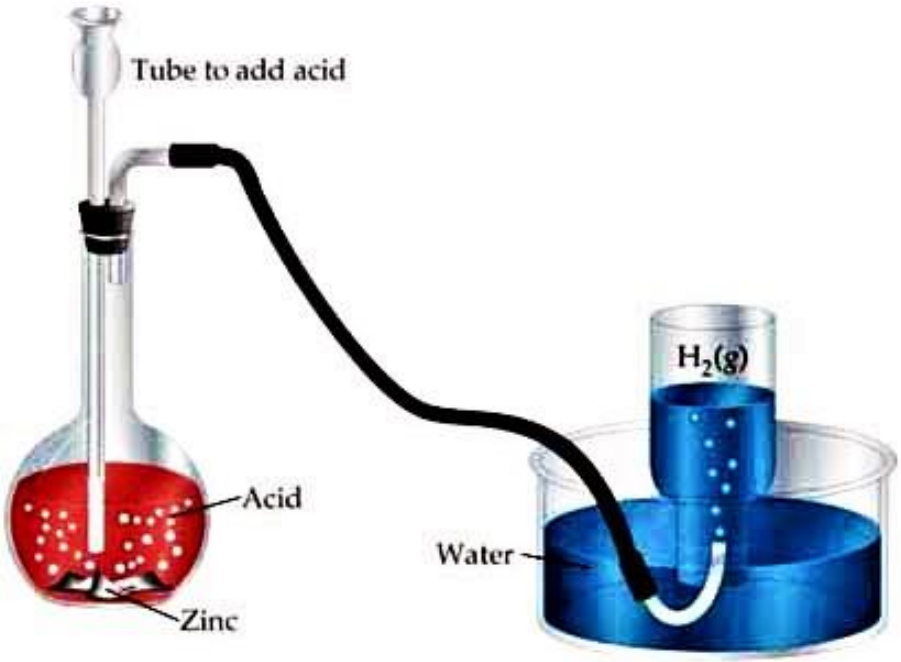
A.L. Lavoisier

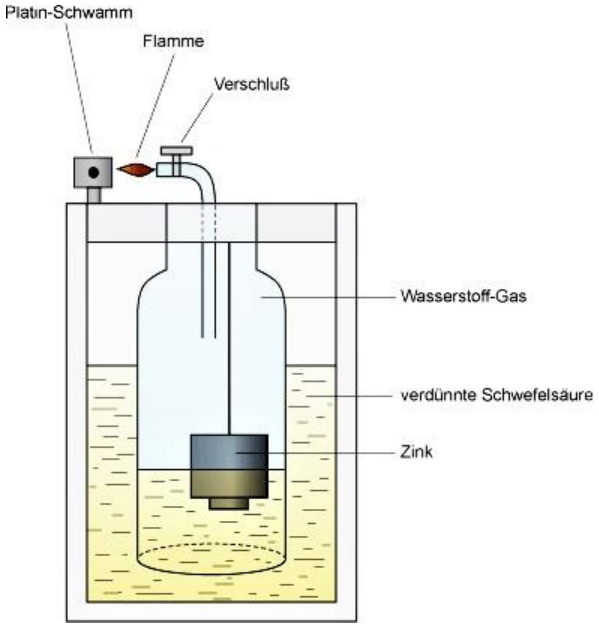
Tutto il materiale sperimentale sulla composizione dei composti raccolto verso la fine del ‘700 portava a due conclusioni in apparenza opposte, ma nessuna delle quali contraddiceva le concezioni teoriche di quel tempo (principio di conservazione del peso/massa). Secondo la prima di esse, nella formazione dei composti chimici, viene rigorosamente osservata la costanza della loro composizione ponderale, indipendentemente dal modo in cui sono stati ottenuti. Secondo l’altra, gli elementi chimici possono, in condizioni diverse, dare composti di diversa composizione ponderale.

“Tutte le riduzioni e le rivivicazioni metalliche sono operazioni di questo genere: esse non sono se non ossigenazioni del carbone per mezzo di un ossido metallico qualunque. Il carbone combinato con l'ossigeno fugge sotto la forma di acido carbonico gassoso ed il metallo resta puro e rivivificato.”

A.L. Lavoisier


Fig. 11.
A
B
C
D
E
G
H


Tube to add acid
$H_2(g)$
Acid
Water
Zinc


Platin-Schwamm
Flamme
Verschluß
Wasserstoff-Gas
verdünnte Schwefelsäure
Zink


DDR
1780
1849
JOH. WOLFG. DÖBEREINER
H_2SO_4
Katalyse
Pt
H_2
Zn
5





Com’è stato possibile ricavare la composizione ponderale (%) dell’acqua, utilizzando l’apparecchiatura e la procedura precedente?

m. Acqua iniziale – m. Acqua condensata = m. Acqua decomposta

m. Ferro ossidato – m. Ferro iniziale = m. Ossigeno dell’acqua

“A misura che l’arte fece dei nuovi progressi, i chimici si accorsero che le sostanze che gli antichi avevano considerato come principi, erano ancora suscettibili di decomposizione, ed essi riconobbero successivamente che tutti i sali neutri, per esempio, erano formati dalla riunione di due sostanze, di un acido qualsiasi e di una base salina, terrosa e metallica. Da lì tutta la teoria dei sali neutri, che fissa l’attenzione dei chimici da più di un secolo, e che si trova oggi talmente perfezionata che la si può considerare come la parte più certa e più completa della chimica. Partendo dallo stato in cui si trova la chimica che ci è stata trasmessa, non ci rimane che fare, sui principi costituenti dei sali neutri, ciò che i chimici nostri predecessori hanno fatto sui sali neutri stessi, di attaccare gli acidi e le basi, e di protrarre ancora di un grado i limiti dell’analisi chimica”

A.L. Lavoisier

Sali

Calci metalliche

Acidi

Ossigeno

Metalli

Combustibili

“L’ammissione dei quattro elementi chimici che compongono tutte le sostanze che noi conosciamo è una pura ipotesi immaginata molto tempo prima che si avessero le prime nozioni della Fisica sperimentale e della Chimica. Non si avevano ancora i fatti … oggi che abbiamo raccolto dei fatti, sembra che ci sforziamo a respingerli, quando essi non si accordano con i nostri pregiudizi … se al contrario attribuiamo il nome di elementi o di principi delle sostanze l’idea del termine ultimo al quale arriva l’analisi, tutte le sostanze che non siamo stati capaci ancora di decomporre in alcun modo, sono per noi degli elementi”

A.L. Lavoisier

La relazione tra tutto e parti mette in luce l'importanza della misura quantitativa delle masse per accertare la costituzione delle parti. La massa è l'unica grandezza, infatti, che permette di stabilire una *relazione di tipo additivo tra il tutto e le parti e quindi di controllare se "tornano i conti"*. Il fatto che la somma delle masse dei costituenti è uguale alla massa della sostanza analizzata ci permette di dare una prima risposta alla domanda "*Come faccio ad essere sicuro di aver individuato tutti i componenti?*" In questo modo risulterebbe anche chiarito come il concetto di elemento dal punto di vista macroscopico sia strettamente connesso alla conservazione della massa. L'idea di "*sostanza semplice*", emerge dal fatto che in ogni sua trasformazione si ha un aumento della massa.

Se nei composti la qualità e la quantità degli elementi rimane invariata, come mai i composti “non hanno memoria” delle proprietà degli elementi costituenti?

Come mai l’acqua, che è formata da un combustibile e da un comburente, non solo non brucia, ma viene utilizzata per spegnere il fuoco?

Questo è un punto cruciale, per nulla banale, perché la sua sottovalutazione, e più in generale quella del mondo macroscopico, rischia di portare all'incomprensione di un nodo concettuale ed epistemologico fondamentale: *l'esistenza di diversi livelli di organizzazione della materia, che sono tra loro in relazione, ma non sono riducibili l'uno all'altro*, per cui bisognerà ritornarci più volte, nell'idea di curricolo a spirale. Lo stesso Lavoisier, nonostante tutto, non riuscì a liberarsi completamente della vecchia concezione alchemica che si basava sull'idea che le proprietà delle sostanze dipendessero, in qualche misura, dalla presenza in esse di un qualche *ente portatore di queste proprietà*.

Bibliografia:

Gillespie C., Il criterio dell'oggettività, il Mulino, Bologna, 1981
P. Rossi, La nascita della scienza in Europa, Laterza, Roma-Bari,1997.
A.Koyré, Dal momdo del pressappoco all'universo della precisione, Einaudi, Torino, 1999.
C. Fiorentini, E. Aquilini, D.Colombi, A,. Testoni Leggere il mondo oltre le apparenze, Armando, Roma, 2007.
Lavoisier Détail historiques sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances métalliques lorsqu'on les schauffe leur exposition à l'air, tome II, Imprimerie Imperial, Paris, 1862.
T.S.Kuhn, La struttura delle rivoluzioni scientifiche, Einaudi, Torino, 1995.
T.S. Kuhn, La tensione essenziale, Einaudi,Torino, 1977.