

C_nS

La Chimica nella Scuola

n. 5 anno 2021

- **L'ecosistema Terra è fuori equilibrio**
- **Metodologie didattiche per l'università e percorsi laboratoriali per la scuola superiore di secondo grado**
- **Due importanti keyword della Chimica**
- **Ancora in ricordo di Luigi Cerruti**

EDITORIALE

3 Buon compleanno CnS!

Margherita Venturi

L'ECOSISTEMA TERRA È FUORI EQUILIBRIO

4 La COP26 di Glasgow sul cambiamento climatico: successo o fallimento?

Vincenzo Balzani

5 Il Gruppo Energia per l'Italia: gli scienziati per la transizione

Vittorio Marletto

7 Che aria respiriamo?

Fabio Olmi

METODOLOGIE DIDATTICHE PER L'UNIVERSITÀ

13 "Prospettive per il miglioramento della didattica universitaria dopo l'esperienza della pandemia": con.Scienze tenta un bilancio dell'esperienza della DAD

Elena Ghibaudi

18 Il bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione: l'approccio termodinamico

Daniele Macciò, Massimo Ottonelli e Marina Alloisio

L'APPROCCIO STORICO-EPISTEMOLOGICO PER LA SCUOLA SUPERIORE

30 La nascita del concetto di gas - un percorso didattico

Maria Chiara Colao, Laura Dei, Santina Labate e Maria Rosaria Santo

PERCORSI LABORATORIALI

37 Misura diretta del potenziale chimico del diossigeno con una sonda lambda

Paolo Lubini e Michele D'Anna

42 Proprietà viscosimetriche della gelatina di collagene

Vincenzo Villani

KEYWORD

49 La fotochimica intorno a noi

Maurizio D'Auria

55 Storia e attualità dei primi polimeri artificiali

Vincenzo Villani

NON SOLO STORIA

60 Comments to *What Is a Chemical Element?*

Leonardo Anatrini

ANCORA IN RICORDO DI LUIGI CERRUTI

62 Le testimonianze di alcuni colleghi

67 Errata Corrige



Società Chimica Italiana

DIRETTORE ONORARIO

Gaetano Guerra

COMITATO EDITORIALE

Direttore: Margherita Venturi • Vice-direttori: Eleonora Aquilini, Giovanni Villani

COMITATO DI REDAZIONE

Eleonora Aquilini, Luigi Campanella, Giorgio Cevasco, Marco Ciardi, Valentina Domenici, Antonio Floriano, Maria Funicello, Silvano Fuso, Elena Ghibaudi, Elena Lenci, Anna Maria Madaio, Raffaele Riccio, Antonella Rossi, Antonio Testoni, Francesca Turco, Margherita Venturi, Giovanni Villani, Roberto Zingales

COMITATO SCIENTIFICO

Presidente: Luigi Campanella • Vincenzo Balzani, Agostino Casapullo, Carlo Fiorentini



ISSN: 0392-8942

REGISTRAZIONE: 03/05/1996 n. 219 presso il Tribunale di Roma.

PERIODICITÀ: Bimestrale

Margherita Venturi

Buon compleanno CnS!



Cara/o lettrice/lettore, la nuova versione del *CnS* ha appena compiuto un anno e, per festeggiare questo primo compleanno, vorrei fare qualche riflessione.

Mi sembra che la rinnovata impostazione della rivista sia piaciuta e che molti abbiano apprezzato i cambiamenti, soprattutto la possibilità di poter scaricare liberamente e gratuitamente ogni numero; altra novità consiste nel fatto che prestissimo prepareremo un volumetto cartaceo contenente gli ultimi quattro fascicoli del 2021 che potrà essere acquistato dalla Società Chimica Italiana.

Continuando con le riflessioni, mi sembra che le tante rubriche che avevamo previsto a inizio anno si siano alternate in maniera equilibrata nei vari numeri finora pubblicati. Sicuramente alcune sono più ricorrenti di altre, dato il carattere didattico della nostra rivista e, infatti, anche in questo numero, troverai articoli che riguardano i laboratori didattici, le metodologie didattiche per l'università e i percorsi storico-epistemologici che permettono di affrontare efficacemente nella scuola secondaria alcuni concetti chimici. Troverai, però, anche contributi che guardano con apprensione alla situazione del nostro pianeta; questo tema, quello del degrado ambientale e della necessità di una transizione ecologica, spero diventi una nuova rubrica del *CnS*, perché si tratta di argomenti che devono essere discussi con insistenza e costanza in classe, per far sì che i nostri studenti diventino cittadini responsabili e maturi, cittadini che, al contrario di quanto ha fatto la mia generazione, siano in grado di prendersi cura della Terra che ci è stata data in prestito dalle generazioni future, come recita un vecchio proverbio africano.

Sto, quindi, già guardando agli sviluppi futuri della rivista e, quindi, oltre a questa nuova rubrica, cosa

altro mi piacerebbe comparisce nelle pagine dei numeri che verranno? Mi piacerebbe che ci fosse uno scambio di opinioni fra i lettori, l'editore e il comitato di redazione; mi piacerebbe, cioè, inserire fra le comunicazioni una sezione contenente i tuoi suggerimenti, le tue idee, le tue richieste, ma anche le tue critiche per rendere il *CnS* uno strumento sempre più utile per la didattica.

Se il bilancio di quest'anno si può considerare positivo, non ci si deve però crogiolare (per usare un termine chimico) nei successi ottenuti: chi si

loda si imbroda diceva mia nonna dall'alto della sua saggezza! Sono, infatti, convinta che si possa fare molto di più e meglio soprattutto con il tuo aiuto, in accordo con quanto ho appena detto.

Parlando di bilancio, naturalmente non posso dimenticare il grande lavoro di selezione dei con-

tributi fatto dal comitato di redazione, che ringrazio di cuore, così come ringrazio di cuore il direttore della CLUEB, il dott. Tubertini, che, dietro le quinte, con pazienza accondiscende a tutte le mie richieste e pignolerie, e il webmaster della SCI, il dott. Morelli, che con grande solerzia pubblica nel sito della società ogni numero appena "sfornato". Infine, non sicuramente per minor importanza, un immenso ringraziamento va agli autori che hanno contribuito con i loro lavori a rendere la nostra rivista sempre più interessante.

Poiché con questo numero non si chiude solo il primo anno del *CnS*, ma anche il 2021, auguro a tutti un sereno e prospero 2022, finalmente libero dal COVID-19 e da ogni sua variante. ■



Vincenzo Balzani

Professore emerito dell'Università di Bologna

✉ vincenzo.balzani@unibo.it

La COP26 di Glasgow sul cambiamento climatico: successo o fallimento?

Pubblicato su *Avvenire* Bo7 del 5 dicembre 2021

Il grande, ma non sempre sapiente, aumento dell'attività umana rischia di portare fuori equilibrio l'ecosistema Terra, creando una situazione di *insostenibilità ecologica* che si manifesta in molti modi, il più pericoloso dei quali è il *cambiamento climatico* causato essenzialmente dall'uso dei combustibili fossili. Questo è il tema che si è discusso nella recente COP26 tenutasi a Glasgow. Sui risultati della conferenza sono stati espressi giudizi sia positivi che negativi, forse tutti esagerati se si considera cosa sono, in realtà, queste COP (*Conferenza delle Parti*) che si susseguono, ormai, di anno in anno: un lodevole tentativo di far discutere democraticamente sul cambiamento climatico chi è più interessato al problema (le *Parti*, appunto). Qualcuno ha definito le COP come una specie di assemblea di condominio della nostra Casa Comune, il pianeta Terra. Un condominio particolare e complicato, non solo perché i condomini sono molto numerosi (le 193 nazioni aderenti all'ONU), ma soprattutto perché sono molto diversi fra loro: grandi come la Cina, piccoli come l'isola Barbados, ricchi come il Qatar, poveri come il Burundi. Si tratta, quindi, di una assemblea dove non ha senso votare dal momento che non si saprebbe su che criteri definire una maggioranza. Le decisioni, non vincolanti, avvengono col metodo del consenso, ricercando compromessi. Le varie nazioni manifestano buone intenzioni, promettono contributi volontari volti a contrastare il cambiamento climatico, prendono impegni, ma non è certo che li manterranno.

Il risultato più importante è stato l'accordo per limitare il riscaldamento globale sotto 1,5 °C rispetto ai livelli pre-industriali. Si tratta di un obiettivo più ambizioso del limite di 2 °C dell'Accordo di Parigi del 2015, ma quasi impossibile da raggiungere perché già oggi l'aumento è +1,1 °C. Altro aspetto importante è che si siano stabiliti criteri di trasparenza sui modi



in cui, entro il 2024, i vari stati dovranno documentare i progressi fatti nell'attuazione dei contributi volontari per raggiungere questo obiettivo. Nel documento finale compare *decarbonizzazione*, parola non presente nell'Accordo di Parigi. C'è un invito a tutti gli stati firmatari di tagliare entro il 2030 del 45 % le emissioni di anidride carbonica rispetto al 2010 e di raggiungere zero emissioni nette intorno alla metà del secolo. Molte nazioni hanno assunto l'impegno ad accelerare l'installazione delle fonti energetiche rinnovabili, eliminare i sussidi alle fonti fossili, proteggere e possibilmente estendere le foreste. Ventitre paesi si sono impegnati a dismettere il carbone per la produzione di energia elettrica, ma nel documento finale, su richiesta dell'India, le parole *phase out* (eliminazione) sono state sostituite da *phase down* (diminuzione). Centonove nazioni, fra cui l'Italia, hanno riconosciuto la pericolosità del metano come gas serra e si sono impegnate a ridurre le emissioni del 30% entro il 2030. Un gruppo di stati ha presentato l'impegno a promuovere la mobilità elettrica, ma l'Italia non ha aderito.

Non si può parlare né di successo né di fallimento. Bisogna riconoscere, però, che si sono fatti progressi forse impensabili fino a qualche anno fa. Purtroppo, ancora insufficienti. ■

Vittorio Marletto

✉ vitt58@gmail.com

Il Gruppo Energia per l'Italia: gli scienziati per la transizione

Le questioni energetiche sono di vitale impor-

Energia per l'Italia

tanza in questa fase storica in cui sia la crescita economica che l'aumento della popolazione stanno richiedendo quantità sempre più importanti di energia, utilizzata per generare corrente elettrica, far funzionare industrie e agricoltura, generare ogni sorta di prodotto (reale o virtuale che sia), spostare quantità sempre crescenti di merci e persone, costruire e gestire miliardi di abitazioni e altri edifici. Stiamo parlando di 162.000 terawattora nel 2019, un valore quadruplo rispetto al 1965.

Purtroppo, la stragrande maggioranza dell'energia utilizzata nel mondo (80%) è di origine fossile, soprattutto da combustione di carbone e gas per la corrente, il che determina emissioni colossali di gas serra (in primis diossido di carbonio e metano) tali per cui ogni essere umano emette ogni anno una media di circa 7 tonnellate di $\text{CO}_{2\text{eq}}$ (i gas serra si esprimono in CO_2 equivalente convertendo i diversi gas in unità di diossido di carbonio attraverso opportuni coefficienti di conversione). Le medie nascondono ovviamente la grande variabilità tra nazioni e ceti economici; si passa infatti da una sola tonnellata per l'africano medio a ben 20 per lo statunitense medio, passando dalle 9-10 dell'emiliano medio.

Curiosamente anche l'italiano medio emette ogni anno sette tonnellate di $\text{CO}_{2\text{eq}}$, il che ci allinea ai valori medi mondiali. Va detto però, come si legge in una Lettera al Governo del 2017 (<http://www.energiaperlitalia.it/lettera-al-governo-2/>), che *gran parte di queste emissioni non possono essere addebitate direttamente ai singoli cittadini, poiché sono l'inevitabile conseguenza di decisioni politico-amministrative errate, a vari livelli. Ad esempio: le scelte urbanistiche (uso del territorio e localizzazione dei servizi) da parte dei comuni e delle regioni; le decisioni prese in tema di mobilità locale, regionale e nazionale che, direttamente o indirettamente, favoriscono l'uso dell'auto; gli incentivi, diretti ed indiretti, alla ricerca, estrazione, trasporto (spesso da regioni molto remote) e commercio dei combustibili fossili; la costruzione*

di infrastrutture superflue o addirittura inutili (autostrade, gasdotti, supermercati); la mancanza di una politica che imponga o almeno privilegi il trasporto merci su rotaia; le limitazioni e gli ostacoli burocratici che frenano lo sviluppo delle energie rinnovabili; gli incentivi alla produzione e consumo di carne; la mancanza di una politica culturale che incoraggi la riduzione dei consumi e l'eliminazione degli sprechi.

Le emissioni climalteranti di origine umana vengono assorbite solo in parte dal sistema Terra, costituito dalle terre emerse e dagli oceani, e stanno di conseguenza accumulandosi rapidamente in atmosfera e di conseguenza stanno alterando il clima in maniera evidente sia dalle misurazioni termiche disponibili (+1,1 gradi centigradi rispetto alla fine dell'Ottocento), sia dall'aggravarsi degli eventi estremi associati al riscaldamento di terre e oceani (fusione dei ghiacci, crescita del livello marino, piogge fortissime, mareggiate e venti impetuosi, lunghe siccità, incendi forestali e forti ondate di calore), con danni economici calcolati dal World Economic Forum dell'ordine di 2.500 miliardi di dollari nel decennio 2011-2020, con una crescita del 50% rispetto al decennio precedente.

Il cambiamento climatico di origine antropica è stato repentino e si sta aggravando negli ultimi anni, così come vediamo aumentare la concentrazione di CO_2 e altri gas serra in atmosfera. Diventa quindi sempre più urgente mettere in campo le alternative disponibili all'energia fossile per puntare a dimezzare e infine azzerare le emissioni di origine fossile, come prevede il trattato di Parigi sul clima firmato nel dicembre 2015.

La visione del gruppo Energia per l'Italia è in qualche modo riassunta nella risposta scritta nel 2019 al Piano energetico presentato dal Governo nel 2018 (<https://www.energiaperlitalia.it/commenti-alla-proposta-di-piano-nazionale-integrato-per-lenergia-e-il-clima-31-12-2018/>):

Quel che l'Italia dovrebbe proporsi oggi è una rapida transizione energetica. Il Piano proposto dal Governo non prevede e non propone una drastica riduzione



dell'uso dei combustibili fossili, né una forte espansione delle rinnovabili. Inoltre, non accenna alla necessità di facilitare, con opportune infrastrutture, la mobilità pedonale e ciclistica.

Nel Piano del Governo c'è un ossequioso rispetto per gli obiettivi che l'Unione Europea si è data per il 2030, ma non ci sono idee originali e tanto meno proposte concrete per andare oltre quegli obiettivi, come converrebbe ad un Paese come l'Italia che ha abbondanti energie rinnovabili, una affermata industria manifatturiera, scarsissimi combustibili fossili, forte dipendenza energetica dall'estero e che è molto colpita nella sua vocazione turistica e culturale dai cambiamenti climatici e dall'inquinamento.

Bisognerebbe finalmente capire che ormai abbiamo "bruciato" più di quello che si poteva "bruciare", che l'agricoltura deve essere utilizzata solo per l'alimentazione e che il futuro è nell'energia elettrica rinnovabile.

Il Piano del Governo sembra ancorato a un modello di sviluppo obsoleto. Manca completamente una strategia per realizzare il passaggio dal consumismo e dall'usa e getta dell'economia lineare ad un modello di economia circolare caratterizzato da sobrietà e da riuso e riciclo delle risorse.

Una visione nuova, che asseconi e anticipi l'inevitabile transizione energetica, offre una grande opportunità di crescita economica e riduzione dei costi, anche sanitari, causati dagli impatti ambientali e climatici.

L'Italia, che per decenni ha caricato pesanti debiti sulle spalle delle future generazioni, può e deve trovare nella transizione energetica l'occasione per

un netto cambiamento di rotta che le permetterebbe anche di assumere un ruolo di guida all'interno della Unione Europea. Concretamente, il Piano del Governo italiano deve essere aggiornato con obiettivi più ambiziosi, come chiedono i giovani che sfilano nelle strade. Per le emissioni climalteranti, indichiamo una riduzione di 100 milioni di tonnellate ($\text{CO}_{2\text{eq}}$) entro il 2023 e di altre 100 all'orizzonte del 2030. Questo obiettivo va raggiunto con lo sviluppo progressivo delle energie rinnovabili come fonte primaria per elettricità, trasporti, usi civili e industria: le rinnovabili devono costituire il 30% del mix energetico italiano già nel 2023 e il 40% nel 2030.

Sono questi i temi e le proposte del gruppo scientifico Energia per l'Italia, nato qualche anno fa intorno al prestigio del chimico bolognese Vincenzo Balzani, da sempre un grande sostenitore dell'energia solare, tema sulla quale ha scritto molto (segnaliamo fra gli altri il libro "Energia per l'Astronave Terra. L'era delle rinnovabili", giunto nel 2017 alla terza edizione e redatto insieme a Nicola Armaroli, anche lui chimico).

Insieme a Vincenzo Balzani sono attivi nel gruppo anche diversi altri chimici e fisici esperti di energia e clima, meteorologi, oceanografi e anche medici (<https://www.energiaperlitalia.it/comitato-promotore/>). La filosofia del gruppo è in fondo riassunta in una frase, tratta dal sito www.energiaperlitalia.it:

In questa nuova era gli scienziati non possono chiudersi in torri d'avorio per dilettersi con le loro ricerche, senza curarsi dei problemi della società in cui operano e di quelli dell'intero pianeta.

Fabio Olmi

✉ fabio.olmi@gmail.com

Che aria respiriamo?

Un'inchiesta di Lorien Consulting¹ dell'ottobre 2020 rileva che il 94% degli italiani è preoccupato della qualità dell'aria che respirano e di questi il 39% è molto preoccupato. Non solo, ma se l'acqua che beviamo dal rubinetto di casa non ci è gradita, la si può semplicemente cambiare, mentre l'aria che respiriamo dove abbiamo la nostra residenza è quella e ce la dobbiamo tenere, salvo le brevi "fughe" per viaggi e vacanze. Teniamo poi presente che, nonostante il valore dei parametri che caratterizzano l'inquinamento siano più bassi dei valori limiti legali, segnalano lo stesso la presenza di inquinanti nell'aria che respiriamo.

Per renderci conto in cosa consista l'inquinamento atmosferico, confrontiamo le due tabelle che seguono e che riportano, rispettivamente, i componenti caratteristici dell'aria pura (secca) e quelli dell'aria inquinata (media).

Composizione dell'aria secca pura ²	
Azoto	78,08%
Ossigeno	20,95%
Argon	0,93%
Diossido di carbonio (fondo)	411,7 ppm (2019)
Neon	18,18 ppm
Elio	5,24 ppm
Kriptone	1,14 ppm
Ozono	0,01 ppm

Tab. 1A

La Tabella 1A rappresenta il cocktail "teorico" per l'aria, mentre quello che respiriamo è purtroppo un cocktail molto più complesso contenente anche i residui, in percentuale più o meno elevata, dell'attività antropica (Tabella 1B).

Composizione media dell'aria inquinata, oltre ai componenti dell'aria "pura"
PM 10 (in misura varia)
PM 2,5 (in misura varia)
Ossidi di azoto (in misura varia)
Diossido di carbonio (concentrazione maggiore a quella del fondo)
Ozono (concentrazione maggiore a quella del fondo)
Monossido di carbonio
Diossido di zolfo

Tab. 1B

Per quanto riguarda gli inquinanti che si ritrovano quasi ovunque nell'aria inquinata, i più pericolosi per la nostra salute sono senz'altro le particelle PM 10 (dimensione inferiore a 10 μm), le PM 2,5 (dimensione inferiore a 2,5 μm) e gli ossidi di azoto NO_x .

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) stabilisce per le PM 10 e le PM 2,5 un limite di concentrazione rispettivamente pari a 20 μg e 25 μg per metro cubo d'aria. Dobbiamo osservare però che la legislazione europea consente per le PM 10 un limite più elevato, 40 μg per metro cubo, esattamente il doppio di quanto fissato dall'OMS e a questo si fa riferimento. Oltre a quelli indicati nella Tabella 1B sono ancora molti i possibili inquinanti in relazione alle attività presenti in vicinanza delle centraline di rilievo, ad esempio: benzene, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), metano, cloruro di vinile, radon, asbesto, vari tipi di metalli (cadmio, mercurio, cromo, composti di piombo), ecc.

Qual è la situazione dell'aria in Italia?

Dal Rapporto di Legambiente ("Mal'aria di città" 2021) si ricava che su 96 capoluoghi di provincia

¹ Lorien Consulting s.r.l., Istituto di ricerche di mercato, Milano.

² L'ossigeno si può considerare presente in % costante nel tempo, e anche la % dell'azoto non è variata in modo apprezzabile, anche se questo gas viene costantemente e drasticamente prelevato dall'atmosfera per la produzione di ammoniaca e derivati azotati.

analizzati, 35 hanno superato almeno con una centralina il limite previsto per le PM 10, ossia la soglia di 35 giorni nell'arco dell'anno con una media giornaliera superiore ai 40 μg per metro cubo. La Scheda 1 fornisce i dati per alcune città più significative.

Scheda 1 – Le città italiane maggiormente inquinate

Quali sono le città italiane più inquinate? Per le PM 10 troviamo in testa Torino (con 98 giorni di sfornamento), seguita da Venezia con 88 giorni e successivamente da Padova (84), Rovigo (83), Treviso (80), Milano (79), Avellino e Cremona (78), Modena e Vicenza (75).

Se prendiamo in esame la concentrazione delle PM 10 registrate, ben 60 città italiane (62% del campione analizzato) ha fatto registrare una media annuale per tutte le centraline del capoluogo superiore ai 20 μg per metro cubo stabilita dall'OMS.

Più precisamente si sono avuti a Torino 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Milano, Padova e Rovigo 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Venezia e Treviso 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cremona, Lodi, Vicenza, Modena e Verona 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Avellino 31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Frosinone 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Terni 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Napoli 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Roma 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Genova e Ancona 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Bari e Catania 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nel Rapporto di Legambiente citato, il direttore generale di Legambiente, Giorgio Zampetti, precisa: *“L'inquinamento atmosferico è un problema complesso che dipende da molteplici fattori come il traffico, il riscaldamento domestico, l'agricoltura e l'industria. Una questione che non può essere affrontata in maniera estemporanea ed emergenziale, come fatto fino ad oggi dal nostro Paese che purtroppo è indietro sulle azioni da mettere in campo per ridurre l'inquinamento atmosferico, ma va presa di petto con una chiara visione degli obiettivi da raggiungere, tempistiche ben definite e interventi necessari, a partire dalla mobilità sostenibile”. ... “La pandemia in corso non ci deve far abbassare la guardia sul tema dell'inquinamento atmosferico. Anzi, è uno stimolo in più, a partire dalla discussione in corso sul Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR) previsto dalla Next Generation Eu, perché non vengano sprecate le risorse economiche in arrivo dall'Europa”.*

“È urgente - conclude Zampetti - procedere con misure preventive e azioni efficaci, strutturate e durature per fare città pulite e più vivibili dopo la pandemia ...”.

Per avere una panoramica della situazione della qualità dell'aria in generale, non solo relativa alle città, si può consultare il Rapporto del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) *“La qualità dell'aria in Italia”* - Edizione 2020. Si tratta di un ponderoso Rapporto di ben 583 pagine che raccoglie i dati significativi di tutte le Regioni italiane. Una sintesi è riportata nella Scheda 2.

Scheda 2 - La qualità dell'aria in Italia-2020

Limitandoci a considerare i più importanti inquinanti, si evince quanto segue.

- Le stazioni di monitoraggio che hanno rilevato e comunicato i dati nel 2019 sono state 561; queste hanno mostrato una distribuzione dei dati nell'anno sufficientemente omogenea tale da non risultare rappresentativa della variabilità stagionale.

- Il valore limite giornaliero (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) da non superare per più di 35 volte in un anno, è stato invece superato in 111 stazioni, pari al 22% dei casi.

- Nel 2019 i superamenti del valore limite giornaliero hanno interessato 24 zone su 81 distribuite in 10 Regioni: Lombardia, Piemonte, Friuli Venezia-Giulia, Emilia-Romagna, Toscana, Marche, Lazio, Molise e Campania. È stato registrato un solo superamento del valore limite annuale (40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Il valore di riferimento annuale dell'OMS è invece di 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ed è stato superato in 347 stazioni (il 65% dei casi).

- Ad esempio, qual è la situazione del livello delle PM 2,5? Sempre dallo stesso Rapporto, si evince che le stazioni di monitoraggio che hanno misurato e comunicato i dati delle PM 2,5 nel 2019 sono state 298. Il valore limite annuale delle PM 2,5 (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) è rispettato nella quasi totalità delle stazioni. Sono stati registrati superamenti in 3 stazioni pari all'1% dei casi. È stato invece superato nella maggior parte delle stazioni di monitoraggio il valore di riferimento annuale dell'OMS (80% dei casi). I superamenti del valore limite annuale hanno interessato 3 zone su 81 distribuite in 2 Regioni (Lombardia e Veneto).

- Per quanto riguarda la situazione della concentrazione di NO₂ le stazioni di monitoraggio che hanno misurato e comunicato i dati nel 2019 sono state 622.

- Il valore limite orario di NO₂ (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 18 volte per anno) è stato largamente rispettato e in nessuna stazione si sono registrati superamenti del valore limite. Il valore limite annuale pari a 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, che coincide con il valore di riferimento dell'OMS per gli effetti a lungo termine

sulla salute umana, è stato superato in 30 stazioni, pari al 5%.

- I superamenti del valore limite annuale hanno interessato 16 zone su 81 distribuite in 9 Regioni e 2 Province autonome. Si sono verificati in grandi aree urbane: Torino, Milano, Brescia, Genova, Bologna, Firenze, Roma, Napoli, Palermo e altre importanti città come Trento, Modena, Rimini, Salerno, Campobasso.

- È da osservare che il maggior numero dei superamenti del valore limite annuale si è verificato in stazioni a “traffico” in zona urbana o suburbana (34% delle stazioni). Non si osserva alcun superamento nelle stazioni “industriali” e in quelle “rurali”, dove si registrano mediamente i valori più bassi.

Cosa possiamo dire per sintetizzare la situazione? Un primo dato che salta agli occhi è che *non tutte le stazioni misurano tutti i parametri degli inquinanti più importanti: ad esempio, mentre 622 misurano e comunicano la concentrazione di NO₂, solo 561 forniscono anche i dati delle PM 10 e solo 258 quelli delle PM 2,5.*

L'Italia per gli inquinanti più importanti si ripartisce in due tipi di Regione, 10 a maggior inquinamento medio (Lombardia, Piemonte, Friuli Venezia-Giulia, Emilia-Romagna, Toscana, Marche, Lazio, Molise e Campania) e 10 con minor inquinamento medio (Valle d'Aosta, Veneto, Trentino, Liguria, Umbria, Abruzzo, Basilicata, Puglia, Calabria, Sicilia e Sardegna).

Se per il particolato (PM 10 e PM 2,5) non si osservano grandi differenze a seconda delle diverse aree (poiché la loro provenienza è attribuibile ad una molteplicità di fonti), per la concentrazione di NO₂ si registra una netta prevalenza di valori alti in *agglomerati urbani e grandi città*, mentre si hanno valori bassi in zone industriali o agricole (provenienza di NO₂ essenzialmente da traffico di veicoli con motore a combustione interna).

Da quali fonti ha origine l'inquinamento dell'aria?

Dipende dal tipo di inquinante. Un recente studio (ISPRA) mette in luce che le *particelle PM 2,5*, le più pericolose per la salute, nel nostro Paese provengono essenzialmente da *riscaldamento e allevamenti intensivi*: queste fonti sono responsabili del 54% delle PM 2,5. L'allevamento intensivo in particolare, con il grande numero di animali allevati nel suo insieme, soprattutto nel bacino padano, ha fatto aumentare l'apporto alla percentuale delle PM 2,5 dal 7% nel

1990 al 17% nel 2018. E l'aria delle città che sono in questo bacino (Milano soprattutto) ne risentono pesantemente.

Per quanto riguarda il *diossido di azoto*, esso viene prodotto essenzialmente dal *settore dei trasporti*, dotati per la stragrande maggioranza di motori a combustione interna alimentati da combustibili fossili. Questi sono inoltre responsabili di circa il 25% delle emissioni di gas serra in Italia (essenzialmente CO₂).

Per quanto riguarda il *costo pagato in salute per questo inquinamento*, il recente Rapporto di The Lancet Planetary Health relativo a più di mille città europee, ci dice che *in testa alla classifica sulle morti premature legate all'inquinamento atmosferico ci sono diverse città italiane*. In particolare, in testa alla classifica di morti premature legate all'inquinamento da PM 2,5 ci sono Brescia e Bergamo, ma tra le prime dieci troviamo anche Vicenza e Saronno. Nel contesto europeo le città italiane in cui è maggiore l'inquinamento da NO₂, sono Torino, che occupa il terzo posto, e Milano che è al quinto.

Dallo stesso Rapporto si evince che in Italia, se si rispettassero gli standard per l'inquinamento dell'OMS, si potrebbero evitare ogni anno oltre 13.000 morti premature.

Se, infine, un comune cittadino volesse approfondire la situazione dell'aria del luogo dove vive le possibilità di avere risposte chiare, puntuali e in tempo reale dipendono proprio da dove risiede.

L'accesso ai dati dei rilevamenti è assai diverso a seconda delle diverse Regioni. Da un'indagine estesa alla maggioranza delle ARPA regionali italiane si ricava in sintesi che, a fronte di Regioni che a Nord, come al Sud, forniscono con chiarezza, completezza e buona leggibilità i dati degli inquinanti, ce ne sono altre che, invece, rendono non agevole e/o differito nel tempo l'accesso ai dati e questi spesso sono anche carenti.

Facciamo qualche esempio di come si muovono le diverse Regioni nei confronti dell'esame della qualità dell'aria. In genere sull'inquinamento dell'aria viene presentato uno specifico rapporto annuale (ad es., Sicilia, Toscana, Calabria, Emilia-Romagna, ecc.), in altri casi si produce un rapporto annuale sulla qualità dell'ambiente all'interno del quale si trova anche l'analisi della qualità dell'aria (ad es., Basilicata).

La Lombardia rappresenta un caso a sé: non ha un rapporto generale per l'intera Regione, vengono forniti rapporti annuali per ogni Provincia, ma la loro consultazione non è agevole: volendo conoscere

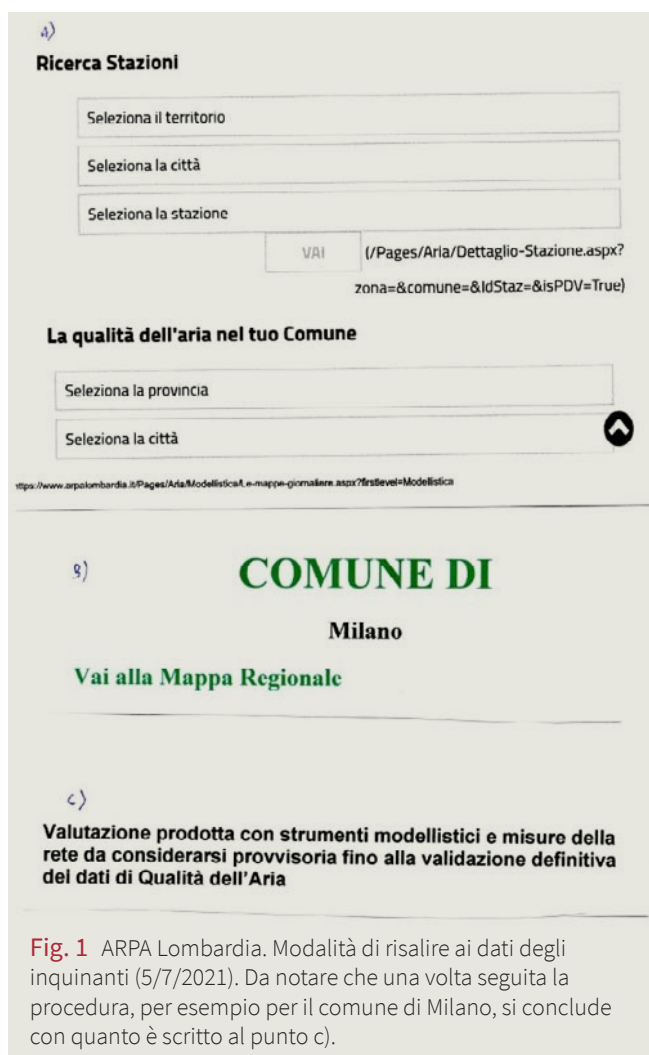


Fig. 1 ARPA Lombardia. Modalità di risalire ai dati degli inquinanti (5/7/2021). Da notare che una volta seguita la procedura, per esempio per il comune di Milano, si conclude con quanto è scritto al punto c).

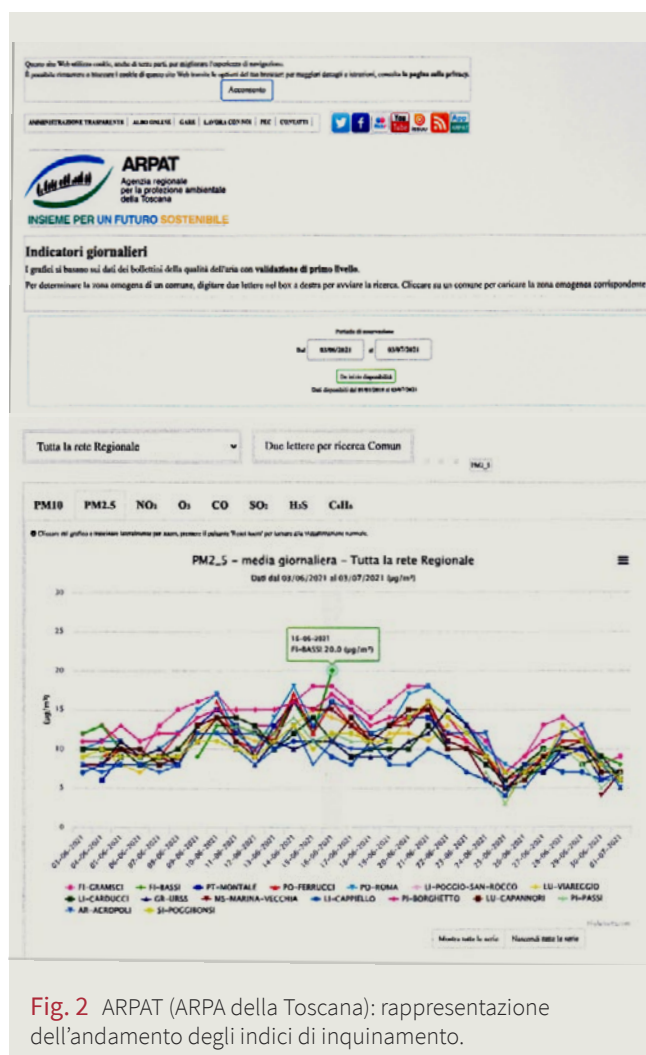


Fig. 2 ARPAT (ARPA della Toscana): rappresentazione dell'andamento degli indici di inquinamento.

la situazione dei parametri dell'inquinamento in una certa area si deve far richiesta per ognuno di essi (Figura 1). Non solo, ma nella stessa scheda è interessante rilevare quanto si afferma al termine delle operazioni (punto c).

Come esempio di un Rapporto chiaro, esauriente e di semplice consultazione possiamo citare quello della Toscana. La situazione dell'inquinamento in Toscana si ricava dal rapporto annuale dell'ARPAT (ARPA - "La qualità dell'aria in Toscana, 2020"). In una sintesi iniziale si ottiene dal Rapporto suddetto un panorama dello stato della qualità dell'aria nel 2019.³

Vengono sintetizzate le situazioni dei seguenti parametri: PM 10, PM 2,5, NO₂ e NO_x, ozono, CO, SO₂, H₂S e benzene. In Figura 2 è riportato come esempio l'andamento delle PM 2,5.

Vengono anche rilevati in modo discontinuo piombo, arsenico, nichel e cadmio. Facendo riferimento ai principali inquinanti si mettono in evidenza le seguenti situazioni: dai dati forniti dalle stazioni locali si ricava una situazione nel complesso positiva nell'arco degli anni 2018 – 2020.

In conclusione, la situazione generale dell'inquinamento dell'aria in Italia non è soddisfacente, soprattutto nelle grandi città.

³ Per avere un'idea del tipo di inquinamento dell'aria in Toscana si possono esaminare i valori dei tre principali inquinanti. PM 10: il limite massimo di 35 giorni l'anno del superamento del valore medio giornaliero di 50 µg/m³ è stato rispettato in tutti i siti eccetto uno (Valdarno pisano), mentre il limite di 40 µg/m³ come media annuale è stato rispettato in tutte le stazioni da almeno 10 anni. PM 2,5: il limite normativo di 25 µg/m³ come media annuale è stato rispettato in tutte le stazioni della Rete Regionale. NO₂: il valore limite di 40 µg/m³ come media annuale è stato rispettato in tutte le stazioni eccetto quella di Fi-Gramsci. Nel 2019 non si è verificato alcun episodio di superamento della media oraria di 200 µg/m³.

Proviamo ora ad andare oltre l'aria troposferica e occupiamoci brevemente di quello che succede nell'alta atmosfera. Quest'aria contiene i gas climalteranti che sono responsabili del cambiamento climatico e in particolare: diossido di carbonio, in continua crescita, metano (gas climalterante molte volte più pericoloso del CO₂), la cui concentrazione è in aumento, monossido di azoto e gas fluorurati.

Quali sono i settori dell'attività umana maggiormente responsabili della loro produzione? Da un'indagine del 2010 citata nel recente testo di Federico M. Butera [1], si ricava che l'industria contribuisce con il 32%, l'edilizia con il 18,4% e i trasporti con 14,3% e oggi la situazione non è molto diversa. Se continua l'attuale consumo dei materiali e i metodi di trasformazione sarà impossibile raggiungere emissioni zero entro il 2050. E particolarmente preoccupante è il segnale che si registra dopo la pandemia: nel 2021 si prevede un incremento delle emissioni legate alla produzione di energia di 1,5 miliardi di tonnellate, cancellando la riduzione che si era registrata nel 2020 [2]. Sul testo a cui si è fatto riferimento si riporta un esempio estremamente significativo, quello della produzione di auto (p. 194 - 195).

Per quanto riguarda il settore dell'edilizia, sempre con riferimento al testo sopra ricordato, si dice che occorrerà "ripensare interamente il modo di progettare e costruire gli edifici a partire dai materiali, e ripensare anche il modo di concepire le città"; ad esempio "progettare edifici in modo che abbiano il minimo fabbisogno di energia per garantire le condizioni di comfort" e per questo "occorre una legislazione adeguata per farle mettere in atto" (p. 196). Il settore dei trasporti costituisce una sfida molto grande poiché le auto circolanti tendono ad aumentare di circa 60 milioni l'anno e azzerare le emissioni entro il 2050 sarà estremamente difficile se la mobilità dipenderà ancora a lungo dai motori a combustione interna. I veicoli elettrici, poi, non possono essere la soluzione definitiva a meno che l'energia elettrica per alimentarli provenga tutta da fonti rinnovabili "Il modo più efficace di ridurre gli spostamenti in macchina è quello di renderli inutili o controproducenti. Ciò si ottiene riorganizzando i servizi urbani di uso quotidiano o molto frequente [con uso del ferro] e garantire una rete di piste ciclabili che consenta di andare in qualsiasi posto..." (p. 197).

I gas fluorurati, nonostante che siano stati da tempo banditi come refrigeranti nei frigoriferi, vengono ancora dispersi nell'atmosfera per effetto della demolizione dei vecchi apparecchi durante la quale vengono rilasciati nell'atmosfera.

Un cenno alla produzione di energia elettrica che, pur inclusa in quelle dei settori già esaminati, presenta un'importanza particolare: la sua produzione oggi dà luogo al 25% delle emissioni globali (p. 201). Sostituire le fonti fossili per la produzione di energia elettrica è un compito molto arduo: oggi la quota delle rinnovabili è di circa il 26% del totale. Inoltre, il potenziamento sempre maggiore delle rinnovabili comporta una ristrutturazione di tutto il sistema elettrico e la competizione dell'uso del suolo con la produzione agricola. Particolarmente interessante è un articolo recente che invita a mettere l'impianto del fotoelettrico ad una altezza da terra sufficiente per consentire l'utilizzo del terreno per gli scopi agricoli [3].

C'è infine un fenomeno che è diretta conseguenza del riscaldamento del pianeta già in atto e rischia di avere conseguenze difficilmente prevedibili: il rilascio di metano e diossido di carbonio da parte del permafrost che si estende per circa un quarto delle terre dell'emisfero settentrionale (p. 179) con conseguenza di ulteriore riscaldamento del pianeta.

È chiaro che dobbiamo tener conto anche degli effetti di una sconsiderata distruzione delle foreste tropicali e della progressiva scomparsa delle foreste boreali (p. 179).

Dobbiamo aver chiaro, in conclusione, che *le cause del riscaldamento globale non possono essere combattute che con uno sforzo sinergico che interessi il loro complesso*: per governare la transizione ecologica, dobbiamo affrontare insieme l'intera complessità dei vari problemi, come recita il titolo del testo di Federico M. Butera più volte ricordato: *Affrontare la complessità*. Per governare la transizione ecologica.

Stavo completando questo articolo quando sono venuto a conoscenza della pubblicazione del libro "Siamo l'aria che respiriamo". Poiché il titolo mi stimolava particolarmente in relazione al soggetto che stavo sviluppando, l'ho subito ordinato e l'ho letto in un soffio.

Si tratta di un libro del filosofo norvegese Arne Naess [4], fondatore del movimento ambientalista denominato "Ecologia profonda". L'autore sostiene: "Noi apparteniamo ad una rete di relazioni vitali e queste relazioni costituiscono intrinsecamente la nostra identità. Siamo l'aria che respiriamo, il cibo che mangiamo, l'ambiente che abitiamo, siamo nodi della rete di interconnessioni della vita. ... Tutto ciò che dobbiamo fare è interrogarsi sempre più a fondo sullo stato di cose esistenti, prendendoci

carico in senso esistenziale degli interrogativi che si riaprono ad ogni risposta” (pp. 15 - 16 del testo citato). Si tratta del pensiero eco-filosofico fondato su un'esistenza legata ad un rapporto di stretta interconnessione con il mondo naturale.⁴

Nella sua baita, a Tvergastein, Naess ha messo a punto una serie di concetti-chiave che costituiscono i fondamenti dell'ecologia profonda: si tratta di una serie di otto principi (pag. 95 - 96 del testo citato). Quali considerazioni si possono fare tenendo presente quanto letto e le condizioni in cui siamo chiamati ad operare in un mondo che deve essere profondamente cambiato contemporaneamente sotto molteplici profili?

Certamente si resta stupiti e anche affascinati dinanzi a certe esperienze individuali di vita e alla maturazione di idee distanti da quelle della cosiddetta “Ecologia superficiale”. Non c'è dubbio che questa sia figlia della nostra civiltà antropocentrica di radice occidentale, tuttavia, come ho cercato di sviluppare nel mio recente libro “Salviamo il pianeta” [5], la storia del pensiero ecologico indica chiaramente la necessità di affrontare la complessità dei problemi di un mondo che deve essere drasticamente cambiato sotto il profilo economico, sociale, ambientale e politico.

È chiaro che la realtà che ci circonda, pur piena di limiti come appare ora ad una accurata e dettagliata analisi, è quella in cui siamo chiamati ad operare e in questa dobbiamo sviluppare la nostra azione per cambiarla profondamente in funzione della indispensabile transizione ecologica. ■

Riferimenti bibliografici

- [1] Federico M. Butera, *Affrontare la complessità. Per governare la transizione ecologica*, Ed. Ambiente, 2021, p. 193. Altri riferimenti presenti nel seguito si riferiscono alle pagine di questo stesso testo.
- [2] Jaime D'Alessandro, È finita la tregua delle emissioni, nel 2021 inquinamento record, *la Repubblica*, 21 aprile 2021.
- [3] Giulia Assogna, La svolta energetica dell'agricoltura - Pannelli fotovoltaici posti in alto rispetto al suolo, *Nuova ecologia*, aprile 2021, p. 48
- [4] Arne Naess, *Siamo l'aria che respiriamo. Saggi di ecologia profonda*, Piano B Edizioni, 2021.
- [5] Fabio Olmi, *Salviamo il pianeta*, PM Edizioni, 2020.

⁴ L'autore per realizzare questo stretto rapporto con la natura, nel 1937, quando aveva venticinque anni, scelse il luogo migliore in montagna e si costruì una baita vivendo poi sulla montagna per molti anni a 1500 metri di altezza godendo di una superba vista di gran parte della Norvegia.

Elena Ghibaudi

Dipartimento di Chimica, Università di Torino

✉ elena.ghibaudi@unito.it

“Prospettive per il miglioramento della didattica universitaria dopo l’esperienza della pandemia”: con.Sienze tenta un bilancio dell’esperienza della DAD

RIASSUNTO Il 24 settembre scorso con.Sienze ha organizzato una giornata di convegno per fare un bilancio sull’esperienza della DAD. La giornata ha visto contributi trans-disciplinari e sessioni disciplinari, che hanno consentito la condivisione di buone pratiche e la discussione dei molti aspetti critici della formazione on line. Nel riportare il resoconto della giornata e, in particolare, della sessione parallela dedicata alla chimica, cogliamo l’occasione per offrire qualche spunto di riflessione sulla didattica a distanza.

ABSTRACT On September 24th, 2021, con.Sienze organized a one-day conference to reflect on the experience of on-line teaching. The conference featured trans-disciplinary contributions and disciplinary sessions, which allowed the sharing of good practices and the discussion of the many critical aspects of online training. This is a short report of the conference and, more in details, of the parallel session devoted to chemistry. We also offer some provocative reflections on the experience of on-line teaching.

Introduzione

I tre semestri appena trascorsi sotto il segno della pandemia hanno visto l’introduzione di notevoli cambiamenti nella didattica universitaria, con un ampio ricorso ai mezzi informatici e alla Didattica a Distanza (DAD). La conferenza nazionale dei presidenti e dei direttori delle strutture universitarie di Scienze e Tecnologie (con.Sienze) ha voluto fare il punto della situazione organizzando una giornata di convegno, che ha avuto luogo il 24 settembre 2021 in modalità on line [1].

La sfida rappresentata dal ricorso forzato alla didattica on line, reso necessario dall’epidemia di Covid-19, è stata enorme. Lo spirito della giornata voluta da con.Sienze sembra essere bene espresso dalle



parole di Katherine Ives che, in un contributo pubblicato su *Digital Learning In Higher Educ.*, scrive: “My point isn’t that amidst the turmoil of the past 12 months, institutions and educators new to online should have somehow found the reserves of strength they needed to build a rich and compelling online learning experience. That would have been nearly impossible. It’s more about how we pick up the pieces: how we ensure that at the end of this long, brutal year, we can take and share what we’ve learned, *examine our mistakes and triumphs*, and use them to make something better moving forward that not only advances the field but also improves outcomes for students” [2].

La sfida è dunque quella di fare meglio, a partire dall’esame critico di un’esperienza che è stata ricca di inventiva, ma anche di problemi che dobbiamo avere l’onestà di affrontare.

Il programma della giornata

Durante la sessione plenaria mattutina sono stati affrontati temi di interesse transdisciplinare, mentre le sessioni parallele pomeridiane sono state dedicate alle singole discipline (matematica, fisica, chimica, biologia, scienze della Terra, informatica, scienze naturali ed ambientali).

La giornata è proseguita con le relazioni dei rapporteur delle sessioni parallele (per la chimica, il rapporteur era chi scrive), seguita dalle considerazioni conclusive del prof. Anzellotti (Università di Trento).

Gli interventi della sessione mattutina hanno spaziato su temi di interesse trasversale: la prof.ssa Marchisio

(Univ. Torino) ha offerto una panoramica di strumenti di E-learning utili a realizzare una didattica integrata; una stimolante riflessione sull'impatto della DAD sugli aspetti relazionali dell'insegnamento è stata proposta dalla prof.ssa Cosenza (Univ. Bologna) la quale ci ha ricordato che "in video *ci si vede*, di persona *ci si incontra*"; il 'learning engagement' e la sfida della DAD come strumento di partecipazione è stato l'oggetto della relazione della prof.ssa De Waal (Univ. Venezia). Il prof. Centorrino (Univ. Messina) ha commentato alcuni dati statistici sull'accesso e la fruizione della DAD da parte della popolazione scolastica e universitaria, in relazione al problema del Digital Divide e delle sue conseguenze sociali. La percezione della DAD da parte degli studenti universitari e dei docenti sono state discusse dalla prof.ssa Luppi (Univ. Bologna) e dal prof. Testa (Univ. Napoli) che hanno evidenziato punti di forza e di debolezza, unitamente al grande sforzo di adattamento operato da studenti e docenti durante la pandemia. Il prof. Barolo (Univ. Padova) ha invece condiviso quanto egli stesso ha appreso dalla DAD. Ne è risultato un panorama caratterizzato da luci e ombre: dalla percezione - sul lato studente - di una didattica 'impoverita' all'acquisizione di nuovi strumenti didattici prima sconosciuti, dalla perdita di interazione con i soggetti più fragili al più facile accesso agli studi universitari da parte di studenti lavoratori, ecc.

La sessione pomeridiana dedicata alla chimica

Gli otto contributi orali ospitati nella sessione pomeridiana (selezionati tra tutti quelli pervenuti agli organizzatori) hanno permesso di condividere esperienze pertinenti tre diversi campi di azione:

- la formazione universitaria vera e propria;
- le azioni di orientamento realizzate nell'ambito del PLS;
- le iniziative di Federchimica (a segnare lo stretto rapporto che la chimica – diversamente da altre scienze – intrattiene con il mondo produttivo e industriale).

Per quanto riguarda la DAD sui corsi curriculari (punto a), Laura Baldini (Univ. Parma) ha affrontato il problema della formazione laboratoriale in tempo di lockdown; Eleonora Polo (Univ. Ferrara) ha condiviso le difficoltà di organizzare la formazione dei formatori, ossia i corsi di didattica della chimica, in assenza di interazione diretta con gli studenti; Elena Petricci (Univ. Siena) ha illustrato l'esperienza della Faculty Community of Learning presso la propria università; infine, Giulia Panzarella (Univ. Catanzaro) ha presentato uno strumento didattico virtuale

ideato appositamente per gli studenti di chimica farmaceutica.

Sul lato dell'orientamento e delle iniziative di formazione e supporto (punto b) rivolte ad insegnanti della scuola secondaria sono intervenuti Eleonora Aquilini (DD-SCI), Francesco Sansone (Univ. Parma) e Guido de Guidi (Univ. Catania). Pur nella diversità delle esperienze, sono state evidenziate: la possibilità di raggiungere un pubblico più vasto rispetto alle modalità in presenza; la proposizione di modalità laboratoriali anche non convenzionali, realizzabili sia in un "tradizionale" laboratorio chimico sia in contesto casalingo, per supplire all'impossibilità di svolgere laboratori in presenza e per stimolare gli studenti a riconoscere la presenza della chimica in contesti quotidiani; l'ideazione di attività che promuovono lo sviluppo di soft skills e di metacognizione (ad esempio, mediante la realizzazione di filmati da parte di studenti, chiamati a fornire spiegazioni e interpretazioni dei fenomeni presi in esame o a riesaminare le fasi di realizzazione e gli esiti delle proprie esperienze di laboratorio). Infine (punto c), il dott. Maglia (Federchimica) ha presentato il percorso didattico on line "Costruirsi un futuro nell'industria chimica" ideato da Federchimica a complemento della formazione universitaria dei chimici.

Punti di forza e di debolezza della didattica on line realizzata in tempi di pandemia

Una volta superato il senso di smarrimento dovuto al rapido imporsi dello scenario pandemico, tutta la filiera della formazione si è trovata costretta a reinventarsi, nel tentativo di operare efficacemente anche in regime emergenziale. Sono immediatamente emersi due aspetti, come due facce inseparabili di una stessa medaglia:

- l'immenso sforzo creativo da parte dei formatori, che ha evidenziato potenzialità inesprese degli strumenti informatici per la formazione a distanza in diversi campi;
- i rischi connessi all'apprendimento on line, primo fra tutti quello di una banalizzazione dell'apprendere.

Tutte le relazioni presentate nella sessione 'chimica' del convegno sono state espressione di entrambi gli aspetti, nella misura in cui hanno proposto soluzioni originali, funzionali a garantire la continuità del rapporto studenti-docenti in situazioni di emergenza e utili per arricchire l'offerta formativa anche in tempi di 'normalità'; tuttavia, gli stessi relatori non hanno mancato di segnalare i limiti e i rischi della formazione a distanza e dell'ampio ricorso alle tecnologie informatiche.

Proveremo, dunque, a sintetizzare i punti di forza e debolezza delle attività didattiche svolte in ambito universitario, così come sono emersi dalle relazioni presentate a congresso.

Tra gli **aspetti positivi** segnaliamo:

La *duplice consapevolezza* che la DAD non può essere uno strumento sostitutivo rispetto alla didattica in presenza, ma che d'altra parte la digitalizzazione non potrà più essere ignorata nella progettazione dei percorsi di formazione.

- Gli sforzi compiuti per *mantenere delle modalità di apprendimento attivo e la conseguente scoperta e utilizzo di nuovi strumenti per la didattica* (blog, forum, sessioni di esercitazioni in piccoli gruppi in stanze virtuali, assegnazione di compiti agli studenti e condivisione dei risultati mediante piattaforme digitali, ecc.). Sono ancora le parole di Ives a suggerire che questa esperienza sia stata comune a diversi contesti culturali: “Emerging approaches to online discussion—which were brand-new to many students a year ago—are doing far more than just acting as a replacement for face-to-face discussions, enabling students to reflect and engage with their peers in meaningful new ways” [2].
- Un'accresciuta consapevolezza *dell'importanza della comunicazione* tra docente e studenti e *dell'aspetto sociale dell'apprendimento*: molti hanno adottato modalità che permettessero un certo grado di interattività anche via web (sia pure limitato, in mancanza di altre possibilità). In questo senso, si è percepita una netta *preferenza per le lezioni in streaming* rispetto alle lezioni asincrone.
- La *possibilità di riascolto* delle lezioni da parte degli studenti, offerta dalla disponibilità di lezioni registrate.
- La possibilità di offrire agli studenti *materiale filmato* (autoprodotto o prodotto da istituzioni scientifiche prestigiose) per *approfondire temi specifici e/o a supporto e completamento delle attività di laboratorio* svolte in presenza.
- La possibilità di *demandare* ad attività on line (registrazioni, funzioni di Moodle, ecc.) *alcuni argomenti semplici* (ad esempio, la nomenclatura chimica), con conseguente guadagno di tempo per temi più critici da svolgere in presenza.
- L'ideazione di *attività che promuovono lo sviluppo di soft skill e di metacognizione, specialmente in relazione alle attività di laboratorio*.
- L'*acquisizione di nuove competenze digitali* da parte di docenti e studenti.
- Alcune comodità e vantaggi (soprattutto di natura

economica e di dispendio di tempo) per gli *studenti fuori-sede*.

Tra gli **aspetti problematici e i rischi della DAD**, segnaliamo:

- La consapevolezza che l'utilizzo della DAD, se esclusivo - come è accaduto durante il primo semestre COVID - comporta una *modifica significativa degli obiettivi formativi e delle competenze acquisite* (ad esempio, nei corsi di laboratorio, la pratica diretta delle tecniche di laboratorio viene a mancare, con conseguente carenza di addestramento manuale e al problem-solving legato alla pratica di laboratorio). Per questa ragione, il ricorso esclusivo alla DAD rischia di essere incompatibile con le competenze che devono caratterizzare la figura professionale del chimico.
- *Il rischio della perdita o dell'impoverimento delle possibilità di discussione in tempo reale* di quanto accade in laboratorio durante i vari passaggi del lavoro, fondamentale per l'apprendimento e la comprensione del nesso tra teoria e pratica.
- *Il rischio di un minor coinvolgimento degli studenti*, in particolare per quelli con maggior difficoltà di apprendimento o con difficoltà di accesso alla rete. Questi ultimi aspetti, se non adeguatamente presi in carico, potrebbero diventare seri elementi di discriminazione.
- *La riduzione o - al limite - l'assenza della dimensione sociale e cooperativa* dell'apprendimento e l'assenza di interazione diretta docente/studente nella modalità asincrona. Ci ricorda Mino Conte: “di una lezione è decisivo anche ciò che viene perso: il non-archiviabile, il non-registrabile” [3]. Operando on line viene inevitabilmente a mancare gran parte di quella comunicazione non verbale tra docente e studenti che gioca un ruolo rilevante nell'orientare il docente durante la lezione.
- *La tentazione di usare la DAD come rimedio contro la numerosità delle classi*. È diffuso il timore che la DAD, invece di diventare uno strumento aggiuntivo a disposizione dei formatori, possa aprire una via alla spersonalizzazione e al livellamento verso il basso della qualità della didattica, mediante riproposizione, anno dopo anno, di lezioni registrate o la creazione di corsi di laurea interamente on line, secondo il modello delle università telematiche.
- Il rischio di *inclusione segregante* (espressione proveniente dall'ambito sociologico) per quegli studenti che accedono ai corsi universitari on line, ma apprendono nell'isolamento delle loro stanze, senza contatto diretto con i docenti, i compagni e la realtà universitaria: una modalità che garantisce alle categorie più deboli l'accesso

- alle informazioni, ma non alla costruzione partecipata della conoscenza, diventando un potenziale veicolo di ingiustizia sociale¹ [4].
- *Molte difficoltà tecniche nella gestione degli esami on-line e difficoltà valutative*, legate a comportamenti non sempre corretti da parte degli studenti, che sfruttano le limitazioni di controllo degli esami on line.
 - *Elevate difficoltà di gestione della didattica frontale in modalità ibrida*, nella quale il docente rischia di essere “più intento ad orchestrare acrobaticamente i flussi comunicativi tra chi c’è e chi non c’è” [3] che non ad insegnare: paradossalmente, in assenza di alternative, la modalità sincrona on line appare preferibile a molti, purché l’on line sia progettato *ad hoc*.
 - Il problema specifico degli *immatricolati nell’a.a. 2020-2021, che sono al secondo anno di DAD* (1 anno di scuola superiore e 1 di università), con evidenti ripercussioni sulle conoscenze pregresse e sulla qualità dell’apprendimento.
 - Il problema del *riconoscimento professionale del tempo dedicato dai docenti alla progettazione della didattica*, che risulta dilatato rispetto alla didattica tradizionale. L’attuale sistema di valutazione della docenza non dispone di indicatori che consentano di apprezzare questo aggravio di lavoro.
 - La *stanchezza* manifestata da studenti e docenti dopo tre semestri di attività on line
 - L’esito di *numerosi studi* (ben precedenti l’emergenza pandemica) che mettono in luce *criticità, e pericoli del digitale sui processi di apprendimento*, rilevate in contesti scolastici che hanno fatto largamente ricorso alle nuove tecnologie [5-8].

Alcune osservazioni conclusive a cura del rapporteur della sessione dedicata alla chimica

Le considerazioni fin qui esposte riguardano sia aspetti pedagogico/didattici sia aspetti organizzativi/logistici

della DAD, evidenziati dai relatori della sessione dedicata alla chimica e ripresi in sessione plenaria dalla relazione del rapporteur.

Chi scrive ha poi ritenuto di concludere proponendo alcune considerazioni più generali - di natura politica, in senso lato - largamente ispirate dal dibattito pubblico suscitato da quest’ultimo anno e mezzo di DAD:² le riportiamo qui di seguito.

Ci pare che un approccio intellettualmente onesto al tema della didattica a distanza non possa prescindere da una domanda essenziale, che sta sullo sfondo degli inevitabili cambiamenti in corso: *quale idea di università e di scuola abbiamo e vogliamo promuovere?* Prescindere da questa domanda equivarrebbe a *governare una nave senza averne fissato la rotta*.

Fernanda Mazzoli ci ricorda che la partita in gioco con l’informatizzazione dell’insegnamento “è grande e va ben oltre la fine di questo anno scolastico: coinvolge in profondità modelli culturali ed educativi, nonché la stessa organizzazione del lavoro dei docenti” [9]. In altri termini, questa forma di didattica mediata dalla tecnologia *non è uno strumento neutrale* [10]. Se, come afferma Mazzoli, la scuola (ma anche l’università) è “luogo di elaborazione di percorsi individuali e collettivi di crescita culturale ed affettiva” [9], siamo chiamati a tenerne conto nel valutare l’opportunità e le modalità attraverso le quali fare ricorso ai mezzi informatici.

Un rischio denunciato da vari studiosi è quello di dimenticare *la differenza tra informazione e conoscenza* [11], ossia tra sintassi e semantica. L’acquisizione di conoscenza comporta la *costruzione di significati*: non è pura processazione di contenuti, ma elaborazione personale dei medesimi, che implica uno sforzo di appropriazione critica da realizzarsi in una dimensione sociale.³

Ma allora *la DAD non si può ridurre alla lezione registrata* (richiesta a gran voce da una significativa percentuale di studenti), che rischia di diventare il

¹ Scrive Ahern: “We’re at a juncture when these two movements—towards democratization of content and access to connections — could either be combined in interesting ways or problematically divide into a segregated system where the paywalls begin to crop up around human interaction in online courses. The risk is that we leave out students who can’t pay in the equivalent of the large lecture hall. The most motivated will master the content, but they won’t emerge with the robust network of peers who could go on to connect them to job opportunities” [4].

² Tale dibattito ha avuto luogo secondo modalità per lo più informali, utilizzando il web e le pagine dei giornali come agorà. Pochissime sono state le iniziative istituzionali atte a promuovere un confronto della comunità accademica sulla DAD: tra queste segnaliamo la giornata di studi organizzata da un gruppo di docenti dell’Università di Padova il 26 novembre 2020, dal titolo “Le ragioni dell’emergenza, le ragioni della didattica” (programma disponibile a questo URL: https://ilbolive.unipd.it/sites/default/files/2020-11/giornata%20di%20studi_DEF%281%29.pdf; video registrazioni degli interventi dei relatori sono disponibili sul canale You Tube dell’Università di Padova)

³ A questo proposito, Ahern distingue tra “Content-Driven experiences” (MOOCs, Khan Academy videos, TED videos, etc.)” e “Connection-Driven experiences”, che enfatizzano il ruolo della relazione docente-studenti nell’apprendimento. E osserva che “These two models — content-driven learning and connection-driven learning — draw from different philosophies: an assessment-driven camp that conceives of learning as mastery over content vs. the Vygotskian tradition that thinks of learning as something that is socially constructed or done with other people” [4].

trionfo della didattica trasmissiva e di un modello di apprendimento comportamentista vecchio di 50 anni, dimostrando l'inconsistenza dell'equazione "innovazione tecnologica = innovazione didattica". Solo la consapevolezza che il nostro ruolo è quello di *formatori*, e non di *informatori* ci può preservare dall'aderire acriticamente a un modello educativo che comporta un rischio di unidimensionalità della formazione, proprio nel momento in cui si invoca la necessità di approcci complessi alla realtà.

Che sia necessario aggiornare le abitudini didattiche nelle forme e nei modi è fuor di dubbio: l'emergenza pandemica ci offre questa opportunità e siamo chiamati a coglierla senza esitazioni, ma anche senza ingenuità.

Ad esempio, non possiamo dimenticare che una nuova didattica richiede disponibilità al cambiamento non solo da parte dei docenti, ma anche degli studenti i quali - a fronte della possibilità di una interazione a distanza - devono garantire "assiduità di discussioni online, circolazione continua di materiali di lavoro, nonché la presenza fisica alternata alla frequenza da remoto" [12]. Ciò implica intervenire sulla regolamentazione degli obblighi di frequenza, sia pure on line. Inoltre, la realizzazione di una significativa ed efficace esperienza di didattica a distanza richiede una profonda revisione dell'organizzazione della didattica universitaria, atta a garantire *classi ristrette e adeguatezza tecnologica*, con le conseguenti implicazioni in termini di numerosità del personale docente e di investimenti economici.

Va infine ricordato che il *miglioramento della didattica universitaria non passa solo o necessariamente attraverso la DAD*. La didattica migliora anche coltivando le nostre competenze didattiche e la nostra consapevolezza epistemologica rispetto alle materie che siamo chiamati ad insegnare. È qui opportuno richiamare il *grande lavoro svolto dalla DDSCI*, in particolare attraverso la Scuola di Didattica "Ulderico Segre" che è specificamente indirizzata ai docenti universitari [13] e la rivista *Chimica nella Scuola* [14].⁴

In conclusione, la DAD ci pone di fronte alla sfida di inventare modalità di ibridazione tra imperativi di ordine tecnico e la necessità di *costruire significati*, che non riduca la didattica a una brutale assimilazione di informazioni mediante le tecnologie informatiche. Occorre dunque *operare creativamente per conciliare il campo di possibilità offerto dalle tecnologie informatiche con un pensiero forte sul modello educativo*

e *formativo che desideriamo perseguire e promuovere*, a beneficio delle generazioni che siamo chiamati a formare [15]. ■

Bibliografia e sitografia (data di ultima consultazione dei siti: 26 ottobre 2021)

- [1] Le relazioni e le videoregistrazioni delle sessioni del convegno sono disponibili a questo URL: http://www.conscienze.it/convegni_.asp
- [2] K. Ives, *Digital Learning in Higher Educ.*, 2021: <https://www.edsurge.com/news/2021-07-12-online-learning-is-not-the-enemy>
- [3] M. Conte, 2020, *Insegnare dopo la pandemia: quale didattica per quale università*: <https://www.universita-delfuturo.it/docs/peril26novembre.pdf>
- [4] A. Ahearn, *Digital Learning in Higher Educ.*, 2017: <https://www.edsurge.com/news/2017-09-07-are-we-re-creating-segregated-education-online>
- [5] M. Spitzer, *Demenza digitale. Come la nuova tecnologia ci rende stupidi*, Corbaccio, Milano, 2013.
- [6] L. Maffei, *Elogio della lentezza*, Il Mulino, Bologna, 2014.
- [7] M. Benasayag, *Il cervello aumentato, l'uomo diminuito*, Erickson, Trento, 2016.
- [8] P. Bihouix, K. Mauvilly, *Le désastre de l'école numérique. Plaidoyer pour une école sans écran*, Seuil, Paris, 2016.
- [9] F. Mazzoli, 2020, *Per un approccio critico alla DAD*: <https://www.roars.it/online/per-un-approccio-critico-alla-dad/>
- [10] F. D'Auria, 2020, *Scuola non vuol dire solo insegnare. Il futuro della didattica dopo lo stato di emergenza*: <https://ilbolive.unipd.it/it/news/scuola-non-vuol-dire-solo-insegnare-futuro>
- [11] M. Benasayag, *La tirannia dell'algoritmo*, Vita e pensiero, Milano, 2020.
- [12] Gruppo DiSLL UniPD (2020) *Le ragioni dell'emergenza: sui limiti della didattica a distanza*: <https://www.leparoleelecose.it/?p=39553>
- [13] Divisione di Didattica della società Chimica Italiana: <https://www.soc.chim.it/it/node/2557>; <https://www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/scuoladididattica>
- [14] *Chimica nella Scuola*, 2021: <https://www.soc.chim.it/it/riviste/cns/catalogo>
- [15] *Manifesto Università del futuro*, 2020: <https://www.universitadelfuturo.it/manifesto.html>

⁴ Segnalo che il numero 2 del 2021 di CnS contiene numerosi interventi e proposte sulla DAD (<https://www.soc.chim.it/CnS/2021/2>).

Daniele Macciò, Massimo Ottonelli e Marina Alloisio

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova

✉ massimo.ottonelli@unige.it

Il bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione: l'approccio termodinamico

RIASSUNTO Il bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione (o redox) rappresenta una delle principali difficoltà incontrate dagli studenti, negli insegnamenti di chimica di base. Tale difficoltà può essere affrontata a differenti livelli di approfondimento a seconda del percorso di studio scelto e della funzione, complementare o di base, svolta dalle discipline chimiche nell'ambito dello stesso percorso di studio. Questo articolo è focalizzato sull'impiego del metodo termodinamico come strumento didattico versatile e flessibile per il bilanciamento delle reazioni redox nell'ambito di studi universitari. Punti di forza, possibili criticità e modalità di utilizzo di questo approccio saranno discussi prendendo come riferimento reazioni di ossidoriduzione in soluzione acquosa.

ABSTRACT The balancing of redox reactions represents one of the main difficulties encountered by students in the teaching of basic chemistry. This problem can be addressed differently depending on the academic course and the function, complementary or basic, exerted by the chemical disciplines within the course itself. This article focuses on the use of the thermodynamic method as a versatile and flexible teaching tool for balancing redox reactions in academic studies. Strengths, possible criticalities, and application methods of this approach will be discussed using redox reactions in aqueous solution.

1. Introduzione: aspetti generali

Le reazioni di ossidoriduzione (o redox) sono un importante argomento della Chimica Generale, trattato, nei libri di testo, con diversi approcci [1], riconducibili alle seguenti tipologie metodologiche: a) algebriche [2], di carattere generale; b) basate sul numero di ossidazione [3]; c) ionico-elettroniche, note anche come metodo delle semireazioni [4]; d) metodo termodinamico [5], che costituisce una na-

turale evoluzione del precedente approccio. In tutti i casi, gli studenti devono essere in grado, in base alle conoscenze acquisite, di bilanciare la reazione redox espressa in forma ionica o completa in cui sono presenti specie chimiche ausiliarie, denominate "spettatrici", necessarie per la salificazione degli ioni presenti in soluzione. I metodi algebrici, non trattati in questo articolo, hanno carattere generale e interdisciplinare, presentando aspetti didattico-pedagogici molto interessanti, anche se possono presentare il rischio di diventare una semplice procedura mnemonica [6-8]. In particolare, possono risultare svincolati dai concetti di chimica generale che implicano l'identificazione sia della specie ossidante (ovvero quella che acquista elettroni riducendosi) sia di quella riducente (ovvero quella che cede elettroni ossidandosi) e dal successivo bilanciamento del flusso di elettroni trasferiti tra l'ossidante e il riducente, come invece richiesto dagli altri metodi sopracitati. Fra essi, quello basato sul numero di ossidazione rappresenta l'approccio più diretto, anche se in letteratura [9] è stato evidenziato che una delle maggiori difficoltà concettuali incontrate dagli studenti nel bilanciamento delle reazioni redox sia riconducibile alla comprensione del concetto di numero di ossidazione, spesso confuso con la carica effettiva dell'elemento. Non comprendono, infatti, che il numero, o stato, di ossidazione di un elemento è introdotto per tenere conto "della contabilità" degli elettroni scambiati tra la specie ossidante e quella riducente. Nella scuola secondaria superiore, ma anche in alcuni corsi accademici, la determinazione del numero di ossidazione è molto spesso rimandata all'applicazione di semplici regole empiriche, derivanti da una obsoleta definizione IUPAC [10], secondo le quali lo stato di ossidazione:

1. di un elemento è pari a zero;
2. di uno ione monoatomico è pari alla sua carica;
3. del fluoro nei suoi composti è pari a -1;
4. dei metalli alcalini è pari a +1;

5. dei metalli alcalino terrosi è pari a +2;
6. dell'ossigeno è pari a -2 tranne il caso dei perossidi in cui è pari a -1 o nei composti con il fluoro, in cui è pari a zero se legato a un solo atomo di fluoro oppure a +2 se legato a due atomi di fluoro;
7. dell'idrogeno è pari a +1 se legato a non metalli oppure -1 se legato a metalli;
8. per un composto la somma algebrica dei numeri di ossidazione degli atomi costituenti è pari a zero se il composto è neutro o pari alla carica dello ione se il composto è elettricamente carico.

Queste regole non sono però di validità generale, non tenendo conto di tutte le situazioni che si possono presentare e che sono integrate come eccezioni come, per esempio, nel caso di superossidi, ozonuri o composti organici. Per superare questa criticità si dovrebbe fare riferimento all'attuale definizione del numero di ossidazione [11], correlata alla potenziale o effettiva elettrovalenza dell'atomo considerato, che riprende una proposta avanzata da Latimer [12]. Inoltre, considerando che usualmente i primi argomenti trattati nell'insegnamento di Chimica Generale sono correlati alla descrizione dei concetti legati alla struttura atomica, questo aspetto può essere integrato nella trattazione della struttura di Lewis di una molecola [13], slegando così il concetto di numero di ossidazione da quello di carica [14].

Anche il metodo ionico-elettronico, o delle semireazioni, consente una connessione diretta con i concetti di specie ossidante o riducente, stato di ossidazione e trasferimento elettronico [9]. Quest'ultimo aspetto è formalmente evidenziato dalla suddivisione della reazione nei sottoprocessi di ossidazione e di riduzione dal momento che gli elettroni scambiati sono aggiunti come "prodotti" nella semireazione di ossidazione e come "reagenti" in quella di riduzione. Ciò facilita il processo di bilanciamento complessivo della reazione redox, anche se può comportare un allungamento dei tempi di risoluzione. Le semireazioni sono solitamente espresse in forma ionica e questo presuppone che lo studente sia in grado di riconoscere le corrette specie chimiche da prendere in considerazione in funzione dell'ambiente di reazione. Dopo aver bilanciato le singole semireazioni, il bilanciamento della redox complessiva in forma ionica si ricava immediatamente uguagliando il numero di elettroni scambiati tra la specie ossidante e quella riducente. Da quest'ultima, una volta identificati gli ioni spettatori, è abbastanza semplice passare alla forma completa. In sintesi, la procedura per ottenere il bilanciamento della reazione, assumendo come riferimento la forma ionica, può essere algoritmizzata come segue.

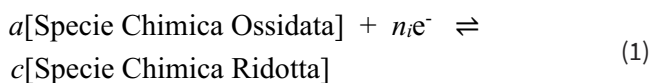
- a. Identificare correttamente le specie presenti in soluzione; nel dettaglio:
 - se il composto è ionico si riportano i corrispondenti ioni solvatati. Per esempio, nel caso di ZnCl_2 avremo formalmente $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$,
 - se il composto è ionico ma insolubile resta indicato tal quale (per esempio, AgCl),
 - se il composto è un acido o una base forte si riportano gli ioni derivanti dalla sua dissociazione, tenendo presente che nel caso dell'acido la specie cationica da considerare è H_3O^+ ,
 - se il composto è un acido o una base debole si deve indicare la specie prevalente (ovvero la forma dissociata o indissociata) che è correlata al pH della soluzione; questa informazione può essere fornita come dato esplicito del problema o implicitamente in base alle specie chimiche coinvolte nella reazione; per esempio, si indica HNO_2 (NH_3) come tale in ambiente acido (basico), in forma ionica NO_2^- (NH_4^+) in ambiente basico (acido).
- b. Identificare le coppie redox ossidato/ridotto, che definiscono la semireazione di riduzione e quella di ossidazione omettendo gli ioni spettatori.
- c. Procedere al bilanciamento sia di massa sia di carica delle singole semireazioni: il bilancio di carica che si effettua per primo, si ottiene aggiungendo, dall'opportuno lato della semireazione, ioni H_3O^+ se la reazione avviene in soluzione acida, o ioni OH^- se la reazione avviene in soluzione basica; infine, si completa con il bilancio di massa, verificando la congruenza degli atomi di ossigeno.
- d. Moltiplicare le semireazioni per gli opportuni fattori in modo tale da eguagliare gli elettroni da ambo i lati, che si annulleranno a vicenda; eliminando le specie chimiche ridondanti si ottiene l'equazione redox bilanciata in forma ionica.
- e. Se richiesto, passare alla forma completa.

Per tutti i metodi fin qui illustrati il bilanciamento di una redox corrisponde essenzialmente alla risoluzione di una reazione chimica assegnata in termini stechiometrici. La reazione ha assegnati reagenti e prodotti e sono da determinarne unicamente i coefficienti stechiometrici. Questo tipo di approccio didattico è giustificato dal fatto che l'identificazione dei prodotti di reazione richiede una preparazione di base che non sempre gli studenti del primo anno posseggono, tanto più se frequentano un corso di laurea di classe diversa da quelle di Chimica. L'approccio termodinamico che proponiamo consente di ricavare contemporaneamente i coefficienti stechiometrici e i prodotti di reazione di una redox anche a studenti dal

limitato bagaglio culturale in Chimica Generale, grazie all'utilizzo consapevole delle tabelle dei potenziali standard di riduzione. Inoltre, potendo trovare applicazione a diversi livelli di apprendimento della classe, il metodo garantisce al docente una maggiore libertà di programmazione dei contenuti, come sarà specificato nel prossimo paragrafo, in cui saranno discussi diversi esempi relativi all'applicazione di questo approccio nella sua formulazione base o avanzata. La versatilità del metodo consente il suo utilizzo agli inizi dell'insegnamento di Chimica Generale come insieme di regole finalizzate alla semplice risoluzione di reazioni redox. Tuttavia, il metodo può anche essere frazionato nei suoi aspetti e ripreso nel corso del programma dell'insegnamento in funzione del grado di approfondimento che si vuole raggiungere dei concetti correlati al suo utilizzo.

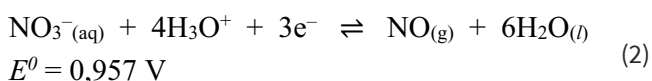
2. Il metodo termodinamico

Questo approccio si basa sul metodo ionico-elettronico al quale sono affiancate informazioni aggiuntive di tipo termodinamico. In particolare, si fa riferimento alle informazioni ricavabili dalle tabelle dei potenziali standard di riduzione¹ (in forma ionica) espresse sinteticamente nella forma:



in cui n_i è il numero di elettroni coinvolti nella semireazione.

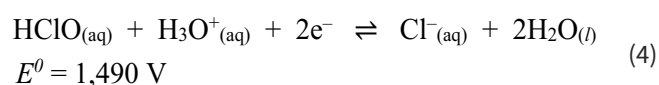
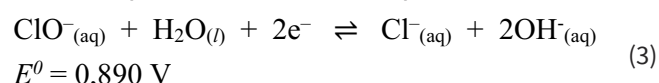
A ogni semireazione è associato un potenziale² standard³ E^0 (di riduzione) correlato con la capacità della specie ossidata di "sottrarre" elettroni dall'elettrodo standard a idrogeno; più è positivo più è forte la tendenza a ridursi. Un tipico esempio di semireazione riportata nelle tabelle dei potenziali standard di riduzione⁴ è:



Nel guidare lo studente ad utilizzare le tabelle dei potenziali standard per bilanciare la reazione e, al

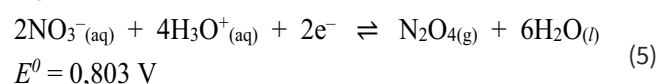
contempo, identificare i prodotti di reazione, da un punto di vista didattico, è consigliabile adottare i seguenti accorgimenti.

1) La natura delle specie chimiche presenti in soluzione è dettata dalle condizioni di reazione, in ottemperanza alla regola c del metodo ionico-elettronico. Per esempio, consideriamo l'acido ipocloroso, se si opera in ambiente basico lo ione da considerare sarà l'anione ipoclorito mentre in quello acido, essendo un acido debole, sarà la forma indissociata. Ne consegue che avremo due differenti semireazioni di riduzione in funzione del pH (acido o basico) a cui corrispondono due diversi potenziali standard:



dal confronto dei potenziali standard ($E^0_4 > E^0_3$) è evidente che l'azione ossidante (quindi la tendenza a ridursi) dell'acido ipocloroso è più efficace in ambiente acido. Ne consegue che l'utilizzo di tabelle complete di semireazioni riferite sia all'ambiente acido sia a quello basico è fondamentale per determinare correttamente i prodotti della reazione assegnata.

2) Le informazioni di natura cinetica che possono influenzare lo sviluppo della reazione redox devono essere fornite, anche in forme meramente qualitative che privilegiano la semplicità di notazione rispetto alla correttezza formale. Un tipico esempio è dato dalla semireazione di riduzione dell'acido nitrico che può avere due differenti decorsi, descritti dalle equazioni 2 e 5:



quest'ultima è cineticamente "predominante" quando l'acido nitrico è concentrato⁵ mentre la semireazione 2 lo diventa quando esso è diluito.

3) Nelle tabelle dei potenziali standard le semireazioni sono solitamente riportate già bilanciate, il che co-

¹ Esiste anche un'altra convenzione basata sulle semireazioni di ossidazione, schematizzabili come

$b[\text{Specie Chimica Ridotta}] \rightleftharpoons d[\text{Specie Chimica Ossidata}] + n e^-$

considerata, in generale, la reversibilità della reazione le considerazioni fatte per la convenzione basata sulle semireazioni di riduzione posso essere facilmente invertite nel caso delle semireazioni di ossidazione.

² Tale potenziale corrisponde al valore della forza elettromotrice fornita da una cella galvanica costituita da un elettrodo standard a idrogeno (a cui è assegnato convenzionalmente un valore di E^0 pari a 0,000 V) e dall'elettrodo relativo alla semireazione rispetto alla quale si vuole misurare il potenziale.

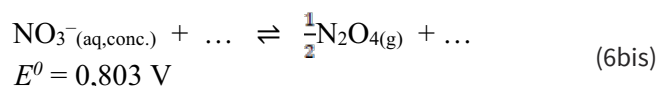
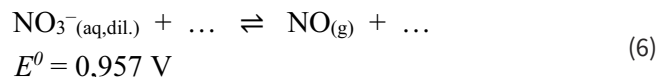
³ Con la dizione standard si definiscono le condizioni di misura adottate per la determinazione del potenziale che corrispondono a una temperatura di 298 K (25°C), pressione di 1 bar (1 atm) e concentrazioni unitarie delle specie chimiche coinvolte, nella semireazione.

⁴ Nel caso si considerassero quelli di ossidazione si avrebbe: $\text{NO} (\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e^-$ $E^0 = -0,957 \text{ V}$.

⁵ Il tetrossido di diazoto è in realtà in equilibrio con il biossido di azoto secondo la reazione; $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$.

stituisce un problema dal punto di vista didattico, poiché non consente lo sviluppo delle abilità dello studente a bilanciare una redox.

Conseguentemente sarebbe auspicabile che le semireazioni fornite allo studente contenessero il numero minimo di informazioni, come proposto nel seguente esempio:



In questo modo sono indirettamente incluse informazioni cinetiche (vedi il precedente punto) e lo studente dovrà identificare lo stato di ossidazione dell'elemento coinvolto nella coppia specie ossidata/ridotta, determinare il numero di elettroni scambiati e bilanciare la semireazione.

Il bilanciamento della reazione di ossidoriduzione può schematizzarsi nell'algoritmo di seguito riportato.⁶

a1) Come nel metodo delle semireazioni bisogna correttamente identificare le specie presenti in soluzione e in particolare quelle dei reagenti (vedi punto 1). In questo contesto, come linea guida generale, si può adottare la convenzione di assumere il pH della soluzione pari a 0, 14 e 7 in presenza di acidi forti, basi forti e negli altri casi.

b1) Identificate le specie chimiche presenti in soluzione si determina quella ossidante e quella riducente in base alle tabelle dei potenziali fornite. Questa operazione può essere schematizzata attraverso la costruzione di una tabella SORA (*Selection-Oxydizing-Reducing-Agent*, Selezione dell'Agente Ossidante e Riducente), costituita da un opportuno numero di colonne che contengono tutte le specie ioniche individuate. La prima riga della tabella SORA conterrà le specie chimiche selezionate nel punto a1. La seconda è relativa al comportamento ossidante; in corrispondenza delle specie chimiche che possono comportarsi in tal modo si riporterà il corrispettivo potenziale standard di riduzione. Quella a cui corri-

sponde il maggiore valore di E^0 , sarà l'ossidante. La terza riga analizzerà il comportamento riducente e identificherà le specie chimiche che possono comportarsi in tal modo si riporterà il corrispettivo potenziale standard di riduzione; il riducente sarà quello con il valore di E^0 minore. Esempi di compilazione di tabelle SORA saranno riportati di seguito.

c1) Identificati l'ossidante e il riducente si bilanciano le corrispettive semireazioni di riduzione. Quest'ultime sommate, in modo tale da ottenere un saldo nullo degli elettroni scambiati, forniscono la reazione redox bilanciata, in forma ionica, da cui, se richiesto, si può risalire alla forma completa. Per rendere più agevole questa operazione è conveniente riscrivere la semireazione di riduzione del riducente in forma di semireazione di ossidazione.

d1) Infine, se il livello di conoscenze pregresse della classe lo consente e/o la programmazione del docente lo prevede, si discute la reazione bilanciata sulla base del valore di $E^0_{\text{f.e.m.}}$ ⁷ ottenuto. Se $E^0_{\text{f.e.m.}} > 0,6 \text{ V}$ essa sarà irreversibile, indipendentemente dalla concentrazione delle specie chimiche coinvolte. Per valori compresi tra 0,3 – 0,6 V la reazione potrà essere reversibile per effetto delle concentrazioni effettive dei reagenti e/o dei prodotti. Infine, se $0,0 \text{ V} \leq E^0_{\text{f.e.m.}} \leq 0,3 \text{ V}$ la reazione sarà sicuramente reversibile, e si può facilmente spostarne l'equilibrio, secondo il principio di Le Chatelier, modificando la concentrazione effettiva dei reagenti o dei prodotti; per esempio, variando il pH della soluzione. Una giustificazione più approfondita della regola b1 segue dalla connessione tra la forza elettromotrice in condizioni standard e la variazione dell'energia libera di Gibbs.⁸ Assumendo noto che una reazione è spontanea quando quest'ultima è minore di zero e la definizione di $E^0_{\text{f.e.m.}}$ (vedi nota 7), segue che:

$$E^0(\text{Ossidante}) - E^0(\text{Riducente}) > 0 \Rightarrow$$

$$E^0(\text{Ossidante}) > E^0(\text{Riducente}) \quad (7)$$

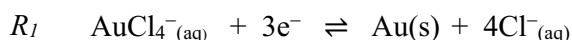
La condizione appena ricavata implica che considerando una data semireazione (rispetto a una tabella di potenziali chimici standard ordinata in senso decrescente) la coppia redox corrispondente,

⁶ Il grado di approfondimento delle regole fornite sarà correlato agli obiettivi formativi del corso; potrà corrispondere a semplici regole operative fino ad arrivare alla loro discussione in relazione ad aspetti di natura termodinamica (potenziale standard, energia libera, equazione di Nernst, costante di equilibrio, ...).

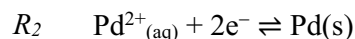
⁷ $E^0_{\text{f.e.m.}}$ rappresenta la forza elettromotrice, in condizioni standard, della ideale cella galvanica costituita dalle due semireazioni considerate, così definita: $E^0_{\text{f.e.m.}} = E^0(\text{semireazione riduzione, Ossidante}) + E^0(\text{semireazione ossidazione, Riducente})$ oppure $E^0_{\text{f.e.m.}} = E^0(\text{semireazione riduzione, Ossidante}) - E^0(\text{semireazione riduzione, Riducente})$. Il segno algebrico della somma è funzione della scelta di rappresentazione della semireazione dell'ossidante e del riducente; somma quando si utilizza la semireazione di riduzione dell'ossidante e di ossidazione del riducente oppure differenza se per entrambe le specie si utilizza la semireazione di riduzione.

⁸ Ricordiamo che la relazione che correla $E^0_{\text{f.e.m.}}$ con la variazione dell'energia libera di Gibbs, ΔG , in condizioni standard è: $\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{f.e.m.}}$, dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione (ovvero gli elettroni scambiati a seguito del bilanciamento delle due semireazioni) e F la costante di Faraday (96.485309 kC mol⁻¹).

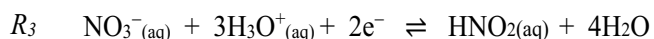
agirà da riducente rispetto alle precedenti e da ossidante rispetto a quelle che la seguono; per esempio, considerate le seguenti semireazioni di riduzione:



$$E^0 = 1,000 \text{ V}$$



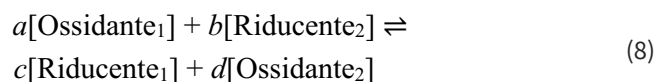
$$E^0 = 0,987 \text{ V}$$



$$E^0 = 1,000 \text{ V}$$

la coppia redox R_1 agisce da ossidante sia per R_2 che per R_3 , la coppia R_2 agisce da ossidante per R_3 e da riducente per R_1 , e la coppia redox R_3 agisce da riducente sia per R_1 che per R_2 .

Dal bilancio degli elettroni formalmente scambiati nell'ossidazione segue direttamente la regola *c1* infatti la reazione complessiva



è data dalla somma tra la semireazione di riduzione dell'ossidante e la semireazione di ossidazione del riducente.

Anche la giustificazione della regola *d1* segue dall'analisi dell'espressione della forza elettromotrice della cella galvanica associata alla reazione 8; ricordando l'equazione di Nernst,⁹ essa sarà uguale a:

$$E_{f.e.m.} = (E_{O/R}^0(\text{Oss}) - E_{O/R}^0(\text{Rid})) - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[\text{Rid}_1]^c [\text{Oss}_2]^d}{[\text{Oss}_1]^a [\text{Rid}_2]^b} \quad (9)$$

$$E_{f.e.m.} = E_{f.e.m.}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

Nell'equazione 9, Q rappresenta il quoziente di reazione, che coincide con K (costante di equilibrio della reazione) quando le concentrazioni sono quelle di equilibrio. Inoltre, ricordando la relazione che lega la costante di equilibrio alla variazione dell'energia libera di Gibbs,¹⁰ si ottiene:

$$E_{f.e.m.}^0 = \frac{2,303RT}{nF} \log K \quad (10)$$

Di conseguenza l'equazione 9 può essere riscritta come:

$$E_{f.e.m.} = \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{K}{Q} \quad (11)$$

Dalle equazioni 9 - 11, assumendo lo scambio di n elettroni e un valore di K^{11} pari o maggiore di 10^{5n} , segue che in condizioni standard la reazione redox è irreversibile quando $E_{f.e.m.}^0$ è maggiore di 0,3 V. Per concentrazioni non standard la condizione di irreversibilità¹² implica che $E_{f.e.m.}^0$ deve essere maggiore di 0,6 V.

Descriviamo l'applicazione dell'algoritmo proposto analizzando diversi esempi a cominciare dalla reazione (12):



Quest'ultima è assegnata in forma completa e avviene in ambiente acido, di conseguenza il primo passo per il suo bilanciamento è passare alla forma ionica (poiché in questa forma sono le semireazioni riportate nelle tabelle dei potenziali standard). In base alla regola *a1* le specie chimiche da considerare sono $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$ e $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ che sono riportate nella corrispondente tabella SORA (vedi Tabella 1).

Nella riga relativa al potere ossidante non sono stati presi in esame gli anioni bromuro e cloruro in quanto essi sono già nella loro forma ridotta (non possono acquisire ulteriori elettroni). Il confronto tra i potenziali standard di riduzione¹³ identifica nell'anione permanganato (regola *b1*) la specie ossidante.

Per quel che riguarda il comportamento riducente, analogamente al caso precedente, non sono presi in esame gli ioni permanganato, potassio e osonio in quanto già presenti in forma ossidata (non possono cioè cedere ulteriori elettroni). Dal confronto tra i potenziali standard di riduzione delle specie chimiche restanti, risulta che l'anione bromuro è la specie riducente.

⁹ Il potenziale chimico della semireazione di riduzione dell'equazione 1, tenuto esplicito conto delle concentrazioni, è dato da:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 - \frac{2,303RT}{n_i F} \log \frac{[\text{Rid}_i]^c}{[\text{Oss}_i]^a}$$

il fattore $\frac{2,303RT}{F}$ è spesso riferito alla temperatura di 298 K (25 °C), in questo caso il suo valore è pari a 0,059 V, mentre R è la costante universale dei gas perfetti ed è pari a 8,3143 J K⁻¹ mole⁻¹.

¹⁰ La relazione che lega la costante di equilibrio alla variazione dell'energia libera è: $\Delta G^0 = -RT \ln K$

¹¹ Il valore indicato è la soglia rispetto alla quale la reazione è assunta essere irreversibile.

¹² Questa condizione segue dall'aver considerato $K = 10^{5n}$, il valore soglia per definire una reazione irreversibile e di conseguenza un valore di Q pari o maggiore di $10^{5n} \cdot K$ per rendere la reazione spontanea nel senso opposto a quello ipotizzato.

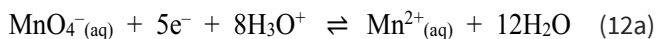
¹³ I valori di E^0 sono ricavati dalle tabelle dei potenziali, che dovrebbero essere fornite agli studenti nella forma proposta nell'equazione 6. In questo contesto assumeremo per semplificare che le semireazioni siano state già bilanciate.

Specie chimica	$K^+_{(aq)}$	$MnO_4^-_{(aq)}$	$Br^-_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$
ossidante	-2,925	1,510	–	–	0,000
riducente	–	–	1,080	1,360	–

Tab. 1 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 12

Identificati l'ossidante e il riducente si riportano le corrispondenti semireazioni nella forma di riduzione per l'ossidante e di ossidazione per il riducente:

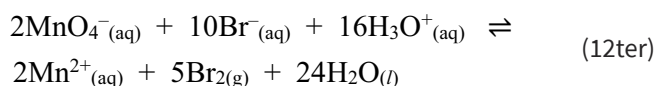
- semireazione di riduzione



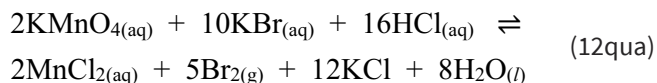
- semireazione di ossidazione



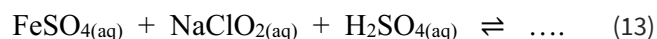
Le semireazioni sono sommate in modo tale da avere saldo nullo degli elettroni scambiati, ottenendo la reazione redox in forma ionica bilanciata:



L'analisi del valore di $E^0_{f.e.m.}$, della reazione 12, pari a 0,43 V¹⁴ indica che operando in condizioni standard essa è irreversibile, ma per un'opportuna scelta delle concentrazioni dei reagenti e/o dei prodotti potenzialmente reversibile. Infine, tenendo conto degli ioni spettatori ($K^+_{(aq)}$ e $Cl^-_{(aq)}$) possiamo facilmente risalire alla forma completa:



Un secondo esempio di applicazione del metodo è relativo alla reazione:



il cui corrispondente schema SORA è riportato in Tabella 2.

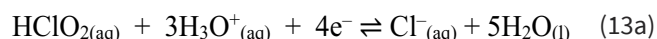
Per ogni specie chimica si tiene conto del suo possibile comportamento da ossidante o da riducente (in questo caso a differenza del precedente esempio due delle specie considerate possono avere entrambe le possibilità) e, identificata la corrispondente semireazione di riduzione, se ne indica il valore di E^0 . Essendo la reazione condotta in ambiente acido la forma corretta da utilizzare per l'acido cloroso (debole) è quella indissociata. Nel caso dell'anione solfato sono state incluse nell'analisi le due semi-

Specie chimica	$Fe^{2+}_{(aq)}$	$SO_4^{2-}_{(aq)}$	$Na^+_{(aq)}$	$HClO_{2(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$
ossidante	-0,440	0,170	0,200	-2,714	1,570
riducente	0,771	–	–	–	0,823

Tab. 2 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 13

reazioni di riduzione, ricavabili dalla tabella dei potenziali standard. La specie ossidante e quella riducente identificate, sulla base della regola *b1*, sono indicate in grassetto nella Tabella 2 e le corrispondenti semireazioni sono:

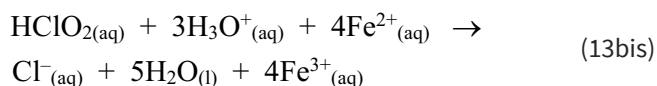
- semireazione di riduzione



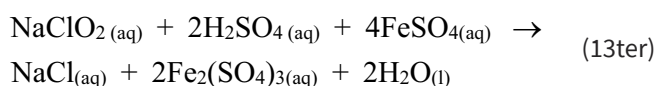
- semireazione di ossidazione



Da esse deriva la reazione bilanciata in forma ionica:



Il calcolo di $E^0_{f.e.m.}$ fornisce il valore di 0,799 V, di conseguenza (regola *d1*) la reazione deve essere considerata irreversibile. In questo caso, per risalire alla forma completa non bisogna dimenticare di utilizzare i reattivi di partenza indipendentemente dalla effettiva predominanza delle specie chimiche in soluzione, ottenendo:



L'esempio di reazione seguente è riportato per evidenziare le difficoltà che lo studente può riscontrare nell'identificare correttamente le specie chimiche in soluzione ed è stato effettivamente proposto come esercizio d'esame in differenti anni accademici:



Il corretto schema SORA è riportato in Tabella 3, mentre in Tabella 4 è riportato un tipico schema risolutivo proposto da diversi studenti. Quest'ultimo, nonostante siano state identificate correttamente sia la specie ossidante sia quella riducente, non è da considerarsi corretto perché non è stato tenuto conto che disciogliendo in acqua il sale di un acido

¹⁴ Tale valore si ottiene, come indicato nella nota 6, sottraendo al potenziale di riduzione standard della specie ossidante (1,51 V) quello della specie riducente (1,08 V).

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	H ₂ S _(aq)	HClO _(aq)	H ₃ O ⁺ _(aq)	SO ₄ ²⁻ _(aq)	
ossidante	-2,714	–	1,630	0,000	0,170	0,200
riducente	–	0,140	–	–	–	–

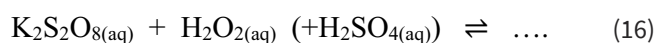
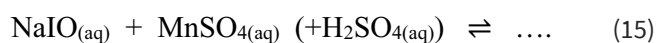
Tab. 3 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 14, con corretta assegnazione delle specie chimiche coinvolte nella forma ionica

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	H ₂ S _(aq)	ClO ⁻ _(aq)	H ₃ O ⁺ _(aq)	SO ₄ ²⁻ _(aq)	
ossidante	-2,714	–	0,890	0,000	0,170	0,200
riducente	–	0,140	–	–	–	–

Tab. 4 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 14 proposta da differenti studenti

debole si riforma l'acido corrispondente il quale, in ambiente acido, diventa la specie chimica predominante.

In base all'esempio riportato, risulta evidente che il corretto utilizzo degli schemi SORA richiede adeguata preparazione sugli equilibri acido-base da parte degli studenti. Allo scopo di enfatizzare ulteriormente l'influenza dell'ambiente di reazione (acido, neutro o basico) sugli sviluppi e sulla stechiometria di una reazione redox, si analizza il caso delle reazioni 15 e 16.¹⁵

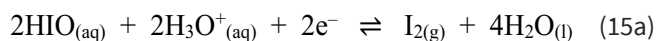


i cui corrispondenti schemi SORA riportati nelle Tabelle 5 e 6.

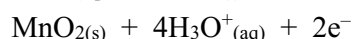
Per quanto riguarda la reazione 15, dal confronto dei potenziali di standard di riduzione si identificano le specie chimiche a comportamento ossidante e riducente, indicati in grassetto nella Tabella 5.

Le corrispondenti semireazioni sono pertanto:

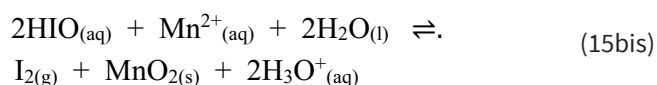
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione



Conseguentemente la reazione bilanciata in forma ionica è:



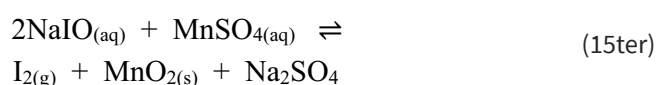
Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	HIO _(aq)	Mn ²⁺ _(aq)	SO ₄ ²⁻ _(aq)		H ₃ O ⁺ _(aq)
ossidante	-2,714	1,440	-1,180	0,170	0,200	0,000
riducente	-	-	1,230	-	-	-

Tab. 5 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 15

Specie chimica	K ⁺ _(aq)	S ₂ O ₈ ²⁻ _(aq)	H ₂ O _{2(aq)}	SO ₄ ²⁻ _(aq)	H ₃ O ⁺ _(aq)	
ossidante	-2,925	2,050	1,770	0,170	0,200	0,000
riducente	-	-	0,682	-	-	-

Tab. 6 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 16

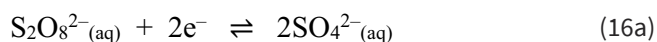
La reazione bilanciata in forma completa diventa invece:



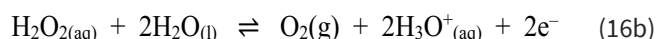
Dal confronto tra la reazione 15bis e 15ter risulta evidente che sebbene lo ione H₃O⁺ sia un prodotto nella forma ionica rispetto all'ambiente di reazione, complessivamente, il saldo tra gli ioni ossonio formati nel corso della reazione e quelli "consumati" (per ottenere l'acido debole indissociato, la reazione si svolge a pH acido) è nullo. Il calcolo della $E^0_{f.e.m.}$ fornisce il valore di 0,21 V, di conseguenza la reazione è da considerare reversibile.

Per la reazione 16, dallo schema SORA riportato in Tabella 6 segue che:

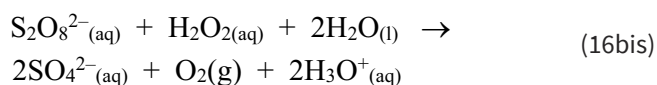
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione

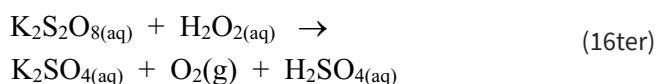


La reazione bilanciata in forma ionica è:



con $E^0_{f.e.m.}$ associata pari a 1.368V, il che ci dice che la reazione è sicuramente irreversibile.

La reazione in forma completa è data da:



In questo caso, il confronto tra le reazioni 16bis e 16ter evidenzia che a causa dell'ambiente di reazione il saldo rispetto allo ione ossonio non è più nullo, dal momento che la concentrazione di ioni H₃O⁺ in

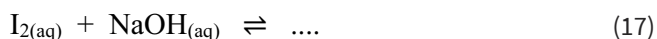
¹⁵ In queste reazioni l'uso delle parentesi sta a indicare che l'acido solforico potenzialmente può intervenire nella reazione e che l'ambiente di reazione è acido.

Specie chimica	$I_{2(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$
ossidante	0,535	–
riducente	0,309	0,400

Tab. 7 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 17

soluzione aumenta col procedere della reazione. Di conseguenza, l'acido solforico compare tra i prodotti di reazione anche nella forma completa.

Infine, come esempio di una reazione che avviene in ambiente basico consideriamo il seguente caso:

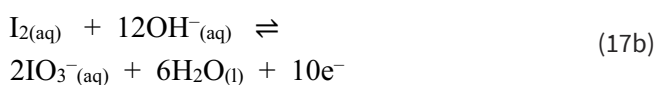


descritto dallo schema SORA riportato in Tabella 7. Nella scelta dei potenziali standard, si dovrà tener conto che le semireazioni da considerare devono essere riferite ad un ambiente basico.¹⁶ In questo caso, come evidenziato dai valori di E^0 , in grassetto, è lo iodio che agisce sia da ossidante che da riducente; ovvero abbiamo una reazione di disproportionamento. Le semireazioni coinvolte sono:

- semireazione di riduzione

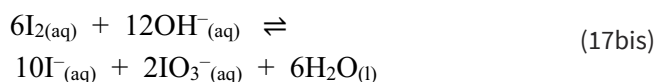


- semireazione di ossidazione

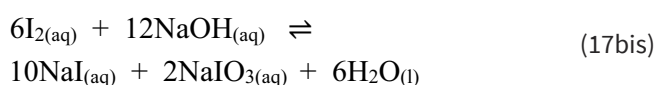


Il valore di $E^0_{f.e.m.}$ è pari a 0.226 V, per cui la reazione è facilmente reversibile (per esempio, variando il pH della soluzione).

Una volta bilanciata, in forma ionica, otteniamo:



da cui si ricava la forma completa:



3. Il metodo termodinamico: approfondimenti

Come ricordato nelle precedenti sezioni, il metodo termodinamico vuole essere uno strumento versatile che può essere utilizzato a un livello base per risolvere reazioni redox, ma anche a un livello più

avanzato per far comprendere le reazioni redox. In quest'ultimo caso, l'applicazione corretta del metodo è subordinata all'individuazione delle condizioni sperimentali in cui avviene la reazione di ossidoriduzione. La discussione dei fattori che influenzano il processo redox richiede competenze che difficilmente gli studenti del primo anno di un corso accademico possiedono, ma potrebbe essere rimandata a un momento successivo compatibilmente con gli obiettivi formativi del corso di laurea. Partendo da questo presupposto, in presente paragrafo saranno approfonditi gli aspetti principali inerenti all'applicazione avanzata del metodo termodinamico.

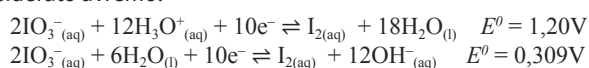
Le criticità che si possono incontrare nel definire correttamente una reazione redox riguardano:

- (i) la scelta della semireazione da utilizzare per determinare i prodotti della reazione quando entrano in gioco fattori cinetici;
- (ii) la determinazione delle effettive condizioni in cui avviene la reazione redox, che possono essere diverse da quelle standard;
- (iii) la completezza dell'insieme di semireazioni elencate nelle tabelle di potenziali standard a disposizione.

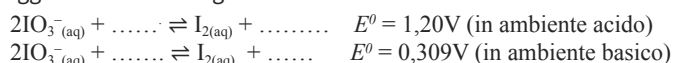
In relazione al punto *i*, nel precedente paragrafo si è discusso il caso dell'acido nitrico. Nell'evidenziare che la corretta semireazione da considerare dipendeva dalla concentrazione dell'acido, in tale sede si è proposto di riscrivere le semireazioni di riduzione in modo tale da introdurre questa informazione di natura cinetica. Più specificatamente, i fattori cinetici che influenzano reazioni che implicano lo sviluppo di gas possono essere quantificati tramite i potenziali di sovratensione. Dal momento che è noto che il valore medio del potenziale di sovratensione, anodica o catodica, per la formazione di un gas in soluzione è pari a 0,5 V [15], all'algoritmo proposto per il metodo termodinamico si può aggiungere la seguente regola:

e1) Se la semireazione di riduzione correlata all'ossidante implica la formazione di una specie gassosa, il potenziale standard andrà diminuito di 0,5 V. Invece, se la semireazione (di ossidazione) del riducente prevede delle specie gassose nei reagenti il potenziale standard andrà aumentato di 0,5 V.

¹⁶ Ricordiamo che le tabelle dei potenziali standard di riduzione dovranno contenere le semireazioni di riduzione sia in ambiente acido che basico. Nell'esempio considerato avremo:



Oppure nella versione che si suggerisce di fornire agli studenti:



Specie chimica	MnO _{2(s)}	ClO ₃ ⁻ _(aq)		SO ₄ ²⁻ _(aq)		H ₃ O ⁺ _(aq)
ossidante	1,230	1,470	0,823	0,170	0,200	0,000
riducente	–	1,190	–	–	–	–

Tab. 8 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 18, senza considerare la regola e1

Specie chimica	MnO _{2(s)}	ClO ₃ ⁻ _(aq)		SO ₄ ²⁻ _(aq)		H ₃ O ⁺ _(aq)
ossidante	1,230	0,970	0,823	0,170	0,200	0,000
riducente	–	1,190	–	–	–	–

Tab. 9 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 18, includendo la regola e1

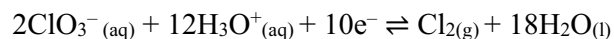
Descriviamo l'applicazione di questa regola con due esempi.

Il primo è relativo alla reazione:

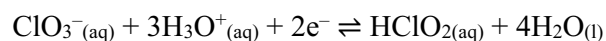


il cui schema SORA è riportato nelle Tabelle 8 e 9, a seconda che si sia tenuto conto o meno della regola e1 dell'algoritmo.

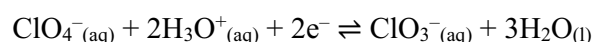
Dalle tabelle dei potenziali standard, per il comportamento ossidante nel caso degli anioni clorato e solfato sono identificabili due possibili semireazioni i cui valori di E^0 sono riportati in Tabella 8. Per il comportamento riducente (le specie chimiche ipotizzabili sono: MnO_{2(s)}, ClO₃⁻_(aq)), solo per l'anione clorato si è identificata una semireazione utile; complessivamente si ha:



$$E^0_{O/R} = 1,470 \text{ V}$$



$$E^0_{O/R} = 0,823 \text{ V}$$



$$E^0_{O/R} = 1,190 \text{ V}$$

Applicando la regola b1 senza tener conto della regola e1, segue che l'anione clorato si dovrebbe comportare sia da agente ossidante sia da riducente, come indicato dai valori in grassetto di Tabella 8. In realtà la disproporzione prevista non si osserva a causa di effetti cinetici; di conseguenza, il metodo termodinamico applicato a questa reazione nella sua forma base porterebbe a conclusioni erranee. Invece, tenendo conto anche della regola e1, otteniamo lo schema SORA di Tabella 9.

Poiché nella semireazione di riduzione del clorato si forma un gas, il suo potenziale standard di riduzione

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	HIO _(aq)	Cl ⁻ _(aq)	H ₂ O _{2(aq)}	H ₃ O ⁺ _(aq)
ossidante	-2,174	1,440	–	1,770	0,000
riducente	–	–	1,360	0,682	–

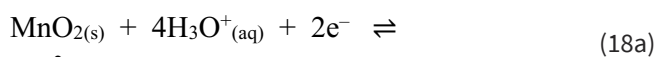
Tab. 10 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 19, senza considerare la regola e1

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	HIO _(aq)	Cl ⁻ _(aq)	H ₂ O _{2(aq)}	H ₃ O ⁺ _(aq)
ossidante	-2,174	1,440	–	1,270	0,000
riducente	–	–	1,360	0,682	–

Tab. 11 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 19, includendo la regola e1

va diminuito di 0,5 V; conseguentemente la specie riducente è il diossido di manganese, ottenendo:

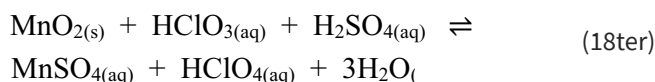
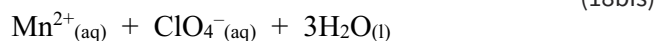
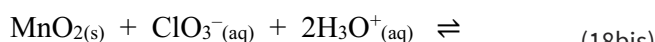
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione



Le reazioni in forma ionica e completa, correttamente bilanciate, sono pertanto:



Il calcolo della forza elettromotrice associata alla reazione redox, $E^0_{f.e.m.}$, fornisce il valore di 0,04 V da cui si ricava una costante di equilibrio K (25 °C, 1 atm) pari a 22,70 (vedi equazione 10), tipica di reazioni che possono essere rese reversibili.

Per esempio, si può spostare l'equilibrio verso i prodotti (reagenti) diminuendo (aumentando) il pH della soluzione, in accordo con il principio di Le Chatelier.

Il secondo esempio di erronea predizione dei prodotti se non si considera la possibilità di un controllo cinetico della reazione è dato dalla seguente reazione:



Gli schemi SORA ricavati senza o con l'ausilio della regola e1 sono riportati nelle Tabelle 10 e 11. Nel primo caso dedurremmo, erroneamente, che la reazione comporti il disproporzionamento dell'acqua

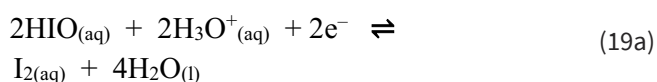
Specie chimica	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	$\text{Pt}_{(\text{s})}$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
ossidante	1,330	–	0,000
riducente	–	1,220	–

Tab. 12 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili ossidanti e riducenti della reazione 22

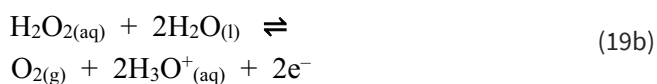
ossigenata, mentre l'analisi della Tabella 11 consente di prevedere la reazione sperimentalmente osservata; ovvero la riduzione dell'acido ipiodoso.

Le semireazioni coinvolte sono:

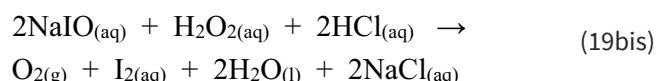
- per la riduzione



- per l'ossidazione

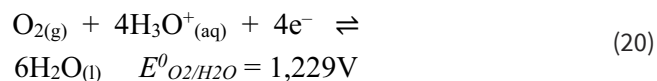


da cui deriva la reazione bilanciata, in forma completa:



Tale reazione è considerata irreversibile poiché $E^0_{\text{f.e.m.}} = 0,758 \text{ V} = (1,440 - 0,682) \text{ V}$.

Per la discussione sull'influenza esercitata dalle concentrazioni effettive delle specie chimiche in soluzione, punto *ii*, dobbiamo fare riferimento all'equazione di Nernst (vedi nota 9) analizzando il seguente esempio:



Il potenziale della semireazione è:¹⁷

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^4} \quad (21)$$

Inoltre, assumendo $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ e introducendo la definizione di pH, otteniamo:

$$\frac{E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}}{\text{V}} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} \quad (21\text{bis})$$

Tale risultato evidenzia la dipendenza del potenziale di riduzione della semireazione 20 dal pH della soluzione.

Un ulteriore esempio è fornito dalla reazione 22:

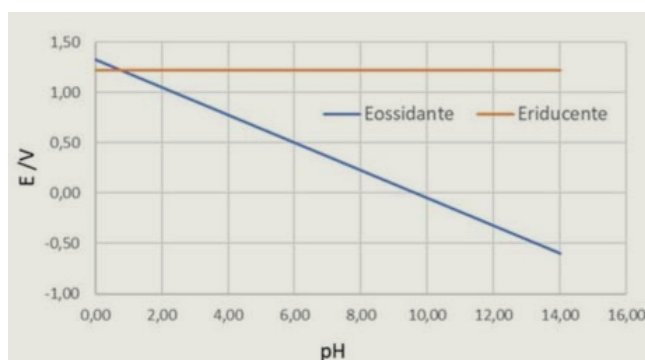
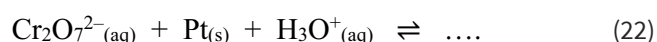
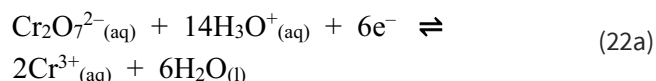


Fig. 1 Rappresentazione grafica della dipendenza dal pH dei potenziali di riduzione descritti dalle equazioni 23 e 24

Lo schema SORA, ricavabile dai valori dei potenziali standard è riportato in Tabella 12.

Identificate la specie ossidante e quella riducente (i relativi potenziali standard di riduzione sono indicati in grassetto nella Tabella 12) abbiamo:

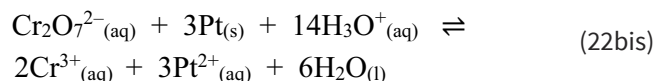
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione



da cui si ricava la forma ionica bilanciata:



La forza elettromotrice standard associata a questa reazione, $E^0_{\text{f.e.m.}}$, è pari a 0,11 V ed essendo inferiore al valore di 0,3 V, la reazione sarà reversibile per effetto delle concentrazioni effettive delle specie coinvolte.

Per determinarne la dipendenza dal pH esplicitiamo le espressioni dei potenziali associati alle due semireazioni:¹⁸

$$E_{\text{ossidante}}/\text{V} = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^{14}} \rightarrow E_{\text{ossidante}}/\text{V} = 1,33 - 0,1377 \text{ pH} \quad (23)$$

$$E_{\text{riducente}}/\text{V} = 1,220 - \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{[\text{Pt}^{2+}_{(\text{aq})}]^3} \rightarrow E_{\text{riducente}}/\text{V} = 1,220 \quad (24)$$

¹⁷ Ricordiamo che la concentrazione dell'acqua non è presa in considerazione in quanto è il solvente della soluzione e quindi indirettamente inglobata nel valore del potenziale standard.

¹⁸ Assumiamo, per semplicità, unitaria la concentrazione di tutte le specie chimiche coinvolte tranne che per il catione ossonio.

Tali potenziali possono essere graficati in funzione del pH, come mostrato in figura 1.

Dal grafico, è evidente che l'anione dicromato può agire da ossidante verso il platino per valori di pH minori di 0,799 (punto d'intersezione delle rette). Quindi per $\text{pH} = 0,799$ la reazione è all'equilibrio con una K (25°C , 1 atm) $= 1,536 \cdot 10^{11}$, per $\text{pH} < 0,799$ risulta che $Q < K$ (vedi equazione 11) e quindi la reazione sarà spostata nella direzione dei prodotti, mentre per $\text{pH} > 0,799$ si ha un'inversione nella relazione d'ordine dei due potenziali di semireazione e pertanto, essendo $Q > K$, la reazione è spostata nella direzione dei reagenti.

Infine, la possibilità che la tabella dei potenziali standard di riduzione sia incompleta, criticità evidenziata dal punto *iii*, è discussa considerando due tipici esempi:

- la semireazione d'interesse è riportata per un solo ambiente di reazione;
- la semireazione d'interesse non è esplicitamente presente nell'elenco.

Nel primo caso, per passare dalla semireazione nota a quella incognita, è sufficiente tenere conto del prodotto ionico dell'acqua ($K_w = 10^{-14}$, a 25°C). A titolo di esempio, si prende in considerazione la trasformazione in ambiente basico della semireazione 20. Il potenziale definito dall'equazione 21 può essere riscritto come:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229\text{V} - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]_{\text{(aq)}}^4}{P_{\text{O}_2(\text{g})} K_w^4} =$$

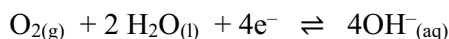
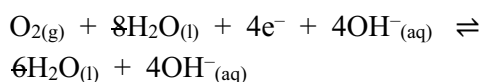
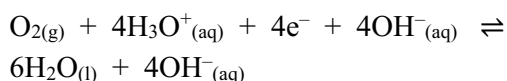
$$1,229\text{V} - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{1}{K_w^4} - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]_{\text{(aq)}}^4}{P_{\text{O}_2(\text{g})}}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \underbrace{1,229\text{V} - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{1}{K_w^4}}_{E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0} - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]_{\text{(aq)}}^4}{P_{\text{O}_2(\text{g})}} =$$

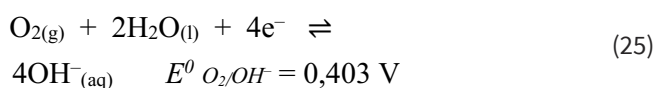
$$0,403 - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]_{\text{(aq)}}^4}{P_{\text{O}_2(\text{g})}}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,403 - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]_{\text{(aq)}}^4}{P_{\text{O}_2(\text{g})}}$$

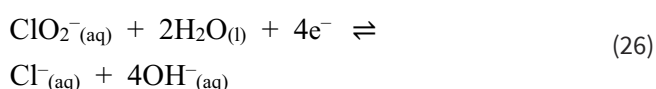
L'espressione finale ricavata consente di dedurre che, in ambiente basico, $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$ è pari a $0,403\text{ V}$. La corrispondente semireazione è formalmente ricavabile da quella nota in ambiente acido operando nel seguente modo:



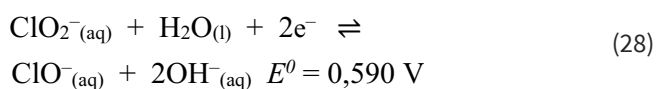
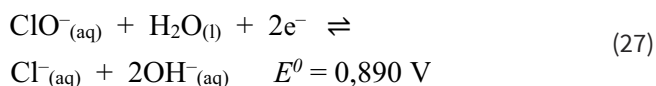
Di conseguenza:



Per il caso b), prendiamo in considerazione la semireazione di riduzione:



Si supponga che essa non sia presente tra i dati della tabella dei potenziali standard consultata, che, invece, include le seguenti semireazioni:



Facendo riferimento alla legge di Hess, ovvero al fatto che il potenziale di semireazione è una funzione di stato (considerando la sua correlazione con l'energia libera di Gibbs), possiamo osservare che la semireazione 26 altro non è che la somma delle semireazioni 27 e 28. Di conseguenza il suo potenziale standard, E^0 , sarà la somma dei corrispondenti potenziali standard, ovvero $1,480\text{ V} = (0,890 + 0,590)\text{V}$. In generale, dalla somma algebrica delle semireazioni presenti nelle tabelle dei potenziali standard si possono ricavare nuove semireazioni il cui potenziale standard corrisponderà alla stessa somma algebrica di quelle utilizzate per ottenere la nuova semireazione.

4. Conclusioni

Argomento di questo articolo è l'utilizzo del metodo termodinamico per il bilanciamento delle reazioni redox attraverso la definizione di un algoritmo che ne evidenzia la flessibilità applicativa. I passaggi in sequenza proposti nell'algoritmo

possono essere forniti agli studenti come semplici regole mnemoniche da seguire, oppure come punti di partenza per la determinazione dei parametri termodinamici coinvolti nella reazione oggetto di studio, a seconda del grado di preparazione della classe e/o degli obiettivi formativi dell'insegnamento in cui viene trattato l'argomento delle ossidoriduzioni. A corollario della definizione dell'algoritmo, sono analizzati i punti di forza e di debolezza del metodo termodinamico, suggerendo al contempo possibili soluzioni per ovviare alle criticità, quale, ad esempio, l'utilizzo dello schema SORA per razionalizzare la scelta della specie ossidante e riducente. Selezionate reazioni redox in soluzione acquosa sono riportate e discusse nei loro molteplici aspetti per esemplificare l'utilizzo del metodo termodinamico ed evidenziarne la sua versatilità di applicazione nel bilanciamento di una reazione di ossidoriduzione. ■

Bibliografia

- [1] P. Silvestroni, *Fondamenti di Chimica 7° Ed.*, Veschi Editore, 1987; P. Chiorboli, *Fondamenti di Chimica 2° Ed.*, UTET, 1987.
- [2] W. R. Smith, R. W. Missen, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 1369.
- [3] G. M. Bodner, H. L. Pardue, *Chemistry: An Experimental Science*, Wiley, 1988.
- [4] W. L. Masterton, C. N. Hurley, *Chemistry: Principles and Reactions 2° Ed.*, Saunders College Publishing, 1993.
- [5] A. Sulcius, *World J. Chem. Educ.*, 2014, **2**, 21.
- [6] V. R. Ralp, S. E. Lewis, *Chem. Edu. Res. Pract.*, 2018, **19**, 867.
- [7] A. R. Brandriet, S. T. Bretz, *Chem. Edu. Res. Pract.*, 2014, **15**, 729.
- [8] L. L. Österlund, A. Berg, M. Ekborg, *Chem. Edu. Res. Pract.*, 2010, **11**, 182.
- [9] L. F. Goes, K. S. C. Nougueria, C. Fernandez, *Problems of Education in the 21st Century*, 2020, **78**, 698.
- [10] H.-P. Loock, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 282.
- [11] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2° Ed.*, Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [12] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, New York 1938.
- [13] S.-H. Paik, S. Kim, K. Kim, *J. Chem. Educ.*, 2017, **94**, 563.
- [14] P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.*, 2014; **86**, 1017.
- [15] D. M. Heard, A. J. J. Lennox, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 18866.

Maria Chiara Colao, Laura Dei, Santina Labate e Maria Rosaria Santo

Istituto di Istruzione Superiore "Anna Maria Enriques Agnoletti" Sesto Fiorentino (FI)

✉ mariarosaria.santo@iisagnoletti.it

La nascita del concetto di gas - un percorso didattico

RIASSUNTO Il percorso presentato è stato sviluppato nelle classi seconde del liceo scientifico A. M. Enriques Agnoletti (indirizzo matematico e scienze applicate) ed è il prodotto del lavoro comune di quattro insegnanti di scienze naturali.

La collaborazione in fase di progettazione, la compresenza durante le attività in classe e l'analisi condivisa dei risultati ottenuti costituiscono gli elementi caratterizzanti del lavoro di ricerca-azione in cui il nostro dipartimento di scienze naturali è impegnato da vari anni.

Il concetto di gas è stato introdotto attraverso osservazioni sulla materialità dell'aria che costituisce un punto di partenza non scontato per gli studenti del biennio. Su queste osservazioni si avvia un percorso che attraverso la narrazione e semplici prove sperimentali ricostruisce la storia del processo che ha portato i primi chimici alla scoperta dell'aria fissa.

Questo approccio allo studio della chimica è profondamente diverso da quello classico riportato nei libri di testo, in quanto ha come obiettivo di rendere partecipi gli studenti nella costruzione dei concetti assieme all'insegnante e non si limita a fornire definizioni in modo trasmissivo.

ABSTRACT This study programme was developed at the A. M. Enriques Agnoletti Scientific High School and it is the result of the collaboration of four natural science teachers. It was directed to students specializing in mathematics and applied sciences of the second year classes (age range 15-16 years).

Teamwork at the planning stage, compresence during class activities and a shared analysis of results obtained are characterising elements of the action research method which our department of natural science has been committed to for several years.

The concept of gas was introduced by making observations about the materiality of air. In fact, prior knowledge of the latter, in this age group, should not be taken for granted. On the basis of these observations, a study path was initiated through narration and simple experiments, enabling pupils to

recreate the history of the process which led early chemists to the discovery of fixed air. This approach to the study of chemistry is profoundly different from the classic method used in textbooks insofar as its objective is to encourage pupil - teacher interaction in the realisation of concepts and does not limit itself to providing ready-made definitions.

Introduzione

Seguendo lo sviluppo storico e concettuale della chimica, la nascita del concetto di gas precede le scoperte di Lavoisier che hanno posto le basi per la concezione moderna. Tuttavia, nei manuali questo argomento non viene introdotto affatto, o viene appena accennato, e le leggi ponderali sono solitamente proposte in modo assiomatico senza alcun collegamento al contesto storico, filosofico e tecnologico nel quale sono state formulate. Inoltre, l'esperienza degli ultimi anni mostra che mediamente gli studenti arrivano al primo biennio della scuola superiore con un bagaglio culturale carico di preconcetti, di nozioni non assimilate che usano spesso alla rinfusa e con la convinzione che le materie scientifiche si basino esclusivamente sullo studio di formule e leggi su cui si regge l'impalcatura concettuale delle discipline.

In questo lavoro viene formulata una proposta didattica che riguarda la scoperta dei gas: partendo da semplici osservazioni sulla materialità dell'aria si ricostruiscono, attraverso un percorso storico epistemologico, le fasi salienti del processo che ha portato gli scienziati del '700 alla scoperta dell'aria fissa, come gas chimicamente attivo, sia sperimentalmente che attraverso la narrazione.

Il metodo utilizzato è di tipo laboratoriale, infatti l'osservazione riveste un ruolo fondamentale in quanto apre nuovi scenari per uno studio ragionato della chimica e sfrutta la curiosità e la naturale propensione alla "scoperta" tipica dell'età adolescenziale. Le esperienze pur non essendo tutte svolte dagli studenti in prima persona, non sono mai dimostrazioni di una teoria data a priori, ma guidano i ragazzi a fare una scoperta. La ricostruzione del percorso

storico permette loro di seguire lo sviluppo del pensiero scientifico andando oltre le apparenze fenomenologiche.

La nascita del concetto di gas è preceduta da percorsi che, attraverso un'impostazione di tipo fenomenologico-induttivo, conducono alla costruzione del concetto di sostanza pura e di miscela, e puntano a una prima differenziazione operativa tra trasformazioni chimiche e le trasformazioni fisiche. Insieme alla storia della scoperta dei metalli e all'analisi delle proprietà operative di acidi e basi, si arriva quindi alla costruzione di una prima gerarchia compositiva della materia. A questo punto si rende necessario il passaggio ad un metodo ipotetico-deduttivo anche attraverso la ricostruzione di importanti esperimenti che hanno segnato lo sviluppo della disciplina a cavallo tra il '700 e l'800. Tale approccio richiede lo sforzo notevole di andare oltre le apparenze fenomenologiche e di cimentarsi nell'interrogazione della natura, dopo aver già maturato delle ipotesi riguardo ai fenomeni indagati.

Elementi salienti dell'approccio metodologico

La metodologia utilizzata è basata su una didattica di tipo laboratoriale in cui gli studenti sono artefici del processo di costruzione dei concetti, mentre l'insegnante ha il ruolo di condurre gli studenti a cercare le risposte agli interrogativi che scaturiscono dalle esperienze effettuate.

Il percorso è stato progettato in modo da individuare per ogni fase gli obiettivi da raggiungere attraverso le intuizioni degli studenti e non attraverso una trasmissione passiva del sapere.

Il filo conduttore di tutto il percorso è la ricostruzione storico-epistemologica sia attraverso gli esperimenti che hanno avuto maggiore rilevanza nella costruzione delle conoscenze, sia attraverso la narrazione.

Si parte da semplici esperienze che offrono lo spunto per avviare l'indagine sui fenomeni da esplorare. Queste esperienze devono porre gli studenti di fronte a domande aperte per le quali è necessario trovare risposte che siano condivise.

Gli studenti verbalizzano le loro osservazioni in forma scritta su un "diario di bordo" che diventa un importante strumento di comunicazione e di confronto e che sostituisce, in questa fase, il libro di testo.

Le verbalizzazioni sono individuali e consentono la rielaborazione e l'analisi personale delle attività svolte. Segue una fase di condivisione attraverso una discussione collettiva il cui scopo è quello di formulare ipotesi e trarre delle conclusioni che siano accettate da tutti i componenti della classe. Su queste conclusioni si fonda la costruzione dei concetti.

L'insegnante guida la discussione e lascia spazio agli studenti per suggerire possibili strategie e procedere con le indagini sulla base delle conoscenze pregresse; vengono valorizzati quei suggerimenti che consentono di costruire un collegamento con le scoperte che nella storia della scienza sono state frutto di esperienze numerose e colpi di genio.

È di fondamentale importanza creare un clima di serenità in cui tutti gli studenti possano esprimersi liberamente, senza condizionamenti e timore di essere giudicati perché è grazie ai loro interventi che si potrà procedere verso gli obiettivi prefissati.

Questo tipo di didattica, ovviamente, richiede tempi distesi, ma nel biennio è fondamentale lavorare sul metodo, per cui bisogna scegliere pochi nuclei fondanti e su questi lavorare con la partecipazione attiva degli studenti.

Descrizione del percorso laboratoriale

Il percorso didattico è stato articolato in tre fasi distinte in ciascuna delle quali, dopo aver discusso ed individuato gli obiettivi, sono state delineate le possibili domande stimolo e le attività che ne consentono il raggiungimento.

Fase 1: la scoperta della materialità dell'aria.

Gli obiettivi individuati sono scoprire che l'aria è materia, quindi occupa uno spazio e ha un peso, e scoprire che l'aria si comporta come un fluido elastico.

Attività 1 - Il lavoro si avvia con una domanda stimolo che dà inizio ad un brainstorming: "Esistono prove che dimostrano l'esistenza dell'aria?" Questa discussione si svolge in modo differente nelle varie classi a seconda che l'insegnante di fisica abbia già analizzato alcune caratteristiche importanti dell'aria, con le ipotesi di Torricelli e di Boyle. In caso contrario è necessario introdurre alcuni concetti fondamentali (il concetto di vuoto e di pressione) che costituiscono un prerequisito indispensabile. Tra le idee che emergono le più ricorrenti sono che la presenza dell'aria è dimostrata dal vento, che se prendiamo un sacchetto vuoto e lo riempiamo d'aria, vediamo che non si comprime, che bruciando della carta in un bicchiere chiuso dopo poco la combustione si ferma, dimostrando che l'aria con i suoi componenti è indispensabile.

In seguito, sono state condotte e discusse tre esperienze fondamentali che hanno consentito di conseguire gli obiettivi prefissati.

- **Esperienza 1:** per dimostrare che l'aria esiste si mette un cilindro «vuoto» capovolto in una bacinella piena di acqua. Si osserva che il cilindro fa

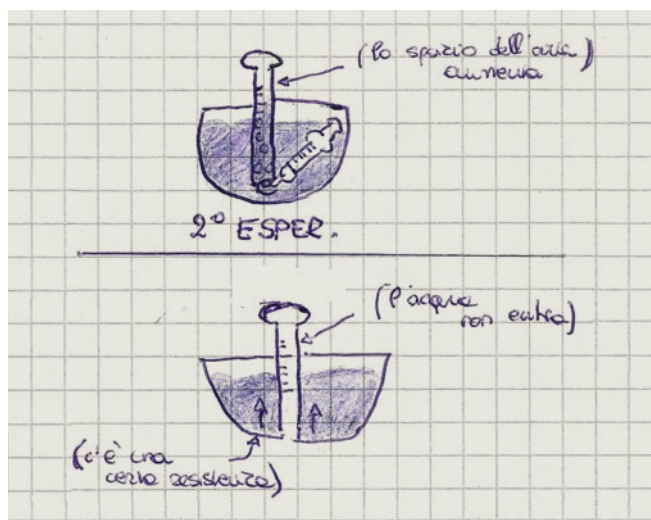


Fig. 1 Ricostruzione grafica ripresa dal quaderno di uno studente dell'esperienza sulla materialità dell'aria

resistenza perché in realtà è «pieno» di aria (Figura 1).

- Esperienza 2: per verificare che l'aria è comprimibile si sperimenta che quando si cerca di spingere il pistone di una siringa con il foro tappato, il volume si riduce.
- Esperienza 3: volendo dimostrare che l'aria fluisce, si «travasa» l'aria tra due recipienti immersi in una bacinella piena di acqua. Riportiamo dal diario condiviso il racconto degli studenti "A questo punto in laboratorio abbiamo provato a fare quest'ultima esperienza. Abbiamo visto che l'aria applica una forza opposta all'acqua e alla mano, quando si preme il becher, successivamente abbiamo provato a travasare l'aria da un becher ad un cilindro in una vasca d'acqua. Abbiamo messo il cilindro in orizzontale per riempirlo completamente di acqua, l'abbiamo rimesso in verticale pieno d'acqua. Abbiamo travasato l'aria che è passata dal becher nel cilindro. Sappiamo adesso che l'aria si comporta come un liquido."

I ragazzi sono sempre coinvolti anche quando solo alcuni prendono la parola; la sensazione, tuttavia, è che anche quelli meno attivi abbiano interiorizzato i concetti base e le conclusioni che si raggiungono richiamando idee che sono condivise. In questa attività è possibile lavorare a gruppi e questo stimola la discussione tra i ragazzi portandoli anche a cercare le risposte insieme.

La conclusione al termine di queste semplici esperienze mette tutti nella condizione di poter indagare il ruolo dell'aria nelle trasformazioni chimiche.

Fase 2: la scoperta che l'aria è chimicamente attiva. Come nella fase precedente, l'insegnante delinea

una situazione problematica e i ragazzi propongono le attività che, attraverso passaggi di difficoltà crescente, permettono di verificare le ipotesi ed indagare sui quesiti emersi. In questo modo le esperienze svolte non permettono di trovare delle risposte, ma aprono nuove domande.

Gli obiettivi individuati sono comprendere che alcune trasformazioni chimiche si realizzano senza che ci siano fenomeni visibili e che in alcuni casi si producono sostanze allo stato gassoso che si liberano nell'ambiente circostante.

Attività 1 - La prima attività proposta è una calcinazione in ambiente aperto utilizzando carbonato di magnesio invece del classico calcare, dal momento che la decomposizione si realizza più facilmente alle temperature raggiunte dal becco Bunsen. Gli aspetti da sottolineare sono il parallelismo tra quello che si osserva e la trasformazione del calcare in calce, che ha avuto tanta importanza nella storia delle costruzioni, l'importanza del fuoco come fattore trasformante e della bilancia come strumento di misura quantitativo.

- **Esperimento 1:** variazione della massa.
Si pesa circa 1 g di carbonato di magnesio in una capsula vuota, si riscalda con un Bunsen per circa 10 minuti e in seguito si lascia raffreddare. Durante il riscaldamento gli alunni osservano il contenuto della capsula, avvicinandosi a turno per avere una visione più ravvicinata; ogni tanto l'insegnante smuove la polvere con una spatolina metallica. Alcuni alunni notano che "è come se stesse bollendo, anche se non è un liquido" e qualcuno, paragonando ciò che osserva al fenomeno all'effervescenza, dice che forse si sta formando un gas. In questa fase l'insegnante allestisce la prova, mentre gli studenti osservano e ad alta voce esprimono le loro ipotesi.

A questo punto si pone la domanda "secondo voi si è verificato qualcosa? Come facciamo a dimostrarlo?" Il fatto che sia stata usata la bilancia prima del riscaldamento induce l'idea che la misurazione della massa possa essere importante. Infatti, la sua diminuzione apre un dibattito in cui i ragazzi si confrontano facendo ipotesi su cosa sia successo. Emergono delle idee ricorrenti, cioè che se la massa è diminuita qualcosa si sia allontanato e quindi la sostanza iniziale potrebbe essersi trasformata in un'altra sostanza solida e una gassosa oppure che parte del carbonato di magnesio sia sublimato.

L'indagine procede su due fronti: cosa è rimasto nella capsula e cosa si è liberato.

- **Esperimento 2: analisi del prodotto rimasto nella capsula.**
Saranno i ragazzi a suggerire come caratterizzare il prodotto ottenuto, eventualmente confrontandolo con la sostanza di partenza, utilizzando le proprietà che sono in grado di analizzare sulla base dei percorsi precedentemente effettuati, ad esempio la solubilità in acqua, il comportamento in acido cloridrico e nella soda caustica, l'analisi mediante indicatore di pH e cartina tornasole. Quindi si verifica che il prodotto di calcinazione è diverso dalla sostanza iniziale perché in acido cloridrico non produce effervescenza ed ha comportamento basico. Qualche studente ipotizza che con il riscaldamento il carbonato, che è un sale, perda la sua parte acida e per questo dopo la calcinazione rimanga la sola componente basica.

Attività 2 - La seconda attività consente di esplorare l'altro filone di indagine e cioè capire cosa si è liberato dalla calcinazione. In questo caso l'obiettivo è ricostruire un bagno pneumatico come sistema per raccogliere e caratterizzare le sostanze gassose. Si inizia ponendo ai ragazzi la domanda stimolo "Come faresti a raccogliere il prodotto invisibile della calcinazione?" Quindi la costruzione del bagno idropneumatico non viene proposta dall'insegnante, ma emerge dalla discussione collettiva. Sono gli studenti a suggerire come costruire un dispositivo per la raccolta di gas sfruttando le riflessioni stimulate dalle attività sulla materialità dell'aria. Ad esempio, alcuni suggeriscono di usare una campana, mentre altri riflettono che se si usa un recipiente chiuso con un tappo dal quale esce un tubicino, si può raccogliere il gas che si forma convogliandolo in un altro recipiente per l'analisi. Ma come fare a raccogliere il gas in un recipiente «vuoto»? L'osservazione di quello che è accaduto nel travaso dell'aria, fa emergere l'idea di operare sott'acqua.

Solo a questo punto l'insegnante prepara un pallone da 50 mL che contiene carbonato di magnesio (1 g circa) e lo riscalda per 10-15 min. Il recipiente è in comunicazione tramite un tubo in gomma con un cilindro da 100 mL riempito con acqua distillata e collocato capovolto in un recipiente pieno di acqua (Figura 2). Nel diario di una studentessa viene riportata questa sintesi: "Nella lezione di oggi siamo partiti chiedendoci come riprendere la parte di sostanza volatilizzata. Riflettendo sugli esperimenti fatti a fisica e all'inizio di questo percorso, abbiamo ideato uno strumento per la raccolta del gas. Questo è composto da un recipiente chiuso con tappo di gomma dal quale parte un tubicino che termina all'interno di un cilindro

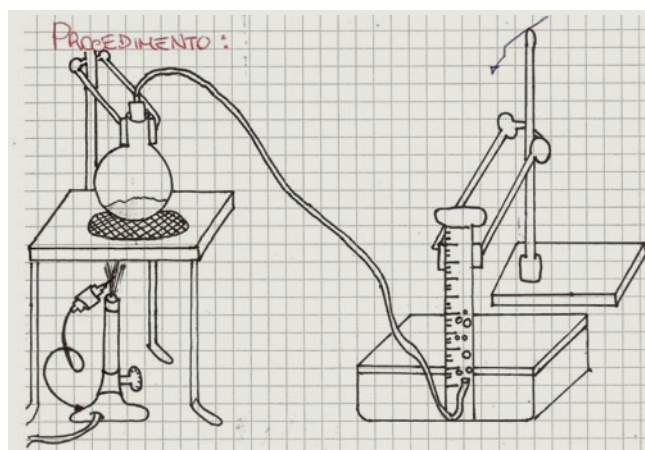


Fig. 2 Ricostruzione del bagno pneumatico ripresa dal quaderno di uno studente

graduato. Questo cilindro si trova pieno di acqua, capovolto all'interno di una bacinella, anch'essa riempita di acqua".

In questa fase non mancano gli aspetti critici che i ragazzi stessi evidenziano e che vengono discussi ed esaminati volta per volta; ad esempio, si nota che le prime bolle di gas che arrivano nel cilindro capovolto sono dovute alla dilatazione dell'aria già presente nel pallone, e si discute come si può fare per non raccogliercela o per separarla da quella derivante dalla calcinazione.

Si rivela a questo punto che quanto proposto dagli studenti per il recupero del gas prodotto, è stato realizzato nel '700 ed è conosciuto come "bagno pneumatico" di Hales, botanico e chimico, che per primo ideò un modo per "raccogliere il non visibile". Egli era riuscito, infatti, a isolare e raccogliere da molte sostanze l'aria liberata attraverso il riscaldamento dimostrando per la prima volta che è possibile recuperare e analizzare i gas.

Dopo aver chiarito che le trasformazioni osservate col carbonato di magnesio liberano lo stesso gas, chiamato 'aria', che si ottiene riscaldando il carbonato di calcio, si apre un dibattito su come possiamo caratterizzare questa sostanza invisibile. Qualche studente suggerisce, sulla base di una semplice somiglianza linguistica e deduzioni di senso comune, che si possa trattare di anidride carbonica, dal momento che i composti usati sono carbonati, anche se non ne conosce la composizione chimica.

Prima di procedere all'analisi del gas raccolto, ci si sofferma a riflettere sul ruolo delle esperienze nell'interpretazione dei fenomeni in natura attraverso la lettura del brano tratto da "Lineamenti di filosofia della scienza" di L. Geymonat. "Mentre fino al Rinascimento circa, si riteneva che tali procedure consistessero essenzialmente nel prendere nota di ciò

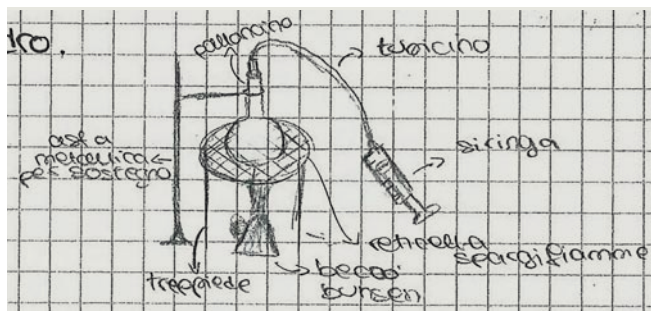


Fig. 3 Ricostruzione grafica dal diario di una studentessa dell'apparato per la raccolta del gas costruito con una siringa

che succede nel mondo che ci circonda, dall'inizio della rivoluzione scientifica si è compreso che l'esperienza non va solo osservata ma interrogata. Ciò significa che il soggetto è attivo e non solo passivo... Per porre una chiara interrogazione bisogna infatti avere preventivamente un'idea sulle risposte che si possono ottenere; bisogna cioè possedere, in via ipotetica, una "teoria" del fenomeno indagato." Si mette in risalto che le esperienze effettuate in qualche modo hanno riprodotto le tappe principali del percorso storico che ha portato alla nascita del concetto di gas, ma soprattutto si punta l'attenzione su un fatto fondamentale: è stato necessario, per arrivare a formulare il concetto di gas e dare una interpretazione della natura, "andare oltre le apparenze".

Durante le due attività precedenti, gli studenti hanno potuto constatare che il fenomeno della calcinazione apparentemente non produce alcuna trasformazione.

È solo dopo aver pesato la capsula che ci si rende conto che qualcosa è successo e questo induce ulteriori approfondimenti e riflessioni. Una studentessa nel suo diario scrive: "L'approccio cambia, gli scienziati del XVIII secolo iniziano a trattare anche fenomeni "non visibili" passando così ad un metodo ipotetico-deduttivo; iniziano a «lavorare per ipotesi» cercando di verificarle altrove su esperimenti, anche se dal punto di vista visivo non avevano osservato niente. Questo metodo corrisponde esattamente a quanto abbiamo fatto noi con la calcinazione: dopo aver notato che la massa del carbonato di calcio era diminuita, ci sono venuti dei dubbi, ci siamo posti delle domande e abbiamo formulato delle ipotesi che poi abbiamo verificato."

Fase 3: le caratteristiche dell'«aria fissa»

L'obiettivo della terza fase del percorso, che è stata articolata in tre attività, è comprendere che ci sono gas diversi dall'aria atmosferica che partecipano alle trasformazioni chimiche.

Attività 1 - Caratterizzazione del gas prodotto dalla calcinazione

A questo punto, visto che è stato detto che il gas prodotto nelle calcinazioni potrebbe essere anidride carbonica, si procede alla messa a punto di esperimenti che possano confermare tale ipotesi. Gli studenti non hanno ancora gli strumenti per arrivare da soli alle proprietà operative che consentano la verifica di quanto ipotizzato; sarà quindi l'insegnante a guidarli partendo da quello che sanno, per arrivare a caratterizzare il gas.

Si raccolgono quindi le idee su ciò che si sa riguardo all'anidride carbonica: è il gas che si libera dalla combustione e la ostacola, è presente nell'acqua gassata ma anche nell'aria, noi stessi lo rilasciamo con l'espiazione, è più denso dell'aria.

- **Esperimento 1:** Il gas prodotto durante la calcinazione del carbonato di magnesio non sostiene la combustione.

L'insegnante propone di osservare cosa succede convogliando il gas prodotto dalla calcinazione su una fiamma. Occorre, però, costruire un sistema che permetta di far fluire il gas senza disperderlo. Si discutono le proposte e si sperimentano quelle più significative: alcuni studenti propongono di raccogliarlo in una siringa (Figura 3) e poi di svuotarla su una candela posta in un becker; la fiamma si spegne, ma qualcuno obietta che probabilmente si sarebbe spenta anche con la siringa piena di aria: si svolge allora un esperimento di controllo, e in effetti si ottiene lo stesso risultato.

Seguendo un'altra proposta degli studenti, si prova a far arrivare direttamente, tramite un tubicino, il gas prodotto dalla calcinazione nel becker contenente la candela: in qualche classe la prova funziona e la candela si spegne, in altre no. Bisognerà mettere a punto meglio questa prova.

- **Esperimento 2:** Il gas prodotto fa precipitare l'acqua di calce

Per questo secondo esperimento l'insegnante si sofferma sulla presenza dell'anidride carbonica nell'aria espirata e propone ad una studentessa di soffiare con una cannuccia nell'acqua di calce: in poco tempo la soluzione diventa opaca, mostrando un evidente precipitato bianco.

Si chiede agli studenti di ipotizzare cosa sia successo; la risposta è quasi unanime: l'anidride carbonica espirata ha fatto precipitare l'acqua di calce (il precipitato bianco ricorda il carbonato di calcio in acqua).

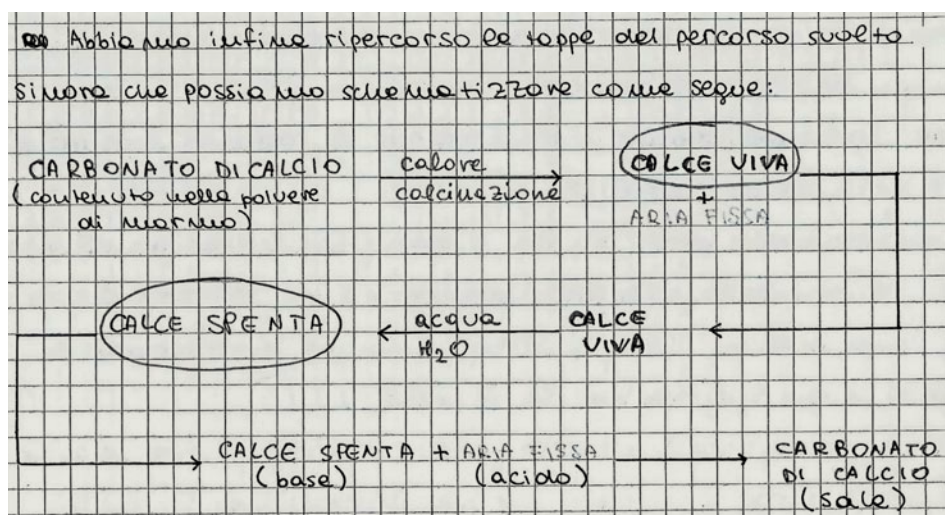


Fig. 4 Schema riassuntivo dal quaderno di una studentessa relativo alle trasformazioni chimiche effettuate

Si ripete quindi la calcinazione di una piccola quantità di carbonato di magnesio per vedere se il gas prodotto ha un comportamento analogo e quello dell'aria espirata; l'estremità del tubicino di raccolta del gas viene inserito in un becker contenente acqua di calce e anche in questo caso la soluzione si opacizza a causa della formazione di un precipitato bianco.

- **Esperimento 3: Calcinazione del carbonato di rame**

Dagli esperimenti precedenti si è giunti alla conclusione che il carbonato di magnesio, quando calcina, libera un tipo di aria diversa da quella che respiriamo, probabilmente si tratta di anidride carbonica.

Si fornisce ora agli studenti un carbonato diverso (di rame) e si ripete la calcinazione. Il gas prodotto viene fatto gorgogliare nel becker contenente acqua di calce e si crea il precipitato bianco che si era formato con il carbonato di magnesio; gli studenti ipotizzano che anche in questo caso venga prodotta anidride carbonica.

Per quanto riguarda il residuo della calcinazione, gli studenti riconoscono nella polvere nera l'ossido di rame che hanno già analizzato nel precedente percorso su acidi e basi e propongono di saggiarlo con acido cloridrico. Il risultato conferma le loro aspettative.

Generalizzando si può affermare che anche le sostanze residue della calcinazione del carbonato di magnesio e del calcare sono ossidi (ossido di magnesio e ossido di calcio). Per ora non si entra nel merito della classificazione ma il nome emerge per analogia con l'ossido di rame con cui gli studenti avevano già familiarizzato.

Le variazioni sperimentali come l'uso di carbonato di calcio, di magnesio, e successivamente di rame o l'uso di acqua di bario, piuttosto che di calce, servono

a rafforzare le osservazioni fatte e a generalizzare i concetti: tutti i carbonati contengono aria fissa e la liberano quando trattati col calore; il residuo è sempre una sostanza che in acqua ha comportamento basico.

Attività 2 - Ricostruzione del percorso epistemologico: Joseph Black e la funzione esplicativa dell'ipotesi dell'aria fissa

La seconda attività è di tipo narrativo (Figura 4): l'insegnante spiega che il passo successivo alla definizione di aria chimicamente attiva è stato effettuato da Joseph Black, che nel 1755 ha caratterizzato l'aria prodotta dalla calcinazione del calcare definendola aria fissa perché fissata nel carbonato di calcio. Questo ha dato il via alla scoperta di arie diverse dall'aria atmosferica.

Black ipotizzò che l'aria fissa non sostiene la combustione, può far precipitare l'acqua di calce e non permette la respirazione. Le prime due proprietà sono quelle che gli studenti hanno potuto sperimentare direttamente in laboratorio.

Attività 3 - Il fenomeno dell'effervescenza

L'ultima attività del percorso ha due obiettivi:

- associare il fenomeno dell'effervescenza alla liberazione dei gas che si producono in diverse trasformazioni chimiche (calcinazione dei carbonati, reazioni dei metalli e dei carbonati con acido);
- identificare le diverse arie con un approccio ipotetico deduttivo sfruttando le conoscenze e le esperienze pregresse.

L'insegnante chiede quali reazioni tra quelle già incontrate comportano lo sviluppo di gas: viene subito ricordata l'effervescenza osservata nella reazione tra marmo e acidi in un precedente percorso. I

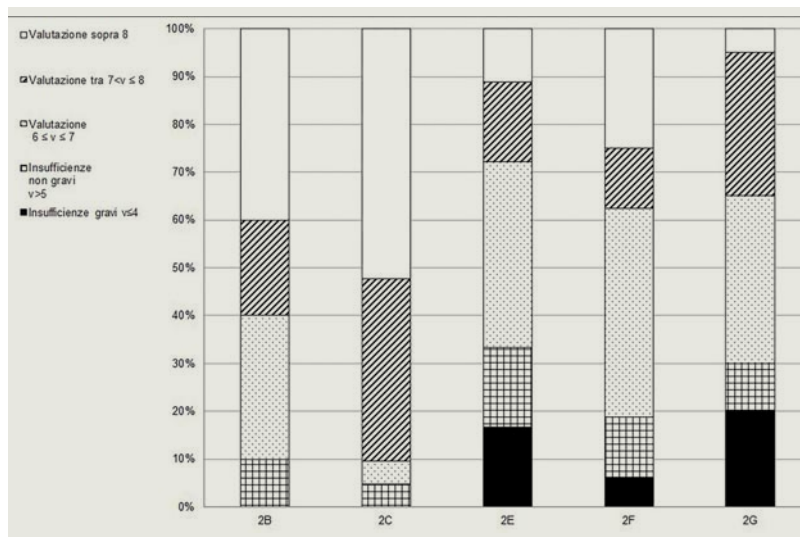


Fig. 5 Diagramma dei risultati della verifica svolta nelle classi

ragazzi lavorano a gruppi allestendo loro stessi le prove da effettuare per caratterizzare il gas prodotto. In alcuni casi, invece di carbonato di calcio e acido cloridrico, vengono forniti bicarbonato di sodio e aceto: in questo modo si fa capire agli studenti che le reazioni analizzate avvengono anche tra materiali di uso comune, più economici o ancora, più facilmente reperibili; si riesce inoltre a generalizzare i fenomeni studiati in modo più esteso.

Le prove per il riconoscimento del gas prodotto, ad esempio l'uso dell'acqua di calce o di bario ma anche di indicatori di pH, vengono proposte dai ragazzi in base a quelle già effettuate nel caso della calcinazione dei carbonati. Viene effettuata anche la prova di spegnimento della candela, che in questo caso, dà un risultato migliore rispetto a quello ottenuto nel caso della calcinazione probabilmente perché la quantità di gas sviluppato è maggiore.

Conclusioni

Al termine del percorso è stata proposta una verifica comune a domande aperte e sono stati analizzati i risultati di ogni singola classe e successivamente si è operato un confronto tra le varie classi (Figura 5). Questa analisi ci è sembrata molto utile, perché ci ha permesso di capire l'efficacia delle modalità di verifica, ma anche dell'azione didattica.

Le classi delle scienze applicate, nel complesso, si sono rivelate più deboli nella fase di restituzione, ma durante le fasi di lavoro hanno manifestato grande curiosità, spirito critico e senso di collaborazione. Da sottolineare che la partecipazione e le capacità operative degli studenti delle scienze applicate spesso sono risultate migliori.

I risultati ottenuti sono molto soddisfacenti da diversi punti di vista.

Innanzitutto, l'aver condotto in parallelo su più classi il percorso, ha consentito alle docenti un lavoro di condivisione costante e l'analisi di una grande quantità di materiali.

Le compresenze in orario curricolare hanno garantito un supporto prezioso in laboratorio, ma anche la possibilità di scambio di idee, di riflessione su quanto di imprevedibile è accaduto a volte e hanno fatto emergere aspetti del percorso su cui non si era riflettuto abbastanza.

La progettazione condivisa, molto dettagliata e meticolosa, è stata un utile strumento per scandagliare a fondo i singoli aspetti da indagare.

Le osservazioni reciproche tra le docenti, verbalizzate e poi discusse, hanno ulteriormente arricchito l'esperienza di ricerca-azione intrapresa.

Gli studenti hanno partecipato con grande attenzione, frutto questo del lavoro svolto in prima con altri percorsi basati sulla stessa metodologia; in vari casi hanno proposto soluzioni personali a problemi che si sono presentati durante lo svolgimento delle attività. Sono riusciti a recuperare le competenze pregresse (quelle relative al percorso sulle soluzioni, sulla combustione, su acidi e basi) per trovare risposte alle domande che venivano fuori durante le varie fasi di lavoro.

Ringraziamenti

La collaborazione con il C.I.D.I. di Firenze (E. Aquilini, C. Fiorentini) e la partecipazione alla rete L.S.S. (Laboratori del sapere scientifico) della Toscana è stata preziosa per avviare il nostro percorso di ricerca-azione. Inoltre, la collaborazione con I.N.D.I.R.E. è stata fondamentale per la stesura di una progettazione efficace del percorso. ■

Bibliografia

- [1] C. Fiorentini, E. Aquilini, D. Colombi, A. Testoni, *Leggere il mondo oltre le apparenze*, Armando editore, 2007.
- [2] L. Geymonat, *Lineamenti di filosofia della scienza*, UTET Università, 2006.
- [3] D. Laurillard, *Insegnamento come scienza della progettazione*, Franco Angeli, 2015.
- [4] <http://www311.regione.toscana.it/lr04/documents/15427/442618/Le+soluzioni/19a355c4-9dd9-4047-b285-5f74138e0537?version=1.0>
- [5] http://www311.regione.toscana.it/lr04/documents/15427/522304/gas_LSS_seconde.pdf/b9c66ff6-4413-49be-8d1e-4edf42127efd?version=1.0
- [6] Percorso *Acidi e basi* validato su <http://www311.regione.toscana.it/lr04/web/lss/prodotti>

Paolo Lubini ^a e Michele D'Anna ^b

a) Liceo cantonale Savosa; b) Liceo cantonale Locarno (in pensione)

✉ mbv.danna@gmail.com

Misura diretta del potenziale chimico del diossigeno con una sonda lambda

RIASSUNTO Presentiamo un esperimento per la determinazione della dipendenza dalla pressione del potenziale chimico del diossigeno utilizzando una sonda λ usualmente presente nei motori a combustione delle automobili. L'esperimento è adattato alle esigenze della scuola superiore per quanto riguarda i costi e l'attrezzatura accessoria richiesta; l'apparecchiatura è disegnata in modo da favorire la chiarezza e la comprensione didattica. Le misure mostrano la connessione logaritmica tra la pressione del gas e il suo potenziale chimico. I dati sono poi confrontati quantitativamente con successo con la previsione teorica.

ABSTRACT We present an experiment for the determination of the pressure dependence of the chemical potential of dioxygen using a probe usually found in automobile combustion engines. The experiment is adapted to the needs of the high school in terms of cost and the ancillary equipment required; the apparatus is designed to promote clarity and educational understanding. Measurements show the logarithmic connection between the pressure of the gas and its chemical potential. The data are then successfully compared quantitatively with the theoretical prediction.

Introduzione

In passato su questa rivista abbiamo già presentato alcuni interventi dedicati all'utilizzo del potenziale chimico nella didattica della scuola secondaria superiore ([1] – [3]), con l'obiettivo inizialmente di fornire un'introduzione generale a questo concetto tanto poco conosciuto quanto utile per permettere una visione coerente ed unitaria dei fenomeni naturali in generale e delle trasformazioni delle sostanze in particolare e, in seguito, di offrire alcuni esempi di possibili applicazioni in classe.¹ In questo lavoro presentiamo un esperimento che permette di determinare la dipendenza dalla pressione del potenziale chimico di un gas: si tratta di un aspetto specifico, forse un po' tecnico, il cui interesse tuttavia sta non solo nella possibilità di giustificare sperimentalmente una delle relazioni di base più usate, ma anche perché esso consente di avvicinare gli studenti al funzionamento della sonda λ usualmente utilizzata per l'ottimizzazione del processo di combustione nei motori a benzina, un oggetto presente (anche se nascosto) nella vita di tutti i giorni. Questo dispositivo infatti, confrontando la concentrazione del diossigeno presenti nei gas di scarico con quella di riferimento (solitamente quella dell'aria atmosferica), genera una differenza di potenziale elettrico. Quest'ultima viene poi utilizzata per regolare in modo ottimale il cosiddetto rapporto

¹ Il nostro incontro con la proposta didattica che prevede l'introduzione del potenziale chimico sin dall'inizio dell'insegnamento della chimica (nel corso di base della scuola secondaria superiore) è da ricondurre non tanto a un desiderio magari fine a sé stante di ricercare un nuovo assetto disciplinare, quanto piuttosto esso va inquadrato, per essere compreso correttamente, nel più ampio contesto della riforma scolastica andata in scena sia a livello federale in Svizzera sia a livello locale del Canton Ticino alla fine degli anni '90. In particolare si cercava di concretizzare la volontà iniziale fortemente espressa dai responsabili della politica scolastica e poi (più tiepidamente) condivisa dai docenti, di promuovere un reale coordinamento nell'insegnamento delle tre scienze sperimentali. La strada intrapresa – introduzione di *organizzatori cognitivi* intesi come quadri di riferimento condivisi [4] – ha portato a privilegiare un approccio basato sulle analogie. In questo ambito, la descrizione dei fenomeni naturali attraverso coppie di grandezze coniugate (estensive/intensive) nei vari ambiti offre interessanti prospettive soprattutto dal punto di vista degli studenti.

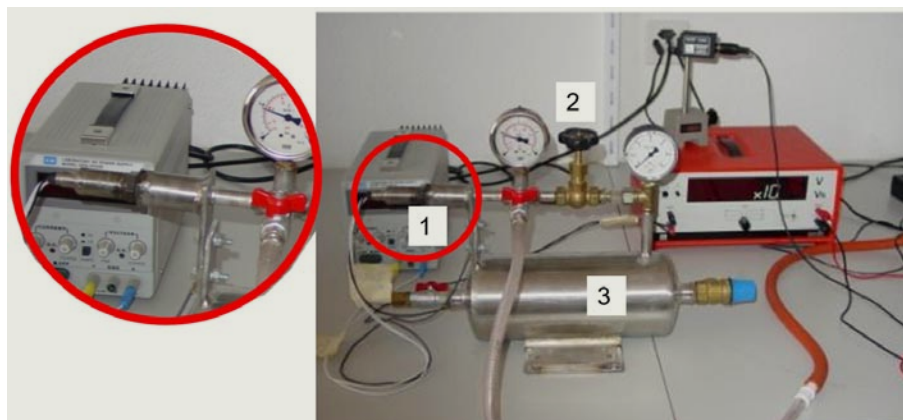


Fig. 1 L'apparecchiatura sperimentale utilizzata per lo studio della dipendenza del potenziale chimico di un gas dalla pressione: 1 camera di misura con la sonda λ ; 2 rubinetto di controllo; 3 riserva di diossigeno (aria compressa)

di combustione λ (ossia il rapporto tra la quantità di aria effettivamente presente e quella che teoricamente garantirebbe una combustione ideale) nonché la pulizia dei gas di scarico da parte del catalizzatore a tre vie. Si tratta quindi di un dispositivo che, a partire dagli anni '80 quando è stato introdotto in sempre più paesi come obbligatorio, contribuisce in modo importante al contenimento delle immissioni generate dal traffico motorizzato.

L'apparecchiatura

Per questo esperimento utilizziamo la strumentazione messa a punto da A. Stauss:² essa consiste essenzialmente di una sonda λ del tipo comunemente impiegato per la regolazione della carburazione nel motore delle automobili a benzina e di un robusto contenitore metallico in cui la pressione del gas racchiuso può essere variata tra 0 kPa e 100 kPa utilizzando una pompa a vuoto, e tra 100 kPa e 400 kPa utilizzando un compressore (Figura 1). Una valvola regolatrice permette di immettere nella sonda λ la quantità di gas desiderata, variando con continuità la pressione. Nella nostra versione dell'esperimento, quest'ultima viene indicata sia da un manometro analogico sia da un sensore di pressione che viene collegato ad un sistema di acquisizione dati on-line.³

Per analizzare il diossigeno, riducendo i costi, si può impiegare aria: come vedremo nella parte teorica ciò richiede unicamente di ricordare che esso compare nella composizione percentuale in ragione del 21% V/V. L'output della sonda λ è costituito da una tensione tra i suoi elettrodi e viene

misurata con un voltmetro, anch'esso collegato al sistema di acquisizione dati on-line.

Il principio di funzionamento

La figura 2 rappresenta in modo schematico il funzionamento della sonda λ . Nel nostro esperimento nelle due "camere" A e B è presente aria: in A è possibile regolare a piacimento la pressione da 0 a 400 kPa (v. sopra), mentre in B l'aria si trova alla pressione di riferimento $p^0 = 101$ kPa. Nella figura sono indicate anche le due semi-reazioni che avvengono ai due elettrodi, mentre nello schema *non* è raffigurata la parte che serve per il riscaldamento a 300 °C dell'intero sistema, temperatura alla quale l'elettrolita (ittrio addizionato con zirconio - YSZ) diventa un conduttore selettivo per gli ioni O^{2-} .

Dalla stechiometria delle semi-reazioni agli elettrodi possiamo dedurre che:

$$I_Q = 4 e N_A I_n = 4 F I_n \quad (1)$$

dove I_n and I_Q rappresentano rispettivamente l'intensità della corrente chimica (che, quando è stato raggiunto lo stato di regime stazionario, corrisponde al tasso di reazione $\pi_{n(R)}$) e l'intensità della corrente elettrica, mentre $F = e N_A = 9,65 \cdot 10^4$ C/mol è la costante di Faraday.

Considerazioni energetiche ci permettono ora di collegare il valore $\Delta\mu_R$ della differenza di potenziale chimico della reazione considerata con il valore di $\Delta\phi$ della tensione elettrica misurata tra i due elettrodi. La conservazione dell'energia impone infatti che, in assenza di processi dissipativi, la potenza chimica $\mathcal{P}_{chim}$ deve essere uguale alla potenza elettrica $\mathcal{P}_{el}$.

² A. Stauss (2000), *Direct measurement of the chemical potential – operating instructions*, Universität Karlsruhe, Abteilung Didaktik der Physik. L'abstract è adattato liberamente dall'introduzione di questo manuale per l'utilizzo dell'apparecchiatura.

³ I dati e le rappresentazioni grafiche che presentiamo sono stati realizzati con una sonda PASCO CI-6532A e elaborati con il software DataStudio (www.pasco.com).

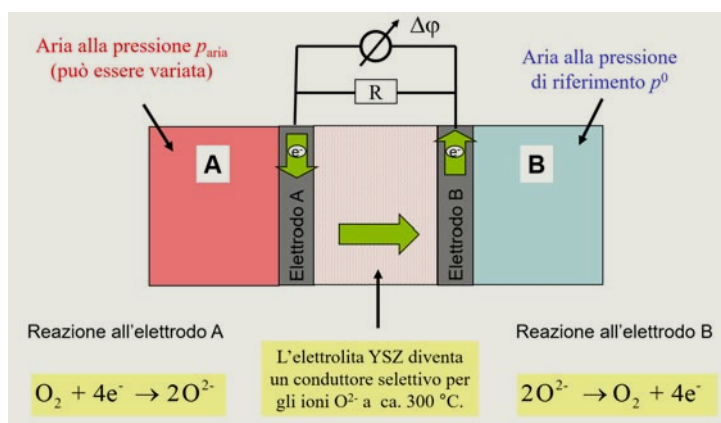


Fig. 2 Rappresentazione schematica della sonda λ . La direzione del flusso di elettroni dipende dalle pressioni parziali nelle due camere (la figura si riferisce al caso in cui $p_{\text{aria}} > p^0$)

Per la potenza chimica $\mathcal{P}_{\text{chim}}$ abbiamo la seguente relazione (vedi, per esempio, [4]):

$$\mathcal{P}_{\text{chim}} = -\Delta\mu_R \pi_{n(R)} \quad (2)$$

Per la potenza elettrica $\mathcal{P}_{\text{el}}$ abbiamo analogamente:

$$\mathcal{P}_{\text{el}} = \Delta\varphi I_Q \quad (3)$$

Dall'uguaglianza tra le due potenze otteniamo così:

$$-\Delta\mu_R \pi_{n(R)} = \Delta\varphi I_Q \quad (4)$$

Il segno “meno” sta a indicare che una differenza scompare e una viene creata. Infine, considerando i vincoli stechiometrici imposti dall'accoppiamento tra il processo chimico e quello elettrico:

$$I_Q = z e N_A I_n = z \mathcal{F} \pi_{n(R)} \quad (5)$$

otteniamo:

$$-\Delta\mu_R \pi_{n(R)} = \Delta\varphi z \mathcal{F} \pi_{n(R)} \quad (6)$$

Ricordando che nel nostro caso $z = -4$, otteniamo pertanto:

$$\Delta\mu_R = 4\mathcal{F} \Delta\varphi \quad (7)$$

Prima di discutere il collegamento con i dati sperimentali, può essere interessante osservare che a questa medesima relazione si può giungere anche per altra via, ad esempio considerando separatamente le due semi-reazioni agli elettrodi dal punto di vista del potenziale elettrochimico $\eta = \mu + z\mathcal{F}\varphi$: si tratta di un approccio che richiede un formalismo leggermente più ampio, ma che è interessante prendere in considerazione (magari in un secondo tempo) in quanto esso può essere esteso a molte altre situazioni in cui i processi considerati presentano accoppiamenti tra varie “spinte” (ossia le entità fisiche coinvolte nel processo sono contemporaneamente

sottoposte a differenze di potenziale di natura diversa). Nella situazione illustrata in figura 2, ricordando che nel nostro caso $z = -4$, la condizione di equilibrio dinamico in ciascuno dei due elettrodi (considerando l'insieme dei rispettivi edotti e prodotti) può essere espressa come segue:

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{A}) + 4\mu_{e^-}(\text{A}) - 4\mathcal{F}\varphi(\text{A}) = 2\eta_{\text{O}_2}(\text{YSZ}) \quad (8a)$$

$$2\eta_{\text{O}_2}(\text{YSZ}) = \mu_{\text{O}_2}(\text{B}) + 4\mu_{e^-}(\text{B}) - 4\mathcal{F}\varphi(\text{B}) \quad (8b)$$

Da ciò, dato che il valore del potenziale chimico degli elettroni può essere considerato uguale all'elettrodo A e all'elettrodo B, otteniamo:

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{A}) - 4\mathcal{F}\varphi(\text{A}) = \mu_{\text{O}_2}(\text{B}) - 4\mathcal{F}\varphi(\text{B}) \quad (9)$$

da cui si ricava immediatamente la relazione (7), osservando che nel nostro caso $\Delta\mu_R \equiv \Delta\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}(\text{A}) - \mu_{\text{O}_2}(\text{B})$.

In generale, la differenza di potenziale chimico tra le due regioni contenenti diossigeno può essere generata da una differenza di temperatura e/o una differenza di pressione/concentrazione. In questo esperimento studiamo la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione: manteniamo quindi le temperature nelle regioni A e B costanti (la sonda è riscaldata a una temperatura di circa 300 °C). Inoltre, il nostro esperimento è organizzato in modo tale che la differenza di potenziale elettrico è impostata a 0 V quando l'aria (e quindi il diossigeno) contenuta in A e in B è nelle stesse condizioni.⁴ In questo modo, il cambiamento della differenza di potenziale elettrico osservato tra gli elettrodi è interamente attribuibile al cambiamento di potenziale chimico dovuto alla differenza di pressione tra A e B:

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_{\text{O}_2}(p_{\text{O}_2})}{4\mathcal{F}} \quad (10)$$

⁴ In questo modo non è necessario considerare esplicitamente il contributo degli effetti termoelettrici, che – stando a quanto riportato da A. Stauss nelle *Operating instructions* – si rivelano essere largamente indipendenti dalla pressione scelta.

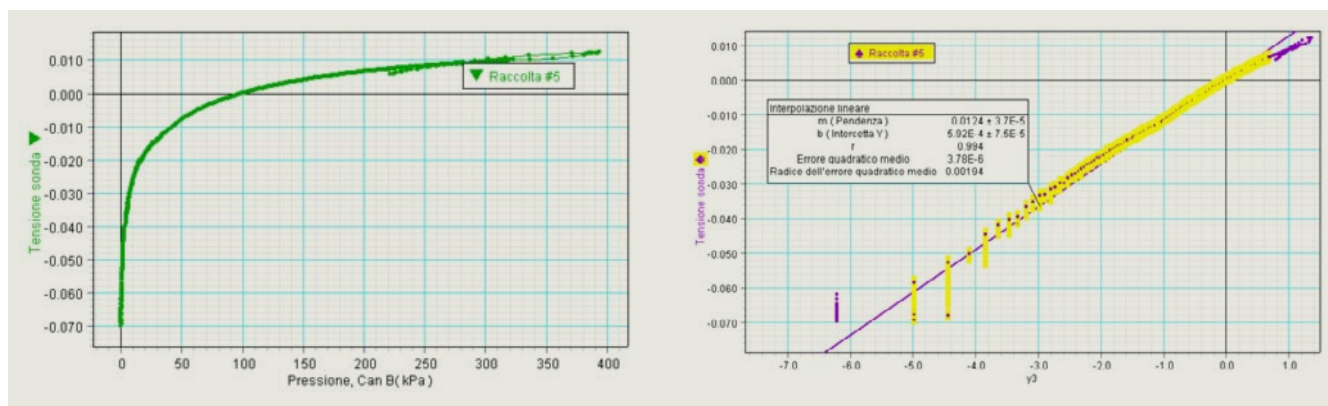


Fig. 3 Risultati sperimentali: differenza di potenziale rappresentata in funzione della pressione del gas p_A (sinistra) e, in scala logaritmica, in funzione del rapporto $y_3 = p_A/p_B$ (destra); la pendenza ottenuta dal fit lineare di quest'ultima (0.0124 V) può essere usata per il confronto quantitativo con le previsioni del modello teorico

Risultati sperimentali

La figura 3 rappresenta un tipico dataset ottenuto secondo le modalità indicate in precedenza: con le scelte fatte la differenza di potenziale è nulla in corrispondenza della pressione di 100 kPa che rappresenta la pressione di riferimento (aria ambiente). La linearità osservata nella rappresentazione con scala logaritmica per il rapporto $y_3 = p_A/p_B$ suggerisce quindi una relazione del tipo:

$$\Delta\varphi = m \ln\left(\frac{p_{aria\ A}}{p_{aria\ B}}\right) = m \ln\left(\frac{p_{O_2\ A}}{p_{O_2\ B}}\right) \quad (11)$$

dove la pendenza ottenuta con un fit lineare (v. figura 3) risulta essere $m = 0.0124$ V. Inserendo questo risultato nell'equazione (7) otteniamo pertanto la relazione fenomenologica che esprime la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione:

$$\Delta\mu_{O_2} = 4F\Delta\varphi = 4Fm \ln\left(\frac{p_{O_2\ A}}{p_{O_2\ B}}\right) \quad (12)$$

Il confronto con il modello teorico

Siamo ora in grado di procedere al confronto tra il risultato sperimentale e l'usuale rappresentazione per la dipendenza del potenziale chimico per una sostanza X dalla pressione p :

$$\mu_X(p_X) = \mu_X^0 + RT \ln\left(\frac{p_X}{p^0}\right) \quad (13)$$

dove μ_X^0 è il valore del potenziale chimico della sostanza X alla temperatura T e alla pressione di rife-

rimento che di per sé può essere scelta arbitrariamente, ma che per comodità conviene scegliere uguale alla pressione normale di riferimento.⁵ Con questa scelta, per il potenziale chimico del diossigeno contenuto nei due comparti A e B rispettivamente, avremo:

$$\mu_{O_2}(p_A) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) \quad (14a)$$

$$\mu_{O_2}(p_B) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right) \quad (14b)$$

di modo che per la differenza del potenziale chimico tra i due comparti in funzione della pressione otteniamo:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{O_2} &= \mu_{O_2}(p_A) - \mu_{O_2}(p_B) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) - \mu_{O_2}^0 - RT \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right) \\ \Delta\mu_{O_2} &= RT \ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

Il confronto tra la relazione (12) e la (15) ci permette di determinare il parametro m e in questo modo di verificare quantitativamente la scelta del coefficiente RT introdotto in precedenza su base arbitraria e senza spiegazioni nell'equazione (13):

$$m = \frac{RT}{4F} = \frac{8.31 \text{ J/(K mol)} \cdot 580 \text{ K}}{4 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}} = 0.0125 \text{ V} \quad (16)$$

⁵ In questo modo μ_X^0 può essere determinato facilmente – se necessario – dai valori dalle tabelle del potenziale chimico e dall'entropia specifica alle condizioni normali (si veda, ad esempio, [5]).

Il valore ottenuto in questo modo risulta essere in più che buon accordo con quello determinato dal fit sperimentale.

Per terminare, una osservazione di carattere didattico: agli studenti, questa relazione introdotta per descrivere la dipendenza dalla pressione del potenziale chimico dei gas sembra completamente estranea alla relazione lineare usata di solito per liquidi e solidi nell'approssimazione di primo grado. A questo scopo è particolarmente utile mostrare che l'equazione (13), in un intervallo sufficientemente limitato, si riduce esattamente alla relazione valida per i solidi e i liquidi in cui il volume molare appare come un coefficiente di primo grado:

$$\begin{aligned}\mu_A(p_A) &= \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p^0 + \Delta p}{p^0}\right) \\ &= \mu_A^0 + RT \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p^0}\right) \cong \mu_A^0 + RT \left(\frac{\Delta p}{p^0}\right) = \mu_A^0 + \frac{RT}{p^0}(p_A - p^0) \\ &= \mu_A^0 + \bar{V}_A^0(p_A - p^0)\end{aligned}\quad (17)$$

Questo risultato permette anche di dare un fondamento alla scelta "arbitraria" di RT quale coefficiente introdotto nella relazione (13) e che fino ad ora era giustificata unicamente sul piano dimensionale e su quello quantitativo.

Conclusione

Attraverso questo esperimento è possibile dare un fondamento sperimentale diretto alla dipendenza logaritmica per la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione, nel caso, dei gas. È anche possibile mostrare agli studenti il collegamento di questa relazione con quelle lineari utilizzate per liquidi e solidi (per una descrizione più dettagliata si vedano [4] e [5]). L'osservazione che il gas ideale è modellizzato come un insieme di particelle non interagenti tra loro, permette di stabilire un collegamento anche con il caso delle soluzioni diluite, dove l'interazione tra le particelle che lo costituiscono può essere trascurata e macroscopicamente il soluto può quindi essere modellizzato alla stessa stregua del gas. ■

Bibliografia

- [1] M. D'Anna, P. Lubini, U. Kocher e S. Sciarini, *CnS*, 2006, **1**, 12
- [2] M. D'Anna e P. Lubini, *CnS*, 2014, **1**, 31
- [3] M. D'Anna e P. Lubini, *CnS*, 2014, **4**, 63
- [4] M. D'Anna, G. Laffranchi, P. Lubini, *Strumenti per l'insegnamento interdisciplinare della termodinamica*, Volume I – Il quadro concettuale, DECS Bellinzona 2011 http://www.scuoladecs.ti.ch/StrIT2011/scarica/StrIT_11.pdf [settembre 2021].
- [5] G. Job, R. Rüffler, *Physical Chemistry from a Different Angle*, Springer, New York, 2016.

Vincenzo Villani

Laboratorio di Chimica delle Macromolecole, Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata

✉ vincenzo.villani@unibas.it

Proprietà viscosimetriche della gelatina di collagene*

RIASSUNTO Le misure al viscosimetro rotazionale con accurato controllo della temperatura sono capaci di caratterizzare il comportamento reologico della gelatina di collagene. L'organizzazione dell'apparato sperimentale e le procedure di misura adottate permettono lo studio didattico (in particolar modo nella scuola secondaria ad indirizzo chimico) di un materiale polimerico d'uso comune la cui manipolazione è completamente innocua, mettendo in luce una ricca galleria di comportamenti di chimica-fisica dei polimeri.

Introduzione

La gelatina è un materiale tanto comune quanto complesso dal punto di vista chimico.

Se lasciamo riposare un brodo di carne o di pesce, possiamo osservare la formazione di un solido gelatinoso. Il prelibato *pollo in gelatina* si ottiene tenendo a bollire pollo e stinco di maiale per almeno sette ore: è quest'ultimo a fornire il collagene necessario. Infine, la carne e il brodo tenuti in frigorifero, vengono utilizzati per preparare le appetitose terrine (Figura 1).

La pelle, l'osso, la cartilagine, i tendini sono ricchi di fibre di collagene, una proteina strutturale dall'elaborata morfologia in fasci di fibre, fibrille, eliche.



Fig. 1 Terrina di pollo in gelatina

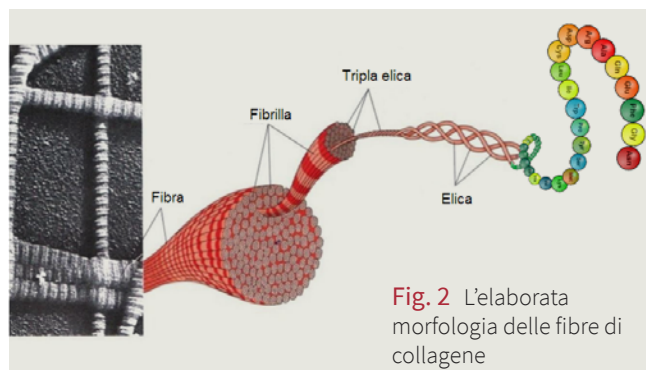


Fig. 2 L'elaborata morfologia delle fibre di collagene

Il collagene estratto dalla prolungata ebollizione in condizioni acide o basiche si denatura e idrolizza: la tripla elica si srotola in catene singole e frammentate, dando luogo alla soluzione acquosa di polipeptidi alla base della gelatina (Figura 2). Dal punto di vista chimico-fisico la gelatina è un *hydrogel*, ovvero uno speciale materiale solido (*soft matter*) costituito fino al 99% di acqua e da lunghe catene polimeriche il cui groviglio (stabilizzato dalla formazione di legami idrogeno) forma la rete estesa di macromolecole che intrappola l'acqua alla base dello stato gelatinoso.

In generale, gli *hydrogel* sono detti *fluidi plastici* (o *fluidi di Bingham*), sono solidi fino a uno sforzo critico (*sforzo di soglia*), al di sopra del quale la rete *gel* si disfa formando una dispersione liquida di aggregati isolati, detta *sol*.

Gli *hydrogel* sono oggi materiali all'avanguardia in settori avanzati, dalla cosmetica alla medicina, dall'alimentazione alla Difesa. Un obiettivo ambito della Ricerca è quello di replicare il *tessuto connettivo* dei vertebrati, coltivando cellule in un mezzo biocompatibile, ottenendo un tessuto biologico da poter impiantare nel corpo del paziente. Le cellule della pelle, vasi sanguigni, polmoni, ... sono disperse in una *matrice extracellulare* a base di elastina, collagene, polisaccaridi, proteoglicani, ... e naturalmente tanta

* Dedicato a Giorgio Parisi Premio Nobel per la Fisica 2021 per le ricerche sui Sistemi Complessi, dove sono date le leggi dell'equilibrio tra ordine e disordine.

acqua. L'obiettivo è di usare un *hydrogel* come *impalcatura* (*scaffold*) per mimare la matrice extracellulare in cui seminare e coltivare le specifiche cellule del tessuto connettivo, ad esempio i pneumociti dei polmoni, moltiplicarli usando fattori di crescita e stimoli meccanici, realizzando in questo modo un tessuto biologico artificiale: un sogno che la *tissue engineering* ha trasformato in realtà. A questo scopo è necessario un *hydrogel* stabile a 37 °C, cosa che non vale per la gelatina di collagene usuale.

Dunque, la gelatina è un *hydrogel* naturale e rappresenta un modello di quelli artificiali (a base di polivinilalcol, polietilenglicole, poliacrilati, polipeptidi di sintesi, gelatina di collagene non denaturato, ...) con i quali condivide tutta la complessità chimico-fisica. Come tutti i materiali polimerici solidi, è caratterizzato da un modulo elastico (in questo caso molto basso) che ne indica la resistenza meccanica e da grandezze dinamico-meccaniche che ne caratterizzano le proprietà viscoelastiche, evidenziandone il carattere complesso di solido e liquido. Al contrario, una soluzione acquosa di gelatina è caratterizzata dalla viscosità (circa 5 mPa s a 30 °C) che la rende più viscosa dell'acqua (1 mPa s), ma molto meno dell'olio d'oliva (50 mPa s) e simile ad una soluzione acquosa di glicerina (10 mPa s). Lo stato *sol* ha caratteristiche intermedie tra la soluzione e lo stato *gel*, con una viscosità dell'ordine di 100 - 1.000 mPa s a 20 °C e un comportamento non-newtoniano; quello *gel* ha viscosità superiori a 25.000 mPa s a 12 °C (ricordiamo che la viscosità del miele varia tra 2.000 - 10.000 mPa s) per sforzi al di là della soglia di scorrimento.

Apparato e procedura sperimentale

È possibile condurre esperimenti sufficientemente semplici per caratterizzare il comportamento viscosimetrico della soluzione acquosa, dell'*hydrosol* e dell'*hydrogel* della gelatina di collagene. Saranno evidenziate le esigenze sperimentali e la ricchezza concettuale che questa sperimentazione fornisce. Innanzitutto, è necessario realizzare una soluzione acquosa di gelatina. A questo scopo utilizziamo la gelatina animale in fogli per uso alimentare, nota come *Colla di pesce* (*Gelatina in fogli*, *Paneangeli*). Questi fogli sono nello stato di solido amorfo, trasparente, flessibile, con rottura fragile in modo simile ad una sottile lastra di vetro. Il loro peso è ben calibrato dal produttore e corrisponde a circa 3,6 g, sufficiente a gelificare 500 ml d'acqua.

Sciogliamo i fogli di gelatina in 330 ml d'acqua distillata: il volume del nostro contenitore, adatto ad ospitare la girante del viscosimetro rotazionale. Affinché questo sia possibile, è necessario riscaldare



Fig. 3 Il viscosimetro Brookfield accoppiato al bagno termostatico

ad una temperatura $T \geq 40$ °C. Inseriamo il portacampione nel *becher* *incamiciato* e *termostatato* accoppiato al viscosimetro rotazionale per assicurare il controllo della temperatura.

Le misure viscosimetriche sono effettuate mediante un viscosimetro rotazionale del tipo *Brookfield* (un'apparecchiatura che ha costi contenuti). In questo modo, determiniamo la viscosità della soluzione in funzione del tempo di scorrimento, della velocità di rotazione applicata, della temperatura e della concentrazione della soluzione. (Figura 3).

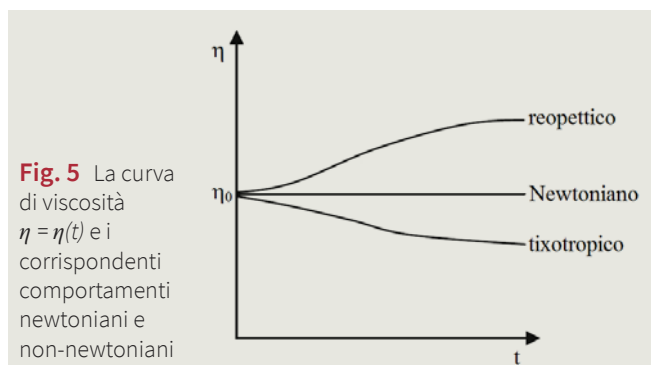
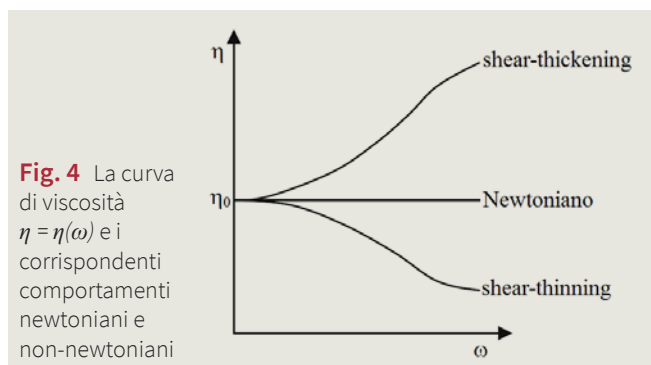
Il viscosimetro *Brookfield* misura la resistenza alla rotazione di un cilindro d'acciaio di dimensioni calibrate (detto rotore o girante) immerso nel liquido in esame. All'interfaccia rotore-liquido abbiamo lo sforzo di taglio τ determinato dal momento torcente M applicato che determina la velocità di rotazione ω . L'apparecchiatura misura il momento meccanico M corrispondente alla velocità angolare ω applicata e tenendo conto della geometria del sistema mediante la costante K calcola la viscosità η :

$$\eta = K \cdot \frac{M}{\omega}$$

In generale, la viscosità è una funzione delle variabili chimico-fisiche del sistema: velocità e tempo di scorrimento, temperatura, concentrazione, peso molecolare del soluto, acidità e forza ionica della soluzione, polarità del soluto e del solvente.

$$\eta = f(\omega, t, T, c, m, pH, I, \text{soluto}, \text{solvente}...)$$

Mediante il viscosimetro rotazionale determiniamo le *curve di viscosità* in funzione del tempo di scorrimento e della velocità angolare al variare della temperatura e della concentrazione della soluzione. Se la viscosità del fluido è indipendente dalla velocità



di rotazione, la curva di viscosità $\eta(\omega) = \eta_0$ è una retta costante, e il fluido è detto *newtoniano* $\eta = \omega_0$ in caso contrario, è detto *non-newtoniano*. Se si osserva una diminuzione della viscosità all'aumentare della velocità di rotazione, il fluido è detto *pseudoplastico* (comportamento *shear-thinning*); se osserviamo un aumento della viscosità, il fluido è detto *dilatante* (comportamento *shear-thickening*) (Figura 4).

In genere, i polimeri liquidi (*polymer melt*) sono pseudoplastici, mentre le dispersioni fluide di micro-particelle sono dilatanti.

Operando a velocità di rotazione costante $\omega = \omega_0$, se la viscosità di un liquido è costante durante la misura della curva di viscosità in funzione del tempo di scorrimento $\eta(t) = \eta_0$ il comportamento è detto newtoniano; al contrario, se la viscosità diminuisce il fluido è detto *tixotropico*, se aumenta è detto *reopettico* (Figura 5).

Alla transizione *gel-sol* corrisponde il comportamento tixotropico di diminuzione della viscosità; alla transizione inversa *sol-gel* quello reopettico.

L'*hydrogel* presenta uno *sforzo di soglia allo scorrimento*, ovvero per sforzi minori di questo valore critico, risulta solido: è il motivo per cui la gelatina non scorre giù dalla torta! Tuttavia, per sforzi appena maggiori, la gelatina scorre come un liquido newtoniano o non-newtoniano: è il motivo per cui appare così soffice.

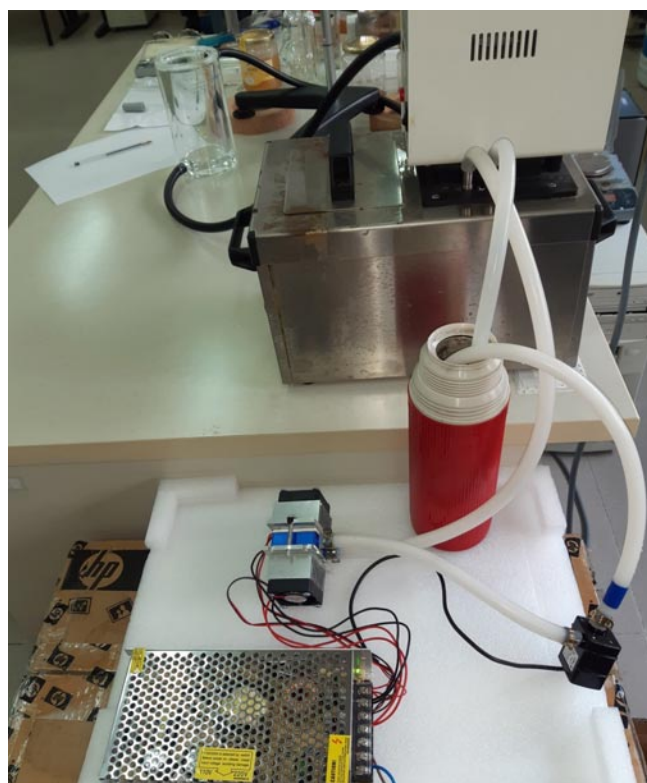


Fig. 6 Il circuito refrigerante basato sulla cella di Peltier accoppiato al bagno termostatico

La viscosità di una soluzione dipende sensibilmente dalla temperatura. In generale, si ottiene una diminuzione esponenziale della viscosità all'aumentare della temperatura, secondo un'equazione tipo Arrhenius: dove E_a è l'*energia d'attivazione* del processo di scorrimento viscoso, nel nostro caso pari a circa 3 kcal mol⁻¹. Pertanto, è fondamentale studiare la viscosità in condizioni di temperatura accuratamente controllate.

Affidiamo il controllo della temperatura ad un bagno termostatico programmabile (*Haake DC10*) accoppiato al viscosimetro. Affinché sia possibile in modo semplice ed efficiente lavorare a temperature inferiori a quell'ambiente, il bagno termostatico deve essere dotato di un sistema refrigerante. Se il bagno termostatico non è equipaggiato con un criostato, è possibile operare in vario modo. Un metodo semplice è quello di realizzare un *ponte termico* tra il bagno termostatico e un bagno freddo esterno a temperatura costante (ad esempio a base di ghiaccio e cloruro di sodio): il ponte termico è ottenuto mediante un buon conduttore metallico (ad esempio un collegamento in rame o più semplicemente, un foglio d'alluminio arrotolato) coibentato che peschi nei due bagni; si realizza in questo modo un *dito freddo* che assicura un blando raffreddamento a temperature inferiori a quella ambiente. Alternativamente, possiamo sfruttare la possibilità di refrigerare il bagno

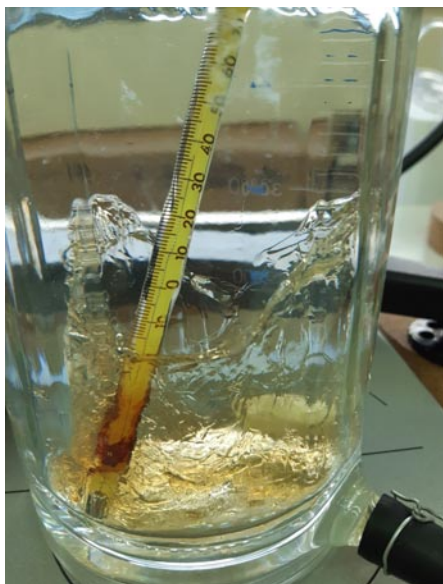


Fig. 7 La gelatina solida rammollisce in acqua a 32 °C



Fig. 8 La soluzione acquosa di gelatina a 38 °C



Fig. 9 L'*hydrosol* di gelatina a 21 °C

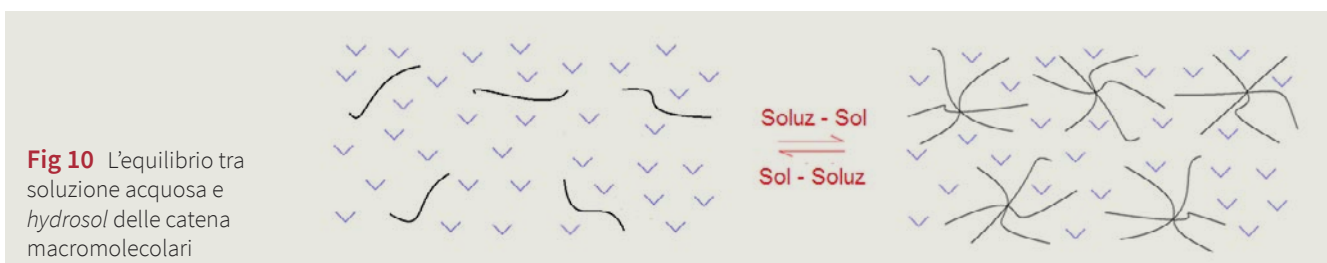


Fig. 10 L'equilibrio tra soluzione acquosa e *hydrosol* delle catena macromolecolari

termostatico mediante la circolazione di un fluido freddo nella serpentina di raffreddamento in dotazione al bagno. Nel caso più semplice utilizziamo l'acqua corrente. Il metodo può essere ottimizzato raffreddando l'acqua in ingresso mediante uno scambiatore termico, ad esempio una serpentina di rame immersa nel bagno freddo. In questo modo è possibile partire agevolmente da una temperatura di 20 °C. Comunque, il metodo più razionale è risultato quello di realizzare un circuito refrigerante esterno mediante un fluido raffreddato da una *cella di Peltier* (Figura 6) e fatto circolare da una pompa, inserendo in serie un serbatoio termostatico. Utilizzando una cella frigorifera di Peltier (alimentata a 12 V da una corrente di 5 mA) è agevole partire da temperature prossime ai 10 °C.

La soluzione acquosa di gelatina è preparata a $T = 40\text{ °C}$: a temperature maggiori comincia l'idrolisi

dei legami peptidici e la riduzione del peso molecolare delle catene polipeptidiche.

Abbiamo verificato che il foglio solido di gelatina rammollisce in acqua a $T = 32\text{ °C}$ (temperatura di transizione vetrosa) (Figura 7) e la soluzione omogenea è ottenuta a partire da $T = 38\text{ °C}$ (Figura 8).

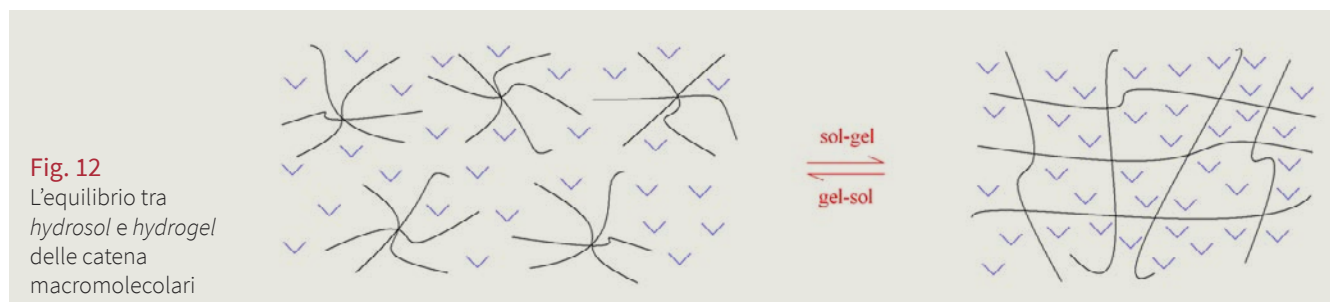
Se la soluzione omogenea è raffreddata, a circa 20 °C, otteniamo un fluido opalescente a causa della formazione della fase *hydrosol* (Figura 9).

A livello molecolare le catene isolate della soluzione omogenea si aggregano in ammassi isolati formando la dispersione acquosa dello stato *sol* (Figura 10).

Se raffreddiamo l'*hydrosol* a temperature intorno ai 10 °C, si realizza l'*hydrogel* che presenta lo sforzo di soglia allo scorrimento: capovolgendo il contenitore, il materiale non scorre mostrando il suo stato solido (Figura 11). Tuttavia, applicando uno sforzo di taglio



Fig. 11 L'*hydrogel* di gelatina a 12 °C



maggiore del limite di scorrimento, l'*hydrogel* inizia a fluire.

A livello molecolare gli ammassi isolati della dispersione acquosa dello stato *sol*, si aggregano formando la rete connessa estesa all'intero campione dello stato *gel* che risulta pertanto solido al disotto dello sforzo di taglio critico (Figura 12).

Alla superficie della gelatina, tenuta in frigo alla temperatura di 12 °C, dopo alcuni giorni si formano colonie di muffe varie. In Figura 13 muffe del genere *Penicillium* sono prosperate e uno spesso strato di *hydrogel* appare ridotto a *hydrosol*: gli enzimi proteolitici delle colonie hanno idrolizzato le lunghe catene polipeptidiche, rompendo la rete estesa e riformando ammassi isolati.

I problemi connessi al controllo della temperatura possono essere alquanto problematici quando si ha a che fare con volumi consistenti di sostanze con alta capacità termica. Per ampliare il campo operativo delle temperature, è necessario assicurarsi che la temperatura sia uniforme in tutto il campione: utilizzando un portacampione di 330 ml, questa condizione non è banale. A tale scopo è necessario verificare mediante un accurato termometro o una termocoppia immersa che la temperatura della soluzione in esame corrisponda a quella desiderata. Per facilitare il raggiungimento dell'equilibrio termico facciamo ricorso all'agitazione meccanica della soluzione e inseriamo il portacampioni prima in un bagno freddo (per raffreddare rapidamente la soluzione), equilibrandolo infine, sotto agitazione, nel bagno termostatico alla temperatura richiesta.

Misure viscosimetriche e discussione dei risultati

Abbiamo preparato una soluzione acquosa di gelatina di collagene di 330 ml a tre diverse concentrazioni utilizzando 1 foglio (3,52 g, soluzione A), 2 fogli (7,17 g, soluzione B) e 3 fogli (10,0 g, soluzione C) di Colla di pesce.

In Figura 14 sono riportate le curve di viscosità della soluzione acquosa B in funzione del tempo di scorrimento (10 minuti) alla velocità angolare di 60 rpm



Fig. 13 L'*hydrogel* colonizzato e idrolizzato a *hydrosol* dalle colonie di *Penicillium*

(rate per minute) variando la temperatura da 40 a 24 °C.

Le curve di viscosità risultano costanti tra 40 - 26 °C evidenziando un comportamento newtoniano. A 24 °C osserviamo il comportamento reopettico corrispondente alla transizione dalla soluzione acquosa omogenea alla dispersione dell'*hydrosol* con la formazione degli ammassi isolati di catene. Da 40 a 35 °C osserviamo una diminuzione della viscosità e successivamente l'atteso aumento esponenziale al diminuire della temperatura. Il comportamento anormale a 35 °C corrisponde alla transizione disordine-ordine dalla conformazione disordinata *random-coil* delle catene in soluzione a 40 °C alla conformazione ordinata a elica a 35 °C (Figura 15). La caduta di viscosità è dovuta sia alla facilità delle eliche ad orientarsi con il flusso in virtù della forma idrodina-

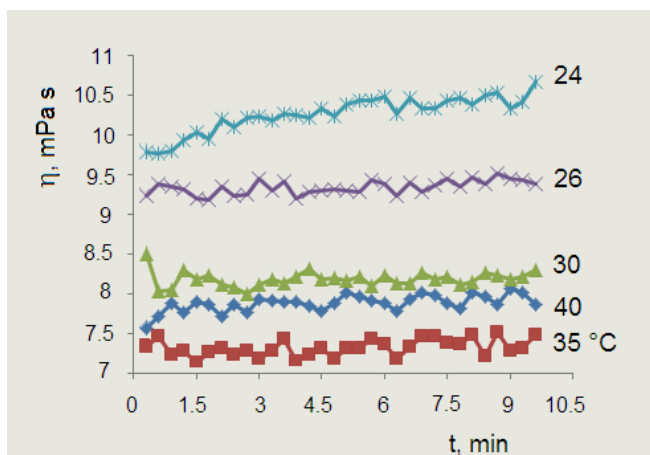


Fig. 14 Curve di viscosità in funzione del tempo $\eta(t)$ per la soluzione acquosa A di gelatina tra 24 e 40 °C e alla velocità angolare di 60 rpm

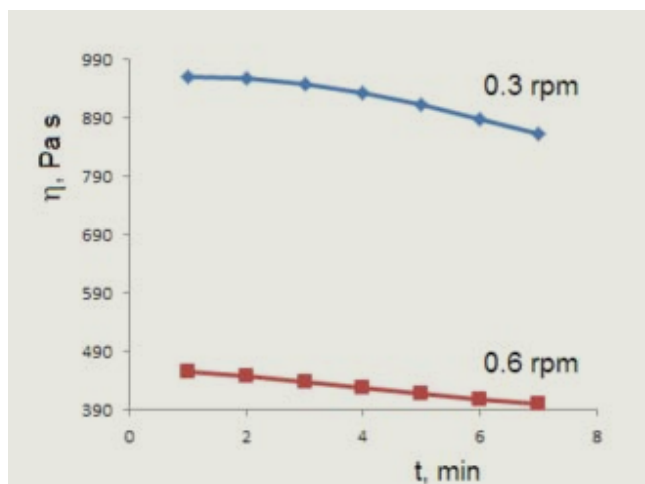


Fig. 16 Curve di viscosità in funzione del tempo $\eta(t)$ dell'hydrosol B a 21 °C e alle velocità angolari di 0,3 e 0,6 rpm

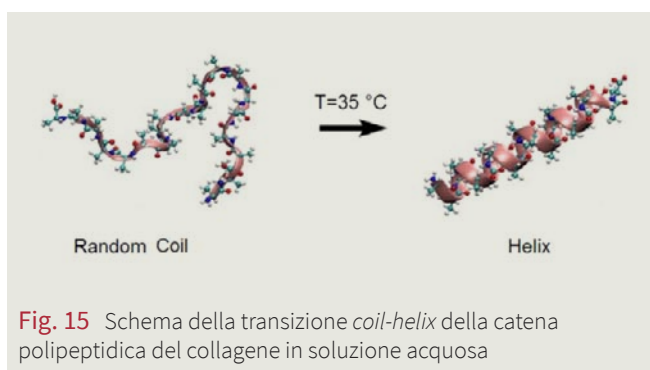


Fig. 15 Schema della transizione *coil-helix* della catena polipeptidica del collagene in soluzione acquosa

mica dell'elica e sia alla riduzione delle interazioni di legame idrogeno tra soluto e solvente: interazioni che per l'elica sono prevalentemente di natura intramolecolare.

In Figura 16 sono riportate le curve di viscosità dell'hydrosol B alle velocità di 0,3 e 0,6 rpm a 21 °C. Osserviamo un forte aumento della viscosità rispetto alla soluzione omogenea in corrispondenza della formazione dello stato *sol* e un comportamento non-newtoniano sia rispetto alla velocità (*shear-thinning*, orientamento delle catene con il flusso) sia rispetto al tempo (tixotropia, apertura degli ammassi di catena).

In Figura 17 la curva di viscosità in funzione della velocità di rotazione dell'hydrogel B a 12 °C mostra elevati valori di viscosità e un comportamento fortemente non-newtoniano (*shear-thinning*): per sollecitazioni al di sopra del limite di scorrimento la rete di catene tende a disfarsi all'aumento della velocità di deformazione.

In Figura 18 sono riportate le curve di viscosità della soluzione acquosa concentrata C. A tutte le temperature osserviamo un comportamento non-newtoniano reopettico e l'atteso aumento della viscosità al diminuire della temperatura.

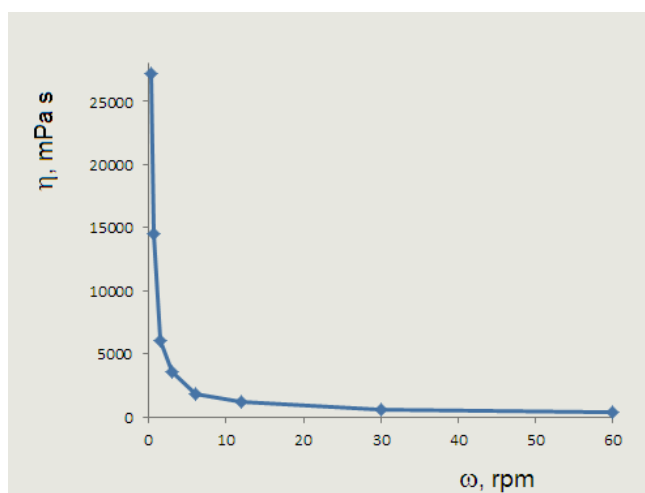


Fig. 17 Curva di viscosità a 12 °C in funzione della velocità angolare $\eta(\omega)$ per l'hydrogel di gelatina A

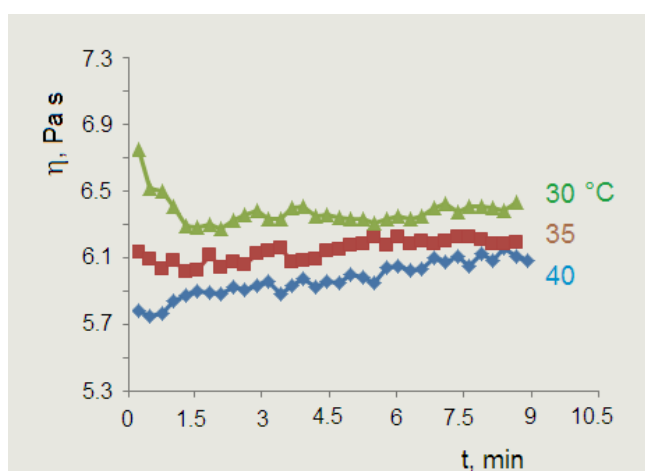


Fig. 18 Curve di viscosità in funzione del tempo $\eta(t)$ per la soluzione acquosa C di gelatina tra 30 e 40 °C alla velocità angolare di 60 rpm

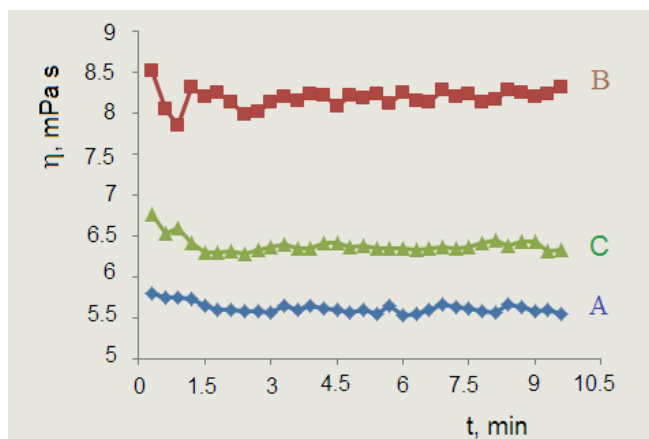


Fig. 19 Curve di viscosità in funzione del tempo $\eta(t)$ per le soluzioni acquose A, B e C di gelatina alla temperatura di 30 °C e alla velocità angolare di 60 rpm

In Figura 19 sono messe a confronto le curve di viscosità in funzione del tempo a 30 °C e 60 rpm alle concentrazioni A, B e C. La transizione coil-elica è avvenuta in tutti i casi; pertanto, le catene sono prevalentemente in conformazione elicoidale ed osserviamo un comportamento newtoniano. Passando da A a B abbiamo l'atteso aumento di viscosità. Tuttavia, aumentando ulteriormente la concentrazione da B a C osserviamo un'anomala diminuzione di viscosità. Questa diminuzione è da attribuire alla transizione detta *liotropica* da fase *isotropica* a *mesofase liquido-cristallina*: in corrispondenza di un valore critico di concentrazione, le eliche orientate in modo casuale (isotropico) si orientano parallelizzando l'asse di catena (fase *nematica* liquido-cristallina). Si tratta di una transizione liquido-cristallina: l'orientamento delle catene con il flusso dà luogo alla caduta di viscosità osservata (Figura 20).

Conclusioni

In conclusione, le misure al viscosimetro rotazionale con accurato controllo della temperatura hanno permesso di caratterizzare il comportamento viscosimetrico della soluzione acquosa, dell'*hydrosol* e dell'*hydrogel* della gelatina di collagene. In modo sufficientemente semplice, abbiamo evidenziato un comportamento reologico quanto mai ricco e complesso: il comportamento newtoniano delle soluzioni

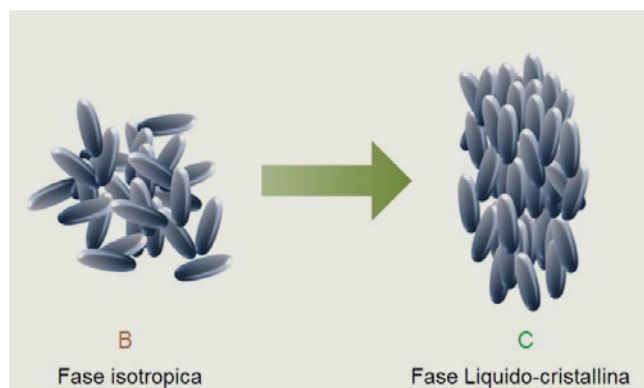


Fig. 20 Schema della transizione liquido-cristallina dalla fase disordinata alla mesofase ordinata della soluzione acquosa di gelatina

diluite, reopettico di quelle concentrate; non-newtoniano (*shear-thinning* e reopettico) dell'*hydrosol* e tixotropico dell'*hydrogel* al di sopra del limite di scorrimento. Inoltre, sono state messe in luce le transizioni disordine-ordine (*coil-helix*) in soluzione acquosa a 35 °C e liquido-cristallino (liotropica, fase isotropica-fase nematica) a 30 °C in corrispondenza della concentrazione critica.

L'organizzazione dell'apparato sperimentale e le procedure adottate permettono lo studio didattico di un materiale d'uso comune la cui manipolazione è completamente innocua, mettendo in luce in modo esemplare i più importanti comportamenti di reologia dei polimeri dal punto di vista viscosimetrico. ■

Testi di approfondimento

- J. Alipal, et al. A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialisation, *Material Today: Proceedings*, 2021, 42.
- N. Grizzuti, *Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria*, Edizioni Nuova Cultura, 2012.
- V. Villani, *Lezioni di Scienza dei Materiali Polimerici*, Aracne Editrice, 2020.
- V. Villani, *Lezioni di Chimica e Tecnologia dei Polimeri*, Aracne Editrice, 2021.

Maurizio D'Auria

Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata

✉ maurizio.dauria@unibas.it

La fotochimica intorno a noi

Introduzione

Il compito che mi è stato assegnato è quello di parlarvi da fotochimico della fotochimica. La stragrande maggioranza delle persone a cui mi capita di dire di cosa mi occupo, quando pronuncio la parola “fotochimica”, normalmente, a parte l'espressione ebete, non può evitare di dire “e che cosa è?” Bene. Cominciamo da qui. La fotochimica è quella branca della chimica che si occupa dell'interazione della luce con le molecole di cui è fatta la materia. Detto così, sembra una cosa veramente astrusa, tuttavia noi siamo ormai pervasi da oggetti che utilizzano l'interazione di energia (luminosa o elettrica è la stessa cosa) con la materia. Siamo circondati da oggetti che hanno schermi a LED che utilizziamo tutti i momenti senza domandarci da dove deriva la luce emessa da quegli schermi (Figura 1). A proposito di questo, permettetemi una digressione.

Quando ero giovane, in un'altra era geologica, all'esame di terza media, per la materia che allora si chiamava “Applicazioni Tecniche”, dovevamo presentarci con un “esperimento”, e io decisi di portare una cosa che simulasse il funzionamento di una lampadina. La realizzazione del progetto in fondo non era difficile: bisognava fare un circuito elettrico in cui ci fosse un pezzo di filo con uno spessore molto inferiore a quello del cavo elettrico in modo che avesse una maggiore resistenza e diventasse incandescente. Risolto il problema di non far fondere il filo per il calore che si raggiungeva, l'effetto era evidente. Certo non era una lampadina, non c'era il bulbo e neanche il vuoto, ma la luce c'era. Tutto era chiaro e semplice e la tecnologia poteva essere riprodotta anche da un ragazzino di tredici anni. Sfidò ora i miei lettori a spiegarmi come funziona un LED e come lo possono riprodurre. La tecnologia ci offre oggetti e metodologie sempre più avanzate che, però, in gran parte non dominiamo, non conosciamo sul serio, ma che semplicemente utilizziamo. Come uomo, specie, stiamo abdicando progressivamente a parte delle nostre abilità.



Fig. 1 Siamo circondati da LED

LED

La fotochimica ora è in grado di spiegarci i fenomeni che sono alla base dell'emissione luminosa di un LED. Cosa succede quando la luce colpisce un oggetto? Se la luce viene completamente riflessa l'oggetto ci appare bianco, ma se non viene completamente riflessa, l'oggetto ci appare colorato. Perché? Perché una parte della radiazione incidente è stata assorbita dalle molecole che compongono l'oggetto. Una molecola può assorbire la luce ad una certa lunghezza d'onda quando possiede un orbitale pieno (HOMO) ad una energia sufficientemente alta in modo tale da poter assorbire l'energia e con questa energia promuovere la transizione di un elettrone dall'orbitale pieno a un orbitale non occupato (LUMO) (Figura 2).

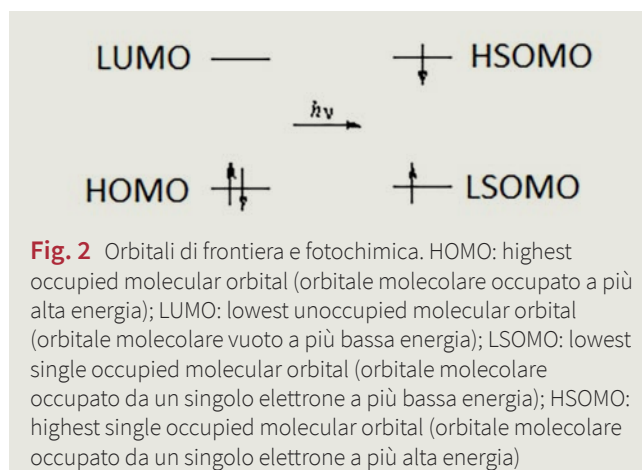


Fig. 2 Orbitali di frontiera e fotochimica. HOMO: highest occupied molecular orbital (orbitale molecolare occupato a più alta energia); LUMO: lowest unoccupied molecular orbital (orbitale molecolare vuoto a più bassa energia); LSOMO: lowest single occupied molecular orbital (orbitale molecolare occupato da un singolo elettrone a più bassa energia); HSOMO: highest single occupied molecular orbital (orbitale molecolare occupato da un singolo elettrone a più alta energia)

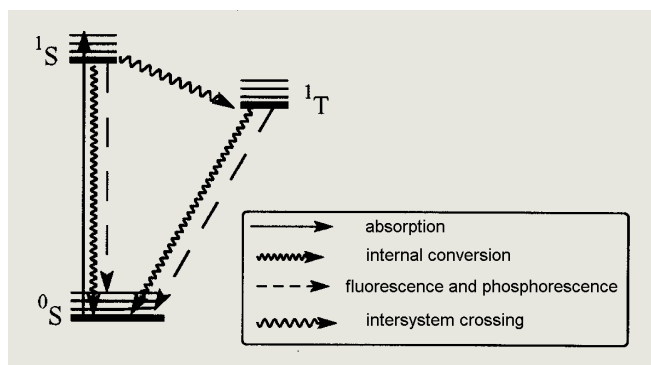


Fig. 3 Diagramma di Jablonski: le possibili vie di decadimento di uno stato eccitato

Questa situazione elettronica non può durare nel tempo, per cui la molecola perde l'energia che ha acquisito in diversi modi, ritornando allo stato iniziale. Può perdere l'energia acquisita sotto forma di calore (conversione interna), può invertire lo spin dell'elettrone e trasformarsi nello stato di tripletto, può emettere l'energia sotto forma di luce (Figura 3).

Siamo arrivati al LED: non tutte le sostanze possono emettere luce, alcune però sì e lo fanno ad una determinata lunghezza d'onda, cioè, se questo avviene nel visibile, con un determinato colore. Il tripletto a sua volta potrà fare la stessa cosa (in questo caso chiamiamo l'emissione fosforescenza). Sia il singoletto eccitato che il tripletto possono andare incontro oltre che a questi fenomeni anche a modificazioni chimiche, e per questo parliamo di reazioni indotte dalla luce.

Nascita della fotochimica

La storia di questa disciplina ha inizio in Italia, ma contemporaneamente al resto dell'Europa nella seconda metà dell'Ottocento per iniziativa del chimico più importante all'epoca, Stanislao Cannizzaro, colui



Fig. 4 Festeggiamenti per i 70 anni di Cannizzaro a Roma: Cannizzaro è al centro della fotografia in prima fila, alla sua sinistra Ciamician e Paternò

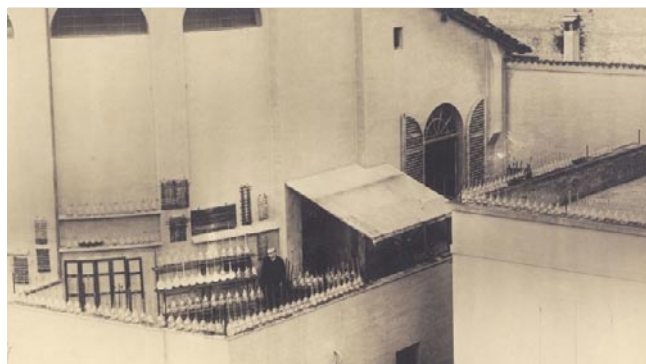


Fig. 5 Ciamician sul terrazzo dell'Istituto chimico insieme alle ampole esposte alla luce

che svolgerà il compito di riorganizzare la ricerca chimica in Italia dopo la riunificazione del paese (Figura 4).

La fotochimica rappresentava un metodo alternativo atto a fornire energia ad una molecola perché reagisse. La fotochimica sarà un campo in cui si cimenterà lui stesso, ma soprattutto convoglierà gli sforzi di alcuni dei suoi collaboratori, in particolare Giacomo Ciamician, all'Università di Bologna (Figura 5), ed Emanuele Paternò, all'Università di Roma.

Cannizzaro stesso si occupò di fotochimica una volta chiamato a Roma da Palermo dopo la presa della città per riorganizzare l'insegnamento della chimica alla Sapienza. Nel settore della chimica organica Cannizzaro si dedicò allo studio della struttura di un sesquiterpene, la santonina. Casualmente era noto che la santonina si modificasse per azione della luce. E questo avveniva in due modi diversi: quando la santonina solida era esposta alla luce diventava gialla [1]. Sestini, prima a Firenze e poi a Roma da Cannizzaro, aveva trovato che l'esposizione alla luce della santonina in soluzione portava alla formazione di un prodotto di reazione bianco [2]. Successivamente Cannizzaro trovò che questa reazione portava alla formazione anche di un altro prodotto [3]. In realtà bisognerà aspettare molto tempo perché questo comportamento venga chiarito. La struttura e il modo in cui si genera la santonina gialla sarà chiarita solo di recente nel 2007 [4] (Figura 6). La struttura dei composti ottenuti in soluzione verrà chiarita definitivamente nel periodo 1957-1958 [5] (Figura 6), mentre il meccanismo della reazione verrà chiarito solo nel 1963 [6].

Fotochimica e sintesi organica

Quello che abbiamo detto sulla santonina potrebbe far pensare ad una disciplina fine a se stessa, priva di risvolti applicativi. Ma questo non è vero. E non potrei non dirlo visto che ho passato trenta anni della mia vita a cercare di realizzare reazioni fotochimiche

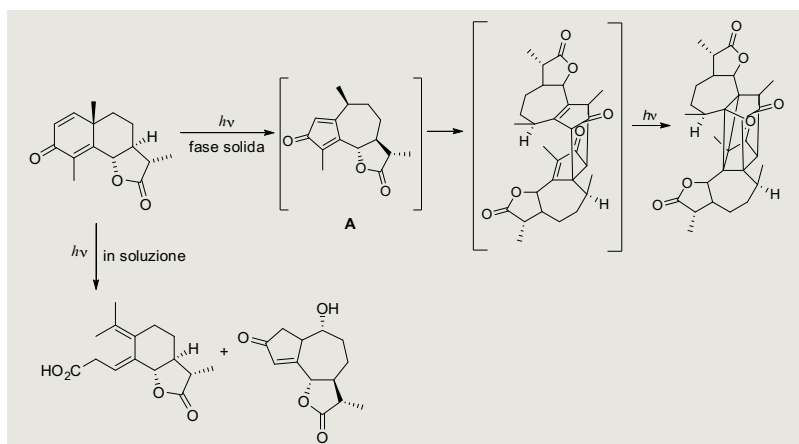


Fig. 6 Le due reazioni fotochimiche della santonina: la reazione in fase solida porta alla formazione di un dimer; il colore giallo è legato alla formazione della specie instabile indicata con **A**; la reazione in soluzione porta invece ai prodotti indicati in basso

[7]. In questo caso la scommessa scientifica fu enunciata per primo da Ciamician nel 1912. Le reazioni chimiche richiedono reagenti, solventi, temperature molto basse o molto alte, necessità di eliminare cosa rimane dei reagenti dopo la reazione, si possono produrre fumi ed inquinanti. La fotochimica permetteva, anche se abbiamo visto che non sempre è possibile, di eliminare reagenti e solventi, mettendo in condizione alla luce di fare da starter della reazione. Una scommessa green che lentamente, purtroppo, comincia ad essere presente anche in alcuni processi industriali.

Fotovoltaico e fotocatalisi

Già abbiamo visto come la fotochimica sia fortemente interconnessa ad una tecnologia particolarmente importante come quella legata allo sviluppo dei LED e degli OLED. Ma prima di tutto dobbiamo considerare la produzione di energia elettrica utilizzando processi fotochimici. Nei metalli e nei materiali semiconduttori avremo una banda di valenza, dove

sono gli elettroni in condizioni normali, e una banda di conduzione, normalmente vuota. L'assorbimento della luce da parte del silicio, per esempio, porta un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, e questo genera una vacanza positiva nella banda di valenza (un buco). L'elettrone può essere trasferito a una sostanza che accetta elettroni (accettore) e che viene usata per "drogare" il materiale (Figura 7).

La carica positiva del "buco" può trasportare corrente e il materiale che si ottiene viene detto di tipo p. Allo stesso modo l'eccitazione di un elettrone da una sostanza drogante donatrice alla banda di conduzione del metallo porta ad un materiale con un eccesso di elettroni

(conduttore di tipo n).

L'accoppiamento di un materiale di tipo p e uno di tipo n porta alla generazione di una differenza di potenziale e quindi a corrente elettrica. Elemento fondamentale è la differenza di energia che c'è tra la banda di valenza e quella di conduzione del metallo (band-gap). Energie del sole al di sopra del band-gap portano alla formazione di elettroni e buchi che si muoveranno verso lati opposti, generando gradienti di potenziale elettrochimico e quindi fotocorrente. Quello che ora sta progressivamente diventando realtà è la realizzazione di celle solari sensibilizzate con un colorante (DSSC) (Figura 8).

In questo caso il sensibilizzatore induce un processo di trasferimento di carica con il materiale semiconduttore cedendo un elettrone alla banda di conduzione o accettando un elettrone dalla banda di valenza. In questo campo hanno avuto un grande successo l'uso di sensibilizzatori organici con caratteristiche di donatore-accettore. La molecola viene costruita con una parte (A) che è strutturalmente in

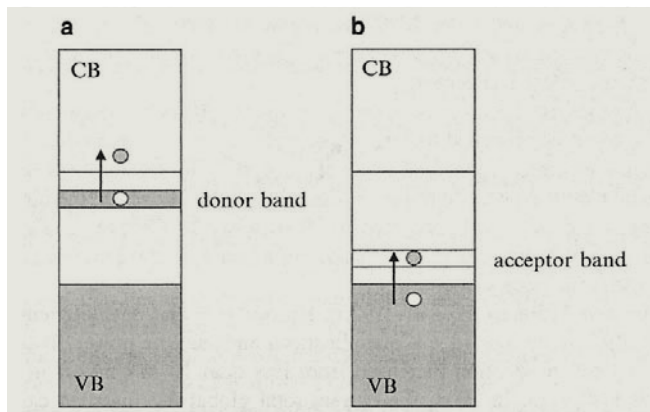


Fig. 7 Semiconduttori di tipo p e di tipo n (VB: banda di valenza; CB: banda di conduzione)

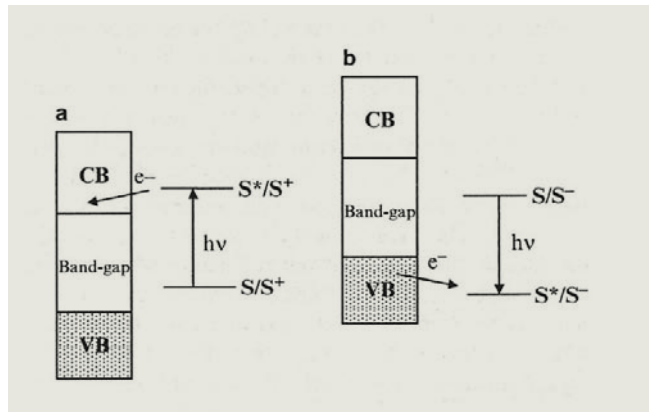
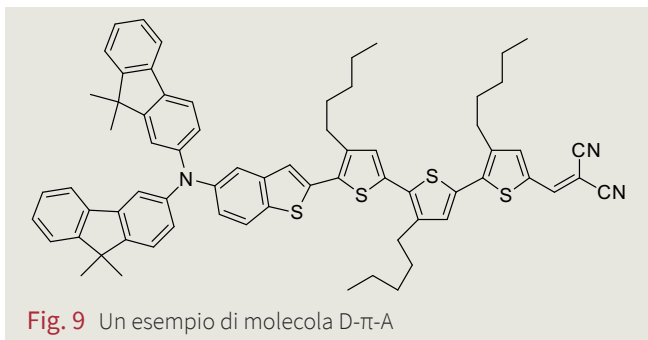


Fig. 8 Vari tipi di DSSC (Dye sensitized solar cells); S indica il colorante (sensibilizzatore)



grado di accettare elettroni (spesso un gruppo cianoacrilico o un fullerene) separata da uno spaziatore (π) da un'altra zona della molecola che può fungere da donatore (D), spesso un'ammina. Queste molecole vengono convenzionalmente indicate come D- π -A (Figura 9).

L'assorbimento della luce porta ad uno stato eccitato in cui è presente una separazione di carica che permette di rendere facile il passaggio di un elettrone alla banda di conduzione del biossido di titanio, il materiale usato come semiconduttore (Figura 10). Il grande vantaggio dell'uso di queste celle solari è che, mentre le celle al silicio sono rigide, queste ultime possono essere stampate con una specie di stampante a getto d'inchiostro che deposita su un qualunque supporto i vari strati della cella. Questo rende possibile avere celle solari trasparenti che fanno diventare celle fotovoltaiche le vetrature dei palazzi, oppure avere celle fotovoltaiche su superfici curve (Figura 11).

Ultimamente ottimi risultati sono stati ottenuti utilizzando come semiconduttore perovskiti, materiali costituiti da metilammonio e alogenuri di piombo o stagno, che hanno dimostrato di produrre conversioni della luce in corrente con buone rese [8].

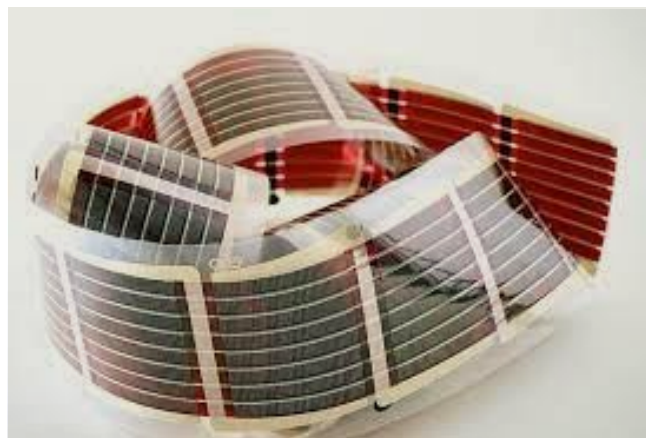
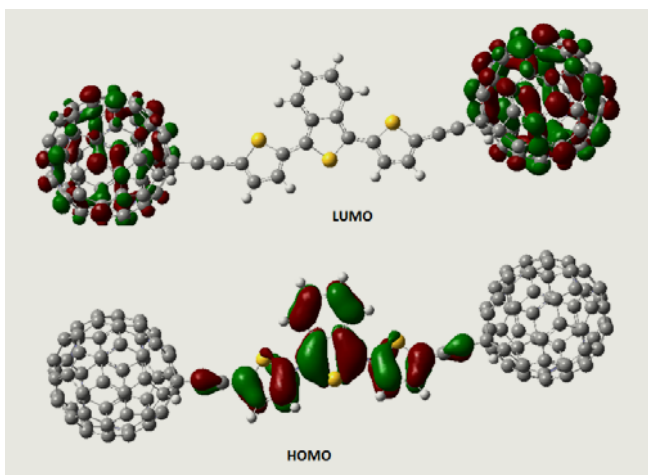
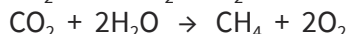
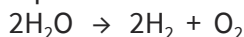


Fig. 11 Celle fotovoltaiche stampabili e flessibili

I materiali semiconduttori (per esempio, il diossido di titanio) possono essi stessi essere utilizzati come catalizzatori fotochimici per produrre specie altamente ossidanti. Il passaggio dell'energia di eccitazione dal diossido di titanio all'ossigeno porta alla formazione da un lato di una specie molto reattiva dell'ossigeno stesso, l'ossigeno singoletto, dall'altro all'anione superossido (O_2^-). Queste specie dell'ossigeno sono molto reattive; la loro formazione può, infatti, essere utilizzata, ad esempio, per purificare l'aria dalla presenza di inquinanti. Il diossido di titanio allo stato eccitato reagisce anche con l'acqua formando i radicali $HO^\bullet$, specie fortemente ossidanti che possono essere utili per purificare acqua inquinata.

Un altro settore in cui la fotochimica svolge un ruolo essenziale è in quei processi che cercano di simulare la fotosintesi clororofilliana. Nella fotosintesi la CO_2 dell'atmosfera viene convertita in materiale organico attraverso un processo altamente efficiente, ma anche molto complesso. Quello che si cerca di fare in questo contesto è di utilizzare la fotochimica per indurre la scissione elettrolitica dell'acqua in modo da produrre idrogeno, combustibile che in questo modo potrebbe essere reso disponibile per l'uso preparandolo in apposite celle. D'altra parte, la stessa procedura può essere usata per convertire l'anidride carbonica in metano. I processi che avvengono possono essere rappresentati dalle due equazioni:



Perché il sistema funzioni si devono verificare le seguenti condizioni (Figura 12):

- assorbimento della luce da parte di un sistema antenna che porti alla formazione di uno stato eccitato con un'energia adatta;
- electron transfer dello stato eccitato con formazione di specie cariche positivamente e negativamente;

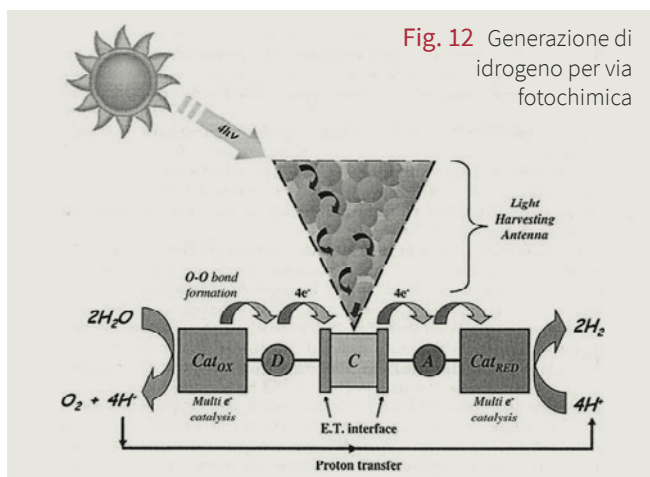


Fig. 12 Generazione di idrogeno per via fotochimica

- induzione dei processi di ossidazione e riduzione nello spazio mediante processi successivi di trasferimento di elettrone o di protone;
- ossidazione catalitica dell'acqua o riduzione catalizzata della CO_2 con formazione dei prodotti.

Come sistemi antenna, in grado di intercettare con relativa efficienza l'energia del Sole sono stati utilizzati talvolta anche molecole molto complesse come quella rappresentata in figura 13 che è costituita da una serie concatenata di complessi del Rutenio.

A titolo di esempio vediamo l'apparato schematizzato nella figura 14. Anche qui abbiamo un complesso di Rutenio legato sulla superficie di biossido di titanio. Il complesso di rutenio si eccita e trasferisce un elettrone al biossido di titanio. La buca nell'HOMO del complesso di Rutenio viene riempita dal passaggio di un elettrone da IrO_2 , che si ossida. In questo modo l'Iridio viene attivato e può fungere da catalizzatore del processo di ossidazione dell'acqua che

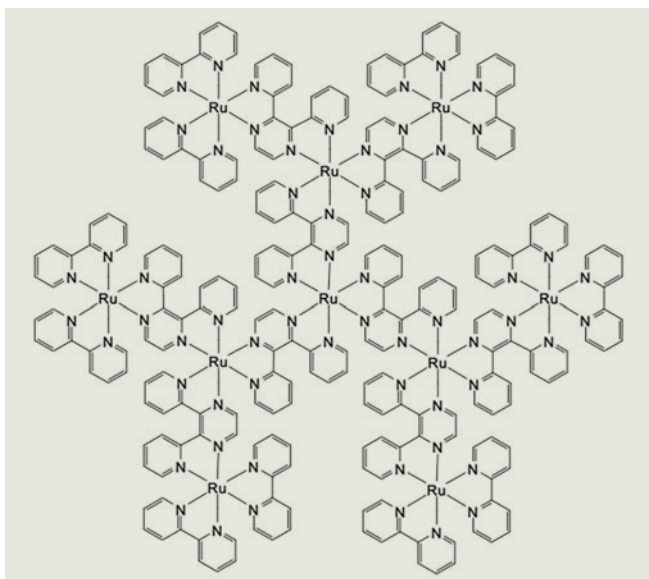


Fig. 13 Un complesso utilizzato come "antenna"

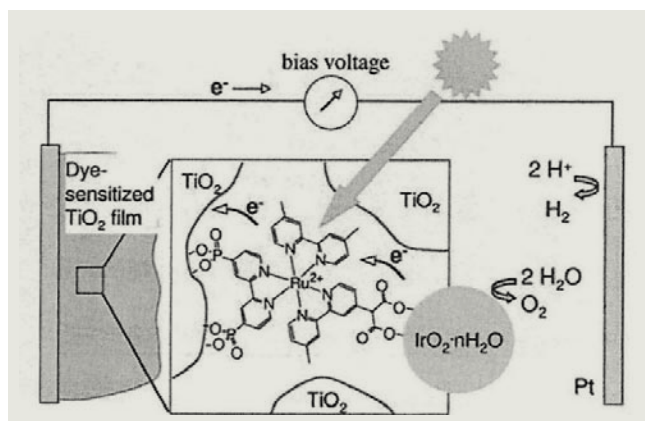


Fig. 14 Schema di cella in grado di generare idrogeno dall'acqua per via fotochimica

genera ioni H^+ che sull'anodo si trasforma in idrogeno molecolare.

Materiali fotocromici

Un'altra importante applicazione della fotochimica è quella relativa all'uso di materiali fotocromici. Molti di voi avranno fatto uso di occhiali con lenti fotocromatiche. Questa è una delle applicazioni più significative di un tale tipo di materiali. Di cosa si tratta? I materiali fotocromici sono sostanze che colpite dalla luce (generalmente nella regione dell'ultravioletto) cambiano la loro struttura diventando colorate. Queste sostanze poi ritornano allo stato iniziale privo di colore per irradiazione ad una lunghezza d'onda diversa o per azione del calore. Per questa proprietà i materiali fotocromici possono essere utilizzati anche come interruttori ottici o per l'immagazzinamento di informazione (incolore-colorato può essere letto come 0 e 1 in un qualsiasi codice binario). Nella figura 15 è riportato il caso dei ditieniletene. Questi composti non solo colorati, tuttavia, se vengono irradiati con luce ultravioletta, subiscono una reazione di cicloaddizione intramolecolare che porta alla formazione di prodotti colorati. Questi ultimi, se trattati con una luce nel campo del visibile, ritornano allo stato iniziale incolore [9].

Fotochimica e medicina

La fotochimica ha anche applicazioni ed implicazioni in campo medico. Tutti in estate o quando si va in montagna sulla neve devono proteggere la loro pelle

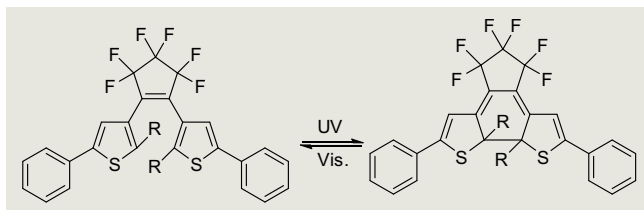


Fig. 15 Un ditieniletene fotocromico

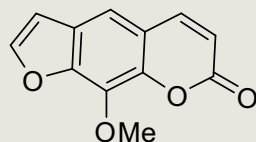


Fig. 16 8-Metossipsoralene, un composto utilizzato nella fototerapia

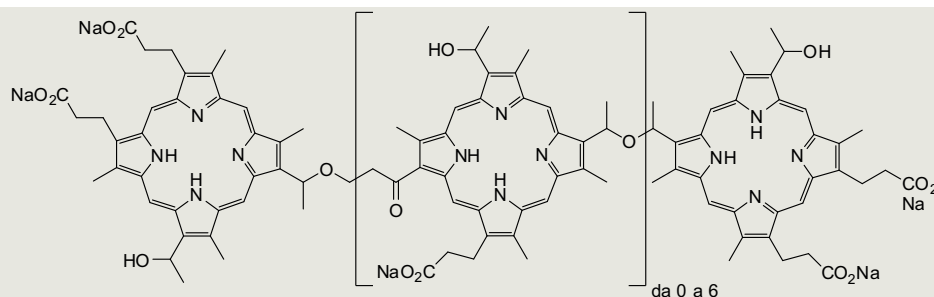


Fig. 17 Un derivato porfirinico utilizzato in terapia fotodinamica

dal Sole per evitare la formazione di ustioni. Ma questo richiede che siano studiati composti in grado di assorbire la luce a quelle lunghezze d'onde in grado di sensibilizzare l'epidermide e di studiare, dall'altro lato la capacità del nostro organismo di tollerare la presenza di quelle sostanze sulla nostra pelle. La luce interagisce con i coloranti e li può modificare. I prodotti di tale reazione possono essere tossici. Questa evidenza è stata realizzata sui coloranti usati nei tatuaggi. Generalmente le sostanze usate nei tatuaggi sono reclassificate come naturali ed innocui. A parte il dubbio che queste affermazioni non siano vere, rimane il fatto che è stato visto che i molti coloranti utilizzati nei tatuaggi, se irradiati, subiscono modificazioni tali da renderli cancerogeni [10]. Al momento non esistono ancora evidenze cliniche sulla formazione di tumori in seguito all'alterazione di colori derivanti dai tatuaggi, ma il pericolo è reale e non va sottovalutato. Alcune sostanze che sono in grado di legarsi mediante una cicloadizione [2+2] alle basi pirimidiniche del DNA, come gli psoraleni, vengono usate in un trattamento medico chiamato fototerapia (Figura 16).

In questo trattamento, il sangue del paziente viene separato in circolazione extracorporea nei suoi componenti e i globuli bianchi vengono trattati in presenza di luce ultravioletta con degli psoraleni. Questi composti provocano modificazioni sui linfociti T e, quando il sangue viene reinfuso nel corpo del paziente, si crea una risposta immunitaria molto forte. Questo trattamento viene utilizzato come coadiuvante in alcuni tumori e nel trattamento, per esempio, della vitiligine. Tumori solidi, raggiungibili con una fibra ottica, possono essere trattati con la luce in presenza di sostanze come alcune porfirine (Figura 17), in grado di generare in presenza di ossigeno, una specie particolarmente attiva dell'ossigeno, l'ossigeno singoletto, che è tossico per le cellule tumorali [11]. Questa tecnica prende il nome di terapia fotodinamica.

Conclusioni

Ho concluso lo spazio a disposizione e mi rendo conto di aver saltato molte cose, anche importanti, come tutti gli aspetti legati alla fotochimica supra-

molare, o le possibili applicazioni della fotochimica applicata alla difesa del patrimonio culturale. Non c'è lo spazio per affrontare tutto in modo degno. Spero solo di aver dato una pallida impressione di quello che ha rappresentato e che rappresenta ora la fotochimica nel mondo della ricerca e della tecnologia che ci circonda e che sempre più pervaderà le nostre esistenze.

Riferimenti

- [1] Kahler, *Arkiv Pharm.*, 1830, **34**, 318-319.
- [2] a) F. Sestini, *Rep. Ital. Chim. Farm.* 1865, Firenze; b) F. Sestini, *Gazz. Chim. Ital.* 1876, **6**, 357-369.
- [3] S. Cannizzaro, G. Fabris, *R. Accademia dei Lincei, Rendiconti, Serie II, Parte A*, 1886, 448-453.
- [4] a) A. Natarajan, C. K. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9846-9848; b) P. Commins, A. Natarajan, C. -K. Tsai, S. I. Khan, N. K. Nath, P. Naumov, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 1983-1990.
- [5] a) E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 501-502; b) E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1666-1678.
- [6] a) O. L. Chapman, L. F. Englert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3028-3029; b) M. H. Fisch, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3029-3030.
- [7] M. D'Auria, S. Stoia, *The Paternò-Büchi reaction*, Cambridge Scholars Publishing, Newcastle upon Tyne, UK, 2019.
- [8] S. Caramori, F. Ronconi, R. Argazzi, S. Carli, R. Boaretto, E. Busatto, C. A. Bignozzi, In *Applied photochemistry*, G. Bergamini, S. Silvi, Eds. Springer, Switzerland, 2016, pp. 67-109.
- [9] M. D'Auria, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2011, **104**, 127-390.
- [10] M. Foerster, I. Schreiber, A. Luch, J. Schütz, *Cancer Epidemiology*, 2020, **65**, 101655.
- [11] P. P. Lecci, A. Corsi, P. Cappugi, S. Bacci, *La terapia fotodinamica nel trattamento delle lesioni cutanee croniche*, Arance, Roma 2013.

Vincenzo Villani

Laboratorio di Chimica delle Macromolecole, Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata

✉ vincenzo.villani@unibas.it

Storia e attualità dei primi polimeri artificiali

Durante l'800 dello scorso millennio furono realizzati i primi materiali polimerici (le *protoplastiche*), spesso da sperimentatori che non erano dei chimici, ma degli inventori alla ricerca di soluzioni tecnologiche per le esigenze della nascente industria moderna. Questi inventori procedevano in modo del tutto empirico, effettuando un gran numero di esperimenti senza un quadro concettuale di riferimento. Tuttavia, seguendo la logica del *trial-and-error*, ovvero per tentativi e verifica dei risultati, ottennero dei prodotti interessanti, oggetto di numerosi brevetti. Le protoplastiche sono dei *polimeri artificiali*, ovvero ottenuti a partire da un *polimero naturale* modificato mediante reazioni e trattamenti chimici. Il primo polimero artificiale fu la *gomma vulcanizzata* brevettata da Charles Goodyear (1800 – 1860). La gomma naturale (NR, *Natural Rubber*) si ottiene dall'*Hevea Brasiliensis* (l'albero della gomma) sotto forma di un lattice ricco di *cis-1,4-poliisoprene* (Figura 1).

Nel 1839 Goodyear (insieme a Nathaniel Hayward) brevettò la reazione di *vulcanizzazione*, in cui la

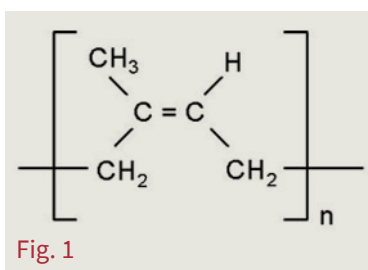


Fig. 1

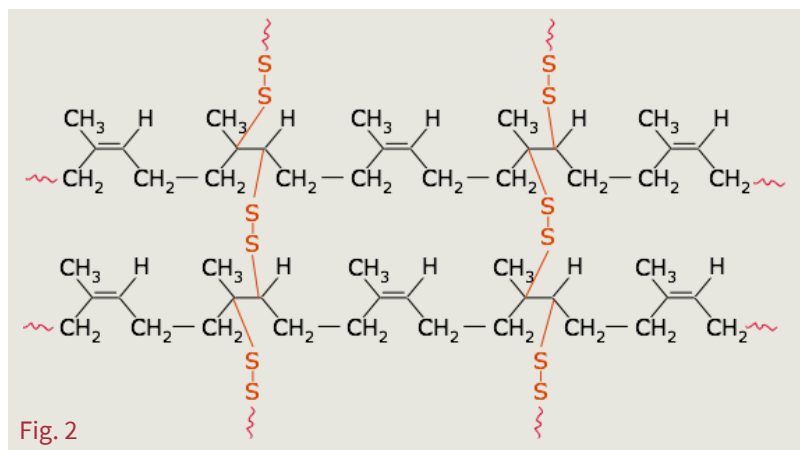
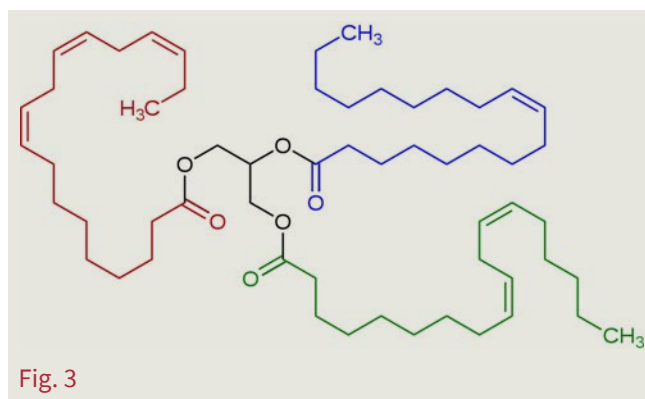


Fig. 2

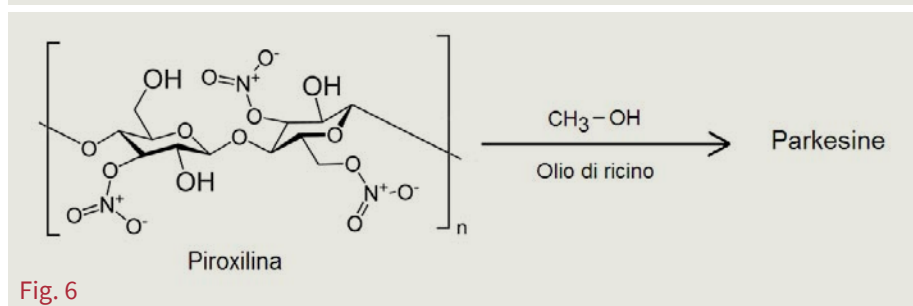
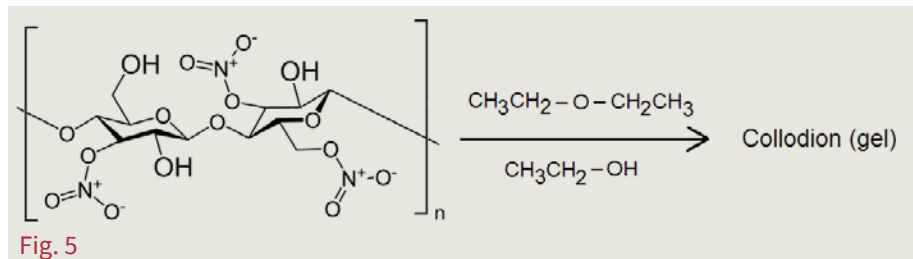
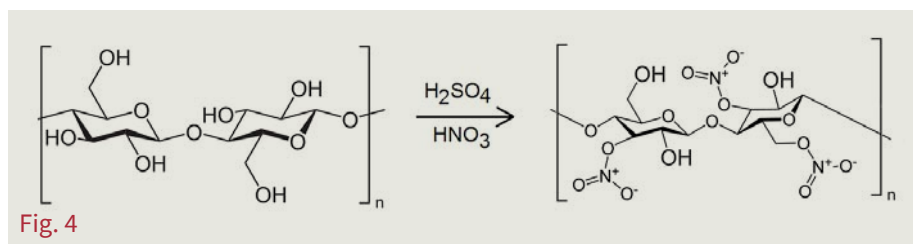


gomma naturale trattata con zolfo (0.5% – 3% in peso), biacca (carbonato basico di piombo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a circa 170°C , è trasformata in un materiale elastico e tenace, resistente all'invecchiamento. Si tratta di una reazione di reticolazione in cui le catene polimeriche sono unite da forti legami disolfuro detti *cross-link*, ottenendo un elastomero o gomma (Figura 2).

Nel 1851 fu inventata l'*ebanite*, la *gomma dura* (*hard rubber*), il primo termoindurente artificiale, ottenuto da Nelson Goodyear, figlio di Charles, e Thomas Hancock (1786 – 1865), vulcanizzando la gomma naturale con un eccesso di zolfo (25% – 30% in peso) e olio di lino: essendo questo a base del trigliceride dell'acido linoleico di- e tri-insaturo, co-polimerizza con l'isoprene. In questo modo, si forma un polimero reticolato ad un grado di reticolazione molto maggiore di quello dell'elastomero (Figura 3).

L'*ebanite* è un materiale duro ma fragile che va tenacizzato (resistenza alla frattura), ad esempio con ossido di zinco, ZnO . Tutt'oggi, le palle di bowling sono realizzate in ebanite.

Lo sviluppo delle protoplastiche continua con la *Parkesine*, *Xylonite*, *Galalite*, *Seta artificiale*, *Viscosa*, *Cellophane*, ... e si



conclude nel 1907 con la polimerizzazione della *Bakelite* a partire dai monomeri fenolo e formaldeide ad opera di Leo Baekeland (1863 – 1944). Il chimico Baekeland utilizza metodi e concetti rigorosi, sebbene all'oscuro della natura macromolecolare del prodotto stabilita solo negli anni '30 del secolo scorso, realizzando il primo polimero di sintesi totale.

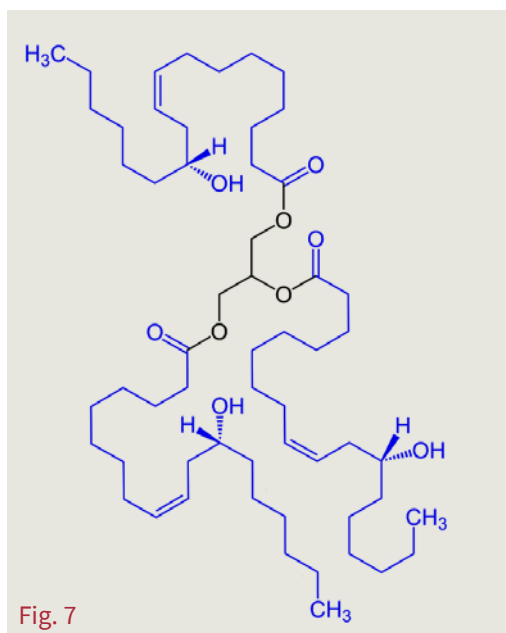
L'idea di trasformare un polimero naturale in un materiale dalle proprietà chimico-fisiche nuove è un approccio attuale nella visione della *Green Chemistry* e della *Circular Economy*, in cui materiali naturali, da fonti rinnovabili, bio-massa di scarto o scoria inquinante, diventano materia prima di un prodotto innovativo e riciclabile, una possibile alternativa ai tradizionali polimeri di sintesi da monomeri dell'industria petrolchimica. Ad esempio, la bioplastica biodegradabile *Mater-bi*, a base di amido di mais ottenuta da Catia Bastioli alla Novamont nel 1990, ha sostituito in molte applicazioni usa-e-getta il polietilene e il polistirene, e rappresenta un esempio moderno di materiale po-

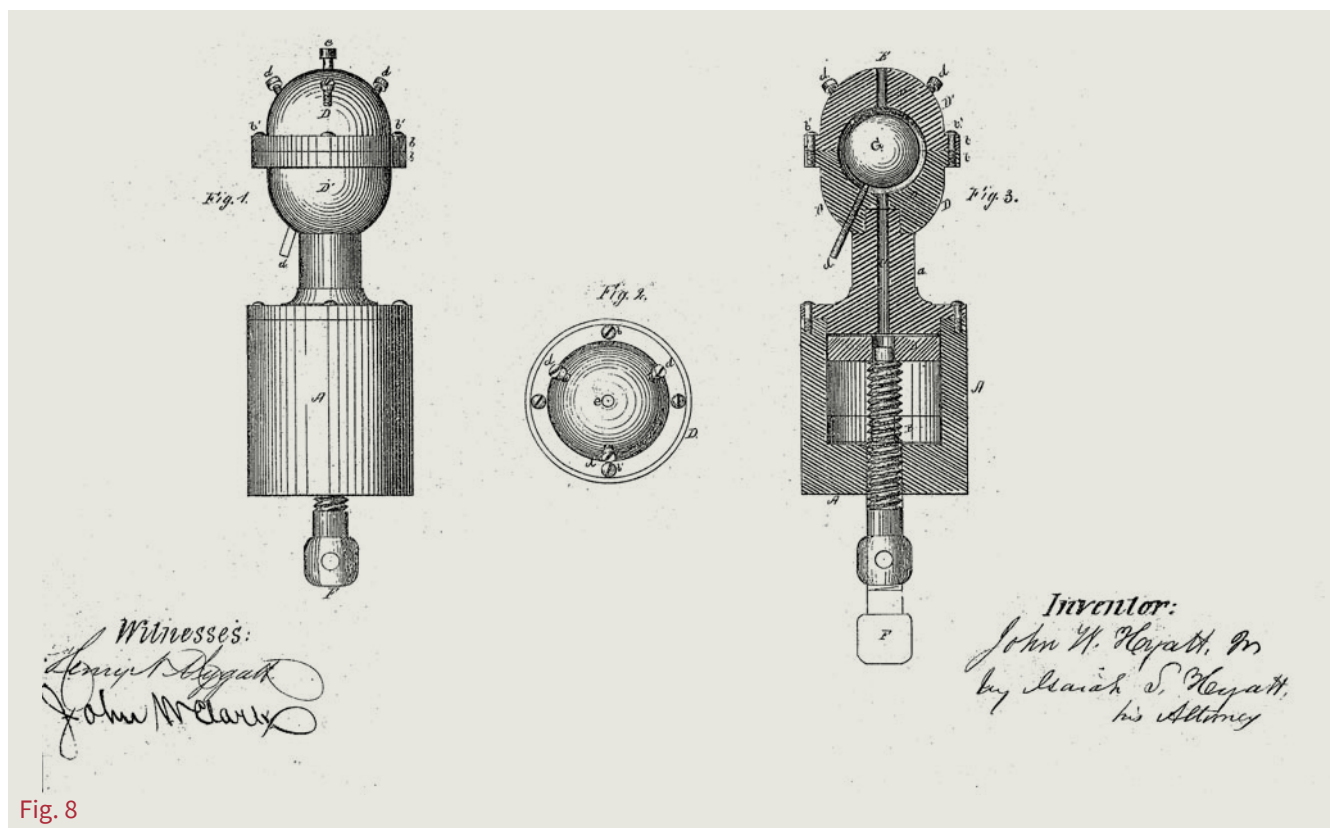
sione (Figura 4).

L'inventore francese Louis Ménard (1822 – 1901) scoprì nel 1846 il *Collodio* (*Collodion*) sciogliendo la piroxilina in etere dietilico ed etanolo come diluente, fino a ottenere un gel trasparente (Figura 5).

Grazie al collodio fu sviluppata la tecnica fotografica su lastra di vetro, disciogliendo in esso ioduro d'argento, AgI, la cui reazione di riduzione ad argento metallico, Ag⁰, indotta dalla luce (riduzione fotochimica) è alla base della nascita della fotografia.

Il metallurgista inglese Alexander Parkes (1813 – 1890) a Birmingham (Inghilterra) nel 1856 inventa la *Parkesine*, ritenuto il primo termoplastico artificiale (formato da catene polimeriche lineari o ramificate non reticolate). Parkes, che già nel 1846 aveva inventato la vulcanizzazione a freddo della gomma naturale e la galvanotecnica, che permette il ricoprimento delle superfici con uno strato metallico, trovò il modo di rendere fluida la piroxilina miscelandola con etanolo e olio di ricino che agisce da plasticizzante (Figura 6).

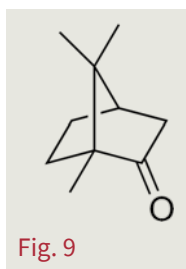




Gli oggetti più vari (vasi, penne, pettini, ...) in *parkesine* tal quale o anodizzata, furono mostrati all'Esposizione Internazionale di Londra del 1862 con enorme successo.

L'olio di ricino (*castor oil*), ottenuto dai semi del *ricinus communis*, è a base del trigliceride dell'acido ricinoleico (*tri-ricinoleina*) a catena monoinsatura, e idrossilata in posizione 12. La presenza del gruppo idrossilico rende il trigliceride più polare degli altri grassi e adatto a dare derivati chimici (Figura 7). L'olio di ricino ha ampie applicazioni con una produzione annua di 360.000 tonnellate.

Nel 1869 John Hyatt (1837 – 1920), brevettò in America la *Celluloide* (*Celluloid*) modificando la lavorazione (*processing*) della *Parkesine*. Per poter estrudere la celluloide, nel 1872 brevettò la prima



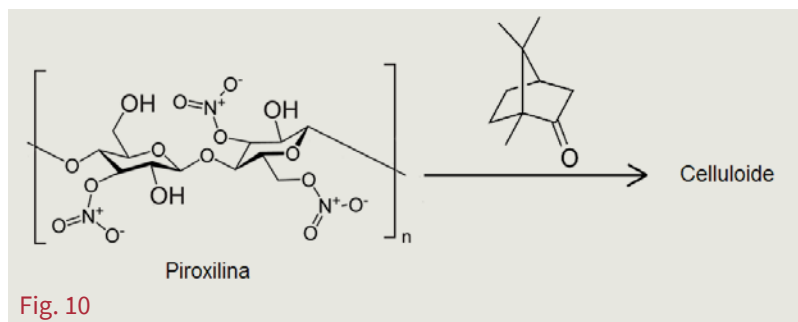
macchina per lo stampaggio a iniezione (*injection molding*) delle materie plastiche: in pratica, si tratta di un cilindro riscaldato in cui il materiale viene fuso e forzato, mediante la pressione di un pistone, a riempire lo stampo (Figura 8). In questo modo, rese possibile la realizzazione in serie di manufatti dalla forma molto complessa.

Per plasticizzare la piroxilina, Hyatt sostituì l'olio di ricino con la *Canfora*, una sostanza naturale cerosa dal forte odore aromatico ottenuta dal *Laurus camphora*, un grande albero sempreverde originario dell'Asia orientale (Figura 9).

Riscaldando in modo blando, la miscela può essere modellata in una forma qualsiasi mediante lo stampaggio a iniezione. Raffreddando, il manufatto si indurisce in modo stabile e viene staccato facilmente dallo stampo (Figura 10).

Come avvenuto nel caso della *parkesine*, anche svariati oggetti in *Celluloide* (contenitori, palle da biliardo, giocattoli, ...) furono esibiti all'Esposizione Internazionale di Londra del 1862 riscuotendo un enorme interesse.

Nel 1869 in Inghilterra Daniel Spill (1832 – 1887) ottiene con successo, utilizzando la canfora, la *Parkesine* denominandola *Xylonite*. In questo modo Spill e Hyatt entrarono in un lungo contenzioso brevettuale. Infine, fu stabilito che la priorità



della scoperta spettasse a Parker che nei suoi esperimenti aveva già utilizzato la canfora come plasticizzante, sebbene alla fine avesse optato per l'olio di ricino; quindi, il mercato della *Celluloide* e della *Xylonite* diventò libero ed il marchio *Xylonite* è sopravvissuto fino al 1970. Nel 1887 l'inventore e imprenditore americano Hannibal Goodwin (1822 – 1900) realizza una pellicola di celluloidi (*film base*) ideale per la nascente cinematografia. La piroxilina è sciolta in nitrobenzene (Ph-NO_2), diluita con una soluzione acquosa di alcol etilico, quindi versata su una lastra di vetro. L'evaporazione in sequenza dell'alcol, acqua e nitrobenzene, lascia una pellicola di celluloidi flessibile e trasparente.

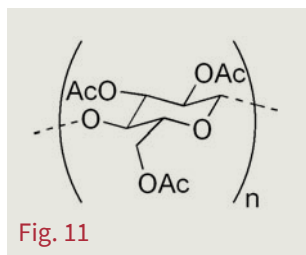


Fig. 11

In seguito, il CTA è stato sostituito da pellicole a base di *Polietilentereftalato* (PET), stabili dal punto di vista meccanico, termico e chimico (Figura 12). Si tratta del *Mylar*, sviluppato alla Dupont nel 1957, una pellicola di PET orientata in modo bi-assiale (BoPET, *Biaxially-Oriented Polyethylene Terephthalate*) mediante la tecnologia dello *stiro biassiale*, come deformare un rettangolo lungo la diagonale. Oggi, la celluloidi ha un mercato di nicchia, oggetti eleganti come le penne stilografiche o le palline da ping pong. Tuttavia, le sue proprietà di lavorabilità e resistenza sono proverbiali, celebre è la dimostrazione della Parker per l'infrangibilità delle sue stilografiche: la penna viene lanciata giù dall'Empire State Building e raccolta intatta al suolo.

La *Galalite* (*Galalith*) fu inventata nel 1893 dal chimico francese Auguste Trillat e successivamente sviluppata nel 1897 dal chimico tedesco Adolph Spitteler (1846

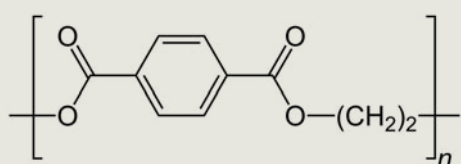


Fig. 12

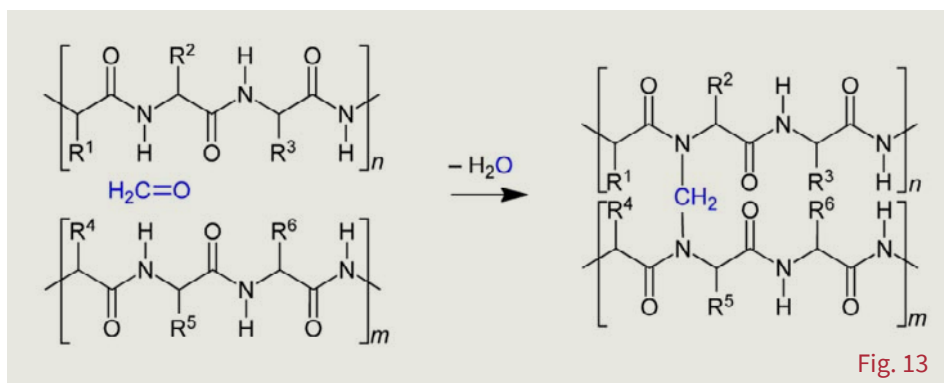


Fig. 13

– 1940), facendo reagire la caseina (il complesso di proteine del latte) in un bagno di formaldeide. Si ottiene un termoindurente fittamente reticolato da ponti $-\text{CH}_2-$, insolubile, simile al corno, poroso (e quindi facilmente verniciabile) che ha rivoluzionato l'industria della moda (articoli di gioielleria, bottoni, penne, manici d'ombrello, tasti del pianoforte, ...) ancora oggi largamente utilizzato (Figura 13).

Tutt'oggi, molto fiorente è il mercato del *Triacetato di cellulosa*, basti pensare che praticamente tutte le montature per occhiali non metalliche sono in questo materiale, apprezzato per la sua resistenza, tenacità, inerzia chimica, lavorabilità, lucentezza e per il fatto di poter avere colorazioni e disegni vari. Leader mondiale in questo settore è un'industria italiana la *Mazzucchelli 1849*, che nel corso dei decenni ha realizzato un campionario immenso di 25.000 blocchi di acetato, dal *pattern* e colori quanto mai diversi.

Sempre a partire dalla cellulosa, utilizzando fibra di cotone o pasta di legno, fu sviluppata la *Seta artificiale*, detta *Viscosa* o *Rayon*. Fu brevettata nel 1884 dal chimico francese Hilaire de Chardonnet (1839 – 1924) e presentata all'Esposizione Internazionale di Parigi del 1889 (in cui fu inaugurata la Tour Eiffel). La *Seta Chardonnet* (Rayon) è ottenuta filando ad alta pressione una soluzione di collodio a base di alcol etilico ed etere, ottenendo un filato lucente e resistente, tuttavia pericolosamente infiammabile. Allora, sottoponendo il filamento ad un trattamento di denitrificazione si ottiene una fibra a basso contenuto di azoto più sicura. Quindi, i filamenti usciti dalla filiera sono riuniti a fascio per formare un unico filo continuo.

Il metodo industriale per la produzione della viscosa fu brevettato nel 1902 dai chimici Cross, Bevan e Beadle. L'imprenditore inglese Samuel Courtauld ne avviò la produzione nel 1906.

La cellulosa proveniente da polpa di legno o cascami di cotone è sciolta in idrossido di sodio (NaOH) e solfuro di carbonio (CS_2) ottenendo lo *Xantogenato di cellulosa* (Figura 14).

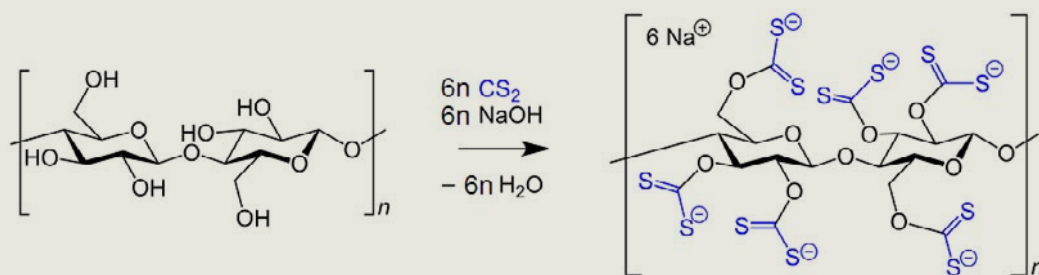


Fig. 14

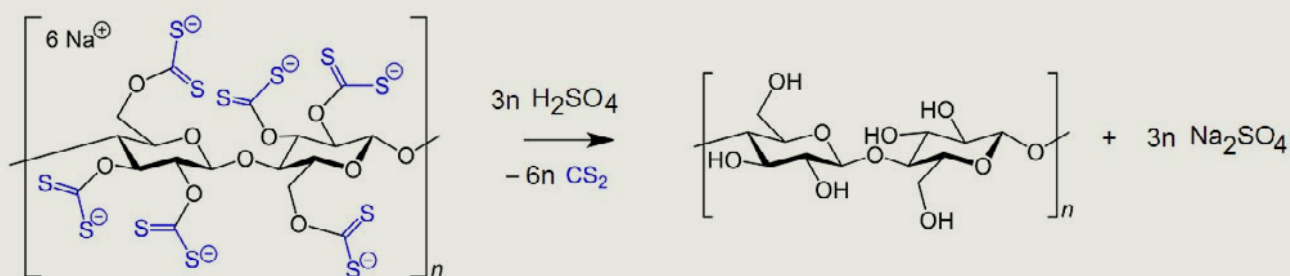


Fig. 15

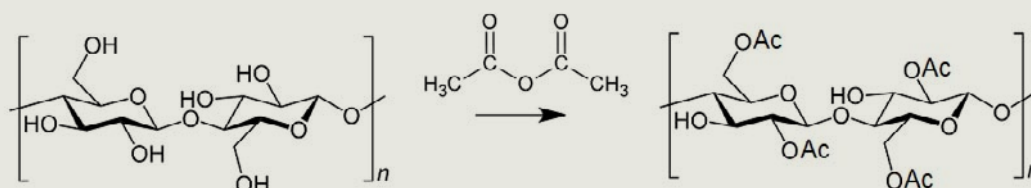


Fig. 16

Quindi, la fibra di viscosa è prodotta trattando la soluzione di xantogenato con acido solforico. I gruppi laterali sono idrolizzati e la cellulosa e il solfuro di carbonio rigenerati (Figura 15).

La *filatura* (*spinning*) della fibra di viscosa è effettuata mediante il processo di *filatura a umido* (*wet-spinning*): i filamenti, dopo l'estrusione attraverso i fori della *filiera* (*spinneret*), passano nel bagno d'acqua di coagulazione. Quindi, le fibre sono orientate e irrigidite attraverso la procedura termo-meccanica del *drawing*. La fibra continua di viscosa dalla lucentezza serica rappresenta oggi il 10% di tutte le fibre artificiali prodotte.

Nel 1908 l'ingegnere svizzero Jacques Brandenberger (1872 – 1954) inventò il *Cellophane*: forzando la soluzione di xantogenato di cellulosa attraverso una sottile fenditura in un bagno acido si ottiene un film, ideale per l'imballaggio (*packaging*) e biodegradabile.

Trattando la cellulosa con anidride acetica si ottiene il *Diacetato di cellulosa*, ideale da filare in modo analogo alla viscosa (Figura 16).

Si tratta di una fibra tessile largamente diffusa e di un materiale biodegradabile utilizzato altresì nei filtri delle sigarette.

Bibliografia essenziale

- [1] N. Grizzuti, *Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria*, Edizioni Nuova Cultura, 2012.
- [2] V. Villani, *Lezioni di Scienza dei Materiali Polimerici*, Aracne Editrice, 2020.
- [3] V. Villani, *Lezioni di Chimica e Tecnologia dei Polimeri*, Aracne Editrice, 2021.
- [4] E. Polo, *C'era una volta un polimero*, Apogeo Education, 2013.
- [5] J. Burrenson, P. Le Couteur, *I bottoni di Napoleone* (traduzione di Libero Sosio), Longanesi, 2021.

Leonardo Anatrini

Dottorato in Storia della Scienza, Università di Firenze

✉ leo.anatrini@gmail.com

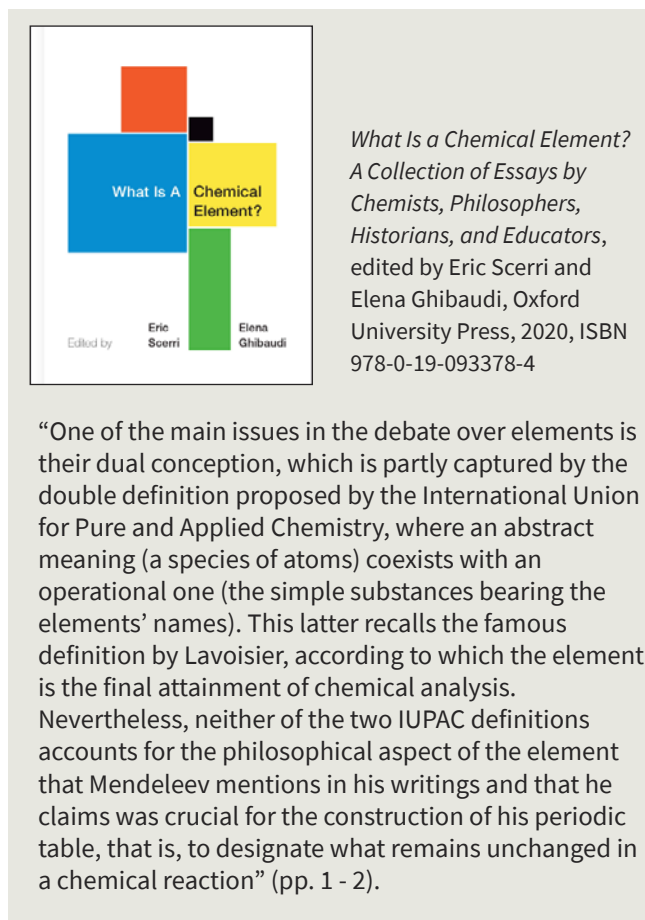
Comments to *What Is a Chemical Element?*

A Collection of Essays by Chemists, Philosophers, Historians, and Educators, edited by Eric Scerri and Elena Ghibaudi

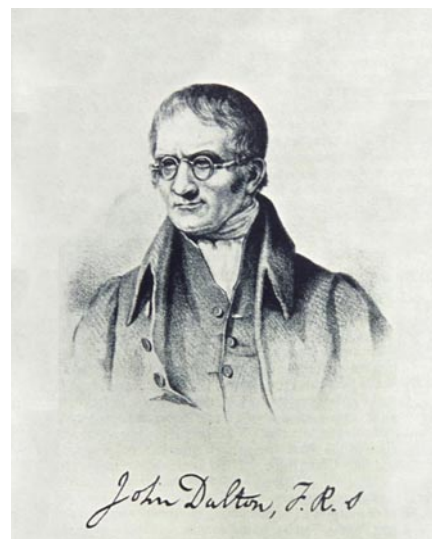
As suggested by the subtitle, the authors of this collection of 14 essays dedicated to historical, philosophical, logical and epistemic issues related to the current, dual concept of chemical element as expressed by the 1997 IUPAC definition, are professionals in the fields of scientific research, higher education, history and philosophy of science and ideas. Thus, the 18 authors tackle the main scientific and philosophical questions concerning what an element is, how it has been defined through history and how such issues are relevant both for scientific and educational purposes.

The book opens with the chapter by Eric Scerri (pp. 5 - 31), among the most experienced and authoritative scholars in the relatively recent field of philosophy of chemistry. He presents the state of the art concerning philosophical and epistemological perspectives and conundrums on the definition of chemical element. With the exception of the four (mainly) historical essays, only one of the remaining ten provides for the possibility of interpreting the IUPAC definition of chemical element from a perspective of complementarity between its parts, while the other essays underline its approximation, logical contradictions, epistemological vagueness and inconsistency in the educational field.

As for the historical section, particularly worthy of mention are the contributions of Bernadette Bensaude-Vincent and Marina P. Banchetti-Robino. While the one (pp. 32 - 52) contests the still widespread, positivistic idea that with his conceptualization of *substance simple* Antoine Lavoisier introduced the modern notion of chemical element (a milestone that will only be reached about eighty years later thanks to Dmitrij Mendeleev), the other (pp. 87 - 108) summarizes the scientific and philosophical path that, from Lavoisier to John Dalton, lead from chemical 'simplicity' to the conceptual overlap of 'atomicity' and 'elementarity'. Nathan M. Brooks fo-



cuses instead (pp. 53 - 68) on the conceptual evolution of the chemical element in the work of Mendeleev, with remarkable insights concerning the Russian chemist's interest, prior to the creation of the periodic table in 1869, in the potential elementarity of subatomic particles (distantly echoing the 1815 William Prout's hypothesis of hydrogen integral multiples). On the philosophical side of the proposed quest, most of the authors take into consideration, as a starting point for the discussion on the IUPAC terminology validity, its main source, namely the twofold notion of chemical element offered by Friedrich



Paneth. In an influential contribution dating back to 1931 unequivocally entitled *Über die erkenntnistheoretische Stellung des chemischen Elementbegriffs* ('On the Epistemological Status of the Concept of Chemical Element'), he in fact defined elements according to both their abstract meaning (*Grundstoff*, 'basic substance') and operational value (*einfacher Stoff*, 'elementary/simple substance'). Some authors, like Joseph Earley and Joachim Schummer (pp. 109 - 123, 167 - 187), point out how the IUPAC definition does not represent a necessary approximation but rather a sign of surrender. While the former rejects the idea of elements as indecomposable constituents of substances, the latter emphasises how the tension towards limitlessness characterising scientific endeavour is incompatible with an operational definition of a chemical element that prefigures the impassable nature of a practical boundary.

Other essays, enforcing broad multidisciplinary approaches, face the problem of chemical elements as pertinent to the history of ideas, epistemology, ontology and formal logic. For example, Farzad Mahootian (the only author suggesting the potential complementarity of the dual concept of element), resort to critical assessments and categorizations proper of Immanuel Kant and Ernst Cassirer's philosophical thought as tools to discuss substantiality and functionality of the chemical element as terms of a dialectic encounter (pp. 143 - 166). Jean-Pierre Llored, on his part (pp. 188 - 203), implements elements of mereology - the logico-philosophical discipline studying parts to whole relations - proper of Stanisław Leśniewski's logico-mathematical speculation. Thus, Llored treats the relationship between the abstract and the operational value of the chemical element's definition in a perspective of relational functionality. Finally, the chapter

by Guillermo Restrepo (pp. 225 - 240) focuses on ontology, bringing forth a redefinition of chemical element through a (quite tangled up yet convincing) analysis based on formal logic and mathematical chemistry. The volume concludes with

the chapter by Elena Ghibaudi, Alberto Regis and Ezio Roletto (pp. 257 - 279) in which the educational value of the IUPAC terminology is discussed and strongly criticised. Emphasis is put especially on problems inherent to the epistemic gap between a notion of chemical element which, according to the authors, is better to be intended as a pure immateriality, and a strictly material concept of chemical substance.

Unfortunately, only the last essay is dedicated to themes relevant to the debate on the relationship between philosophy and scientific education. Moreover, it is surprising that, among the rich and varied epistemic discussions of which the book is punctuated, no reference is to be found regarding the epistemology of science elaborated by Paul K. Feyerabend, which had and continues to have such a wide influence in the debate on the value of science - intended as a human enterprise aimed at obtaining quantifiable knowledge - and its educational significance.

Like any valuable philosophical work dedicated to foundational problems, *What Is a Chemical Element?* does not presume to provide any univocal interpretation or definitive solution, while thoroughly and expertly exploring its central question in all its breadth. Therefore, despite its undeniable complexity, this collection of contributions represents a profitable discussion and learning opportunity for both students and scholars of historical and philosophical subjects. ■

Le testimonianze di alcuni colleghi

Giovanni Villani

Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici del CNR (UOS – Pisa)

✉ giovanni.villani@cnr.it

Io ho conosciuto Luigi tanti anni fa (circa 40). Erano allora gli inizi degli anni 80 del secolo scorso ed io, allora studente a Napoli, stavo facendo la tesi di laurea presso la Cattedra di Chimica Teorica con il Prof. Giuseppe Del Re. Ricordo chiaramente che Luigi ed altri “dotti professori” venivano di tanto in tanto per mettere a punto quello che poi sarebbe diventato il Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica. A me era “consentita” la presenza a queste riunioni perché, già allora, mi “dilettavo” con questi argomenti culturali della Chimica.

Alla fine del secolo scorso, Luigi fu tra i primi a capire l'importanza di Internet e aveva creato un sito (Minerva) che era un punto di riferimento per tutti quelli che volevano interessarsi degli aspetti culturali della chimica. Quando nel 2001 pubblicai il mio primo libro su questi argomenti, fu Luigi che sul suo sito ne diede l'annuncio, lo analizzò nei dettagli, ci “lavorò” sopra. Io ho incontrato Luigi tante volte e sempre ho avuto la stessa impressione: una persona colta, nel senso autentico del termine, ma sempre con una profonda curiosità, con una voglia di “tenersi aggiornato”. Ricordo una volta, forse a Roma, eravamo insieme in un Hotel per qualche iniziativa e ci ritrovammo casualmente nella sala della colazione. Iniziammo a discutere dei “massimi sistemi” e io accennai a quanto la chimica teorica fosse per me “indietro” nel descrivere le reazioni chimiche. Quella colazione durò un bel po' di tempo: gli dovetti “spiegare per filo e per segno” perché sostenevo questo e che cosa questo potesse significare.

Qualche anno fa, a Torino dove mi aveva invitato per un seminario, decidemmo Luigi, Elena Ghibaudi ed io di provare a collaborare sugli argomenti filosofici della chimica, partendo però da lavori scientifici. Quando uscì un lavoro su Foundations of Chemistry che parlava di uno dei nostri argomenti preferiti, quello degli orbitali, io coinvolsi loro due nello scrivere un comment su quello che “ci tornava” e quello no di questo lavoro. Fu questa la nostra prima collaborazione pubblicata. Fino allora, infatti, di idee ce ne eravamo scambiate tante, ma senza mai mettere “nero su bianco”. Proseguimmo poi la collaborazione, con un altro

nostro argomento “caldo”: quello della struttura molecolare. Per questo lavoro ci si vide tante volte e ci si scambiò tantissimo materiale. Ne venne fuori una bella e corposa pubblicazione a cui resto, a tutt'oggi, molto “affezionato”. Questo fu l'ultimo lavoro in comune; dopo poco Luigi cominciò a stare male e non ci fu più modo di lavorare insieme.

L'ultima volta che ho visto Luigi di persona è stato alla 23ª edizione del congresso della Società Internazionale per la Filosofia della Chimica, che si è tenuto al Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino dal 15 al 17 luglio 2019. Luigi era con Elena Ghibaudi il “padrone di casa” e lo ricordo sempre indaffarato a far funzionare il tutto, dalle conferenze alla cena di gruppo. Poi la pandemia e la sua condizione di salute non ci hanno consentito più di rivederci. Io preferisco ricordarlo indaffarato in problemi pratici e culturali. ■

Pierre Laszlo

École polytechnique and Université de Liège.

✉ clouds-rest@wanadoo.fr

A Beautiful Mind. We first met at Imperial College and the Science Museum in London, during the summer of 2000: Peter J. T. Morris had convened there a meeting to discuss a then novel theme in the history of twentieth century chemistry, the revolution brought about by spectrometry - see *From classical to modern chemistry: The instrumental revolution*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.

Luigi's stance was attractive to me. He gave me the brotherly feeling of a kindred, unorthodox thinker. Moreover, he was a fellow chemist-historian: we both suffered mild ostracism from professional historians of chemistry, who instinctively pushed aside outsiders. Our ensuing meeting was in Torino, a few years later (2005). Luigi in turn had convened there another meeting of historians of chemistry, attendees were basically the same group as in London. He was a genial host and organized an interminable bus tour to show us Piedmont sights. I own a souvenir of Luigi's from that meeting, I scribbled a note to record this thoughtful saying of his : « a great scientist represents a style of research, is conditioned by the ethos of his community. » (his presentation dealt with the views of British physicists towards chemistry at the turn of the twentieth century). This conference was so nicely organized that, at the first opportunity,

a year or two afterwards, I returned to Torino to enjoy once again Luigi's warm hospitality.

What made him special was the breadth of his interests and the depth of his analyses. Not only was he an expert in the history of chemistry, during the last couple of centuries, he engaged also in philosophy of chemistry. Luigi Cerruti's articles brought much-needed distinction to philosophy of chemistry, an otherwise intellectually feeble sub discipline. His sparkling mind illuminated otherwise obscure corners within chemistry. He also translated laboratory work into memorable formulas such as «chemists are molecular mechanics».

Let me offer an example of his outstanding analytical skill. I quote from an article of his: «it is the task of epistemology to propose a criterion fit to discriminate between the conceptual domains of molecular shape, molecular structure and molecular topology. A dimensional analysis points out the distinctive physical quantities for each notion. (...) Let's focus on the physical dimension length [L]. Throughout this paper we have seen that topological representations do not include bond lengths; hence, from the dimensional viewpoint, they are characterized by L0. Structural representations obtained, for example, by X-ray diffraction are characterized by atomic coordinates, that allow identifying bond lengths [L1]. Eventually, the representation of shape is characterized by either surfaces or volumes, that is [L2] or [L3]». Simplicity itself, Luigi Cerruti had brought to bear a razor-sharp criterion on an otherwise confuse topic.

He likewise clarified the many topics he tackled during his final years at the University of Torino and that he actively pursued afterwards in retirement. His death, aged only 80, deprives us of a splendid intellect. I rank him in the same league as Primo Levi, whom he revered. His cleverness, courage in tackling arduous topics and sheer energy will be sorely missed. ■

Andreas Karachalios

Hessenkolleg Wiesbaden, Germania

✉ karachalios1953@gmail.com

Un ricordo personale. Luigi Cerruti, professore associato di Storia della Chimica all'Università di Torino, è morto il 25 settembre 2021. La sua scomparsa lascia un vuoto incolmabile nella Scienza e nell'animo di tutti.

Il ricordo che ho di lui è ancora vivo in me. Non intendo qui fare una sua biografia, ma mi limiterò a mettere in risalto alcuni suoi aspetti di uomo e scienziato che mi hanno colpito in modo particolare. L'ho incontrato per la prima volta il 10 ottobre 1997 all'Aquila durante il VII Convegno Nazionale di Storia

e Fondamenti della Chimica. Io partecipavo con la comunicazione «Giovanni Battista Bonino e il problema della costituzione dei nuclei aromatici» nella quale si metteva in evidenza che l'impostazione logica e la trattazione teorica dei problemi chimici, di cui Bonino si era occupato negli anni trenta, aveva segnato, tra l'altro, gli inizi in Italia della Chimica Quantistica come disciplina autonoma nell'ambito della moderna chimica teorica.

Cerruti si interessò immediatamente alla mia comunicazione e parlammo a lungo dei suoi contenuti senza considerarne l'aspetto storico politico. Fu in quell'occasione che gli confidai che avevo del materiale d'archivio inedito con il quale si poteva ipotizzare un coinvolgimento di Bonino con il regime fascista. Cerruti mi incoraggiò subito a lavorare in questa direzione e d'indagare a fondo sull'impegno politico di Bonino negli anni 1936-'41.

Spinto dai suoi incoraggiamenti partecipai all'VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, svoltosi ad Arezzo dal 28 al 30 ottobre 1999, con la comunicazione «G. B. Bonino e la scuola bolognese di chimica, 1927-1944» nella quale, tra altro, parlai dei rapporti politici tra Bonino e il regime fascista. Quell'anno cadeva il 100° anniversario dalla morte di Bonino e tra i partecipanti al congresso vi erano alcuni suoi vecchi collaboratori. Oggi debbo confessare che allora durante il mio intervento mi sentii molto teso e agitato per i giudizi che avrebbero potuto dare ai suoi contenuti.

Nella discussione che ne seguì arrivò l'intervento rassicurante di Cerruti che, oltre ad elogiare le mie ricerche sui rapporti politici tra Bonino e il fascismo, le completò con alcune sue osservazioni storiche e metodologiche. Durante la pausa oltre al sostegno morale e scientifico che ricevetti per il mio intervento da parte di colleghe e colleghi quello che ricordo con più piacere è quello di Cerruti.

È molto difficile per me descrivere i sentimenti di sicurezza, di rispetto e incitamento che Cerruti ha sempre cercato di trasmettermi e che hanno guidato le mie successive ricerche su Bonino.

Negli anni successivi quando ormai avevo concluso le mie ricerche sulla nascita della chimica quantistica sia in Italia che in Germania, Cerruti, essendo a conoscenza delle mie recenti pubblicazioni, mi invitò a partecipare all'XI Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, che si tenne a Torino dal 21 al 24 settembre 2005, dove una sessione era dedicata alla storia della chimica. La sessione fu aperta con la mia comunicazione «Tradizione e modernità: fondazione quantomeccanica della chimica organica» ed anche in quell'occasione Cerruti non mancò di esprimermi tutta la sua soddisfazione per

la mia relazione completandola sottolineando alcuni aspetti dei rapporti storici ed epistemologici tra chimica e fisica.

Con Cerruti, che voglio concludere chiamandolo solo Luigi, ci siamo incontrati negli anni successivi e in diverse occasioni sia in Italia che all'estero ed abbiamo sempre avuto un proficuo scambio di opinioni su diversi temi che riguardavano la storia e la filosofia della chimica.

Con questo mio breve intervento voglio elogiare lo scienziato ma anche ricordare con tanto affetto, stima e profonda gratitudine, l'amico che non c'è più. ■

Ferdinando Abbri

Ordinario di Storia della filosofia, DISPOC - Università di Siena

✉ ferdinando.abbri@unisi.it

A Gino, *in memoriam*. Nel febbraio del lontano 1985 si tenne presso l'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Torino il Convegno Nazionale di Storia della chimica che era stato voluto e organizzato da Luigi Cerruti al fine di far "rifiorire la Storia della Chimica in Italia". Il successo di quel Convegno, in termini di partecipazione e di livello scientifico, venne letto come un chiaro segno che il tentativo di rinascita in Italia degli studi storici sulla chimica aveva un qualche fondamento.

A Torino ero stato invitato a tenere una delle conferenze inaugurali poiché l'anno prima avevo pubblicato dal Mulino il mio volume sulla Rivoluzione chimica; come ricercatore di Storia della filosofia dell'Università di Firenze mi ritrovai in un contesto ben diverso rispetto a quelli per me consueti ma potei allacciare molte amicizie, in particolare con Luigi che tutti chiamavano Gino. Diventammo amici pur provenendo da contesti formativi assai diversi: un chimico e un filosofo che discutevano con passione delle vicende storiche della chimica. Prima d'incontrarlo conoscevo i suoi lavori di storia della chimica e in seguito Gino non mancò mai di inviarmi suoi estratti o di discutere anche con me questioni relative all'organizzazione della ricerca di storia della chimica nel nostro Paese.

Nel maggio del 1986 fu fondato a Roma il Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della chimica che rappresentò la struttura di riferimento per i nostri convegni. In quell'anno avevo vinto il concorso a cattedra, fui chiamato all'Università della Calabria a Cosenza, qui organizzai uno dei nostri convegni, come feci anni dopo ad Arezzo, a seguito del mio trasferimento nell'aretina Facoltà di Magistero dell'Università di Siena. I convegni del Gruppo costituirono l'occasione per incontri con Gino che si ripetevano anche in occasione di qualche impegno scientifico mio a Torino.

La edizione (1991) del *Sunto* di Cannizzaro, con il dettagliato commento di Gino può forse spiegare l'affinità che si stabilì tra noi: due storici di formazione diversa che guardavano con attenzione alla dimensione filosofica (in senso ampio) della grande letteratura chimica moderna e contemporanea.

Quando alla fine degli anni novanta fui chiamato a far parte dello *Steering Committee* per un progetto della ESF di Strasburgo dedicato alla storia della chimica segnalai il nome di Gino per la sezione sulla chimica contemporanea e Gino fu particolarmente orgoglioso di questa partecipazione. Nel dicembre del 2004 uscì su «*Isis*» la mia recensione del suo volume dal titolo *Bella e potente*, probabilmente il suo libro più fortunato.

Nell'ultimo decennio avevamo perso i contatti a causa degli impegni accademici in Università a Siena, e i miei interessi di storico si erano rivolti verso temi diversi da quelli storico-scientifici ma l'affetto nei confronti di Gino non si era indebolito.

Mi mancherai caro e vecchio amico, compagno di tante pionieristiche avventure. ■

Marco Ciardi

Università di Firenze

✉ marco.ciardi@unifi.it

Venezia, giovedì 7 novembre 1991. Per la prima volta dopo la laurea (che avevo conseguito qualche mese prima con Paolo Rossi all'Università di Firenze), su indicazione di Ferdinando Abbri (il mio correlatore) che mi invitò ad iscrivermi al Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC), ebbi l'occasione di partecipare a un convegno come relatore, il IV Congresso Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica. Il titolo del mio intervento, che presentava alcuni risultati della tesi, era *Manuali, modelli, equazioni. La Fisica teorica di Amedeo Avogadro*. Presidente della sessione: Luigi Cerruti. Fu quello "l'inizio di una bella amicizia", (come si dice nelle battute finali di *Casa-blanca*), che prese quota la sera stessa, durante la cena. La ricordo ancora come se fosse avvenuta solo qualche giorno fa.

Luigi è stato prima di tutto un maestro. Da lui ho imparato tantissimo, sia sotto il profilo umano che scientifico. Un vero e proprio punto di riferimento per un giovane come me, che stava muovendo i suoi primi passi nella storia della scienza a livello professionale, in particolare nella storia della chimica. Nel corso degli anni il nostro rapporto si è mantenuto saldo e costante, e altamente proficuo sotto il profilo degli scambi intellettuali e culturali. Come ho scritto e detto più volte, Luigi (la cui conoscenza della filosofia e della letteratura era notevolissima) ha rappresentato

uno dei migliori esempi di come si possa diventare dei grandi e raffinati storici provenendo da un percorso universitario scientifico. E come sia essenziale che i dipartimenti scientifici promuovano adeguate carriere accademiche per figure professionali come quella di Luigi Cerruti.

È qui ora impossibile fare un elenco di tutte le cose che devo a Luigi, così come ricordare le innumerevoli occasioni in cui ci siamo visti o abbiamo collaborato. Nell'ultimo periodo Luigi voleva realizzare un progetto che gli stava molto a cuore, una biografia scientifica e intellettuale di Stanislaw Cannizzaro, di cui era un indiscusso specialista. Ne avevamo parlato molte volte, anche insieme al comune amico Franco Calascibetta. Chissà che non si possa in qualche modo esaudire questo suo desiderio.

Luigi è una di quelle rare persone di cui si fa fatica ad accettare la perdita. Ci consola il fatto che i suoi scritti – una miniera di ricerche, spunti e riflessioni mai banali – restano. Così come resta per me il privilegio di averlo conosciuto e di essergli stato amico. ■

Franco Calascibetta

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC) - Roma

✉ franco.calascibetta@uniroma1.it

Ho personalmente conosciuto Gino Cerruti nel 1987. All'epoca avevo cominciato a collaborare con Eugenio Torracca, abbandonando definitivamente il gruppo di ricerca all'interno del quale mi ero laureato nel 1974 e nel quale ero rientrato come ricercatore nel 1983. Nei primi anni della mia vita lavorativa c'era stata infatti una parentesi durata otto anni, in cui avevo lasciato l'università ed ero stato professore nelle scuole medie superiori ed inferiori. Era stata proprio l'esperienza vissuta nella scuola a spostare i miei interessi verso la didattica della Chimica. Ed era stato in un corso di aggiornamento per insegnanti che avevo conosciuto Eugenio Torracca ed ero stato conquistato dalla sua innovativa proposta di un insegnamento della Chimica che partisse dalla ricostruzione del quadro storico in cui i concetti chiave della disciplina erano nati e si erano nel tempo sviluppati.

Eugenio e Gino all'epoca si conoscevano già da alcuni anni, entrambi coinvolti in quel piccolo gruppo che, con coraggio, entusiasmo e caparbia, aveva fondato il Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica, GNFSC, e ne aveva organizzato un primo congresso a Torino nel 1985. Tra essi era nata una amicizia personale forte e si incontravano di frequente anche con le rispettive famiglie. Eugenio parlava spesso con profonda stima di Cerruti, di cui ammirava la profonda cultura storica, filosofica ed

epistemologica, che si estendeva ben al di là dei nostri ambiti disciplinari.

Fu con questo indiretto "biglietto da visita" che mi si presentò Gino la prima volta che ci incontrammo a Roma, quando venne per aiutarci ad organizzare il secondo congresso dal Gruppo. Io ero alle prese con il mio primo lavoro di ricerca storica, centrato sulla ricostruzione dello sviluppo dei vari metodi usati ancor oggi per il bilanciamento delle reazioni redox. Avevo difficoltà a individuare il titolo da dare alla mia comunicazione. Capito di parlarne brevemente e lui immediatamente mi suggerì di utilizzare l'espressione "espedienti formali e referenti materiali", risolvendo brillantemente in poco tempo il dubbio in cui mi arrovellavo da alcuni giorni e dando anche a me una sia pur piccola prova delle sue capacità non comuni di sintesi e di uso non banale del linguaggio.

Da allora mi è capitato ovviamente di incontrarlo moltissime volte e di collaborare con lui, ad esempio nel Direttivo del GNFSC, negli anni della sua Presidenza. Non posso dire di essere stato suo amico, se questa parola indica una conoscenza anche personale e una comunanza di esperienze fuori dall'ambito lavorativo, nel nostro caso mai verificatasi. Forse di lui, al di là del riconoscimento del suo livello di storico, conosciuto e stimato a livello internazionale, ho perfino criticato alcuni aspetti, come il suo essere a volte fin troppo appassionato e di parte nelle sue convinzioni o anche il suo dimenticare ogni tanto che per mandare avanti un gruppo non si può solo volare alto e pensare in grande, ma occorre anche occuparsi di aspetti minimi e pure indispensabili.

Però a rifletterci, ora che non c'è più, non so dire se questi siano stati realmente difetti o aspetti imprescindibili della sua personalità. Forse noi, formichine coi piedi per terra, dovremmo lasciare un po' più spesso lo spazio e la libertà di volare agli spiriti come Gino e provare a seguirne se mai l'esempio. ■

Gianni Battimelli

✉ giovanni.battimelli@uniroma1.it

Ho conosciuto Luigi oltre quaranta anni fa. Era ancora vivace la riflessione critica sulla scienza, che negli anni Settanta aveva variamente integrato letture del rapporto scienza-società in chiave marxiana con le nuove prospettive offerte alla storia della scienza dalle concezioni kuhniane sulle dinamiche non lineari del progresso scientifico. Io ero il più giovane in un gruppo di ricercatori, nella quasi totalità fisici e matematici, che aveva dato alla luce nel 1979 "Testi e Contesti", una rivista che ebbe vita breve, ma costituì per qualche tempo una sede poco accademica e molto vivace di discussione sui temi della storia sociale della

scienza. Non ricordo attraverso quali canali Luigi entrò in contatto con noi, ma già nell'aprile 1980 il suo nome figurava tra quelli del collettivo editoriale, e ci rimase fino alla fine. Per sua stessa ammissione, Gino aveva trovato un ambiente che risuonava con le sue curiosità intellettuali, a cavallo tra interessi disciplinari, fondamenti epistemologici e impegno civile, per le quali faticava a trovare uno spazio ospitale nel suo ambiente accademico di provenienza. Quando poco più tardi questo tipo di spinte culturali si organizzarono per darsi anche una collocazione istituzionale, e nacque il Gruppo nazionale di storia della fisica, Luigi mantenne vivo il rapporto col nostro gruppo, partecipando fin dall'inizio ai primi congressi nazionali di storia della fisica. Tra ricostruzioni della nascita della chimica macromolecolare e ricognizioni su Cannizzaro, imparammo da lui varie cose su una disciplina la cui storia ci era largamente sconosciuta; e soprattutto imparammo ad apprezzare la sua figura di studioso, che mescolava con insolita profondità categorie marxiane con meditazioni buddiste, e riusciva sempre ad offrire prospettive inedite di riflessione storiografica. Al di là della sua competenza tecnica e del rigore dei suoi lavori di ricerca, ho sempre apprezzato come caratteristiche dell'approccio di Luigi alla storia della scienza l'insofferenza per gli steccati disciplinari, la curiosità per le pratiche concrete del lavoro scientifico, e soprattutto, perché più inusuale, l'attenzione alle questioni linguistiche. Il rapporto non si è interrotto quando anche la comunità dei chimici si è data una sede istituzionale per discutere di storia e fondamenti; tra gli appuntamenti annuali dei congressi di storia della fisica e dei loro corrispettivi per la chimica, è proseguita nel tempo una frequentazione sempre stimolante, a cavallo dei nostri rispettivi ambiti di competenza disciplinare. Fino a tempi molto recenti, quando le sue deteriorate condizioni di salute gli hanno impedito di collaborare attivamente a un progetto sulla storia della simulazione molecolare in fisica teorica. Mi è mancato, lavorando a questa ricerca, il contributo che avrebbero potuto dare il suo sguardo complementare di chimico e la sua acuta comprensione delle sfumature epistemologiche sottese. Più ancora, mi è mancata, e la sento ancora come una assenza, la sua amicizia. ■

Giovanni Paoloni

Sapienza – Università di Roma, Dipartimento di Lettere e Culture Moderne

✉ giovanni.paoloni@uniroma1.it

Ho conosciuto Luigi Cerruti negli anni Ottanta, quando insieme a Mauro Tosti Croce lavoravo alla sistemazione delle carte di Stanislaw Cannizzaro presso l'Accademia Nazionale delle Scienze, detta dei XL. Luigi fu molto generoso nei consigli e nelle

informazioni di cui avevo bisogno, e lo sarebbe rimasto anche negli anni successivi. Mi regalò, in quegli anni, due sue raccolte di articoli per la rivista RADAR, che furono per me di grande interesse. Nell'introduzione della seconda raccolta, che ho ripercorso nei giorni successivi alla sua scomparsa, trovo una considerazione che descrive bene il suo approccio alla ricerca storico-scientifica: "la scienza si presenta come un'attività di enorme efficacia, sulle nostre idee come sul nostro corpo, ma anche come un'attività completamente umana. Certo questo fatto è di una banalità che non ammetterebbe riscatto se non fosse in generale nascosto dietro una spessa cortina di fumo ideologico: i ricercatori non sono votati alla fredda castità di una ragione che è esistita solo in certi manuali di filosofia della scienza. Essi sono come tutti gli altri uomini, e fanno scienza come si fa qualsiasi altra attività intellettuale, con la 'solita' miscela di passione e disinteresse, metodo e erraticità, e ancora ambizione, amore, generosità, egoismo... il tutto amalgamato secondo lo stile di ciascun singolo scienziato".

Dagli scambi di informazioni si sviluppò gradualmente un rapporto più colloquiale e amichevole. Fu così che oltre a parlare di Cannizzaro, parlammo di come io vedevo il mio lavoro sugli archivi della scienza, e anche di quanto sentissi la mancanza di una letteratura di riferimento sulla storia delle accademie e delle istituzioni di ricerca, che allora non c'era, a differenza di oggi. E col crescere della confidenza, si sviluppò un rapporto di amicizia che lo portò a essere per me un riferimento non solo a livello culturale ma anche a livello personale. Ci incontravamo in occasione di convegni, ma anche quando avevo altre occasioni di andare a Torino. Anche se gli incontri si diradavano, abbiamo avuto scambi di idee dopo la pubblicazione del suo libro sulla chimica del Novecento, *Bella e potente*. Cominciò allora uno scambio di idee, durato fino a un paio di anni or sono, sul tema delle gerarchie disciplinari. Ricordo poi di averlo aiutato nella raccolta di materiali per redigere la voce su mio padre Leonello, pubblicata nel 2014 dal *Dizionario biografico degli italiani*: in quella voce biografica ho scoperto, attraverso Luigi, quanto la ricostruzione storica e il ricordo personale possano colorarsi diversamente, e quanto poco conoscevo la biografia intellettuale di mio padre. Nel settembre 2019 ho avuto l'ultima occasione di incontrarlo personalmente, perché accettò l'invito a partecipare al Convegno "Un ponte fra culture. Territori in comune fra discipline scientifiche e umanistiche, prima e dopo le 'Due culture' di C. P. Snow": la sua relazione era dedicata a *Temi e linguaggi scientifici in Primo Levi*, una linea di ricerca che ha caratterizzato la fase più recente della sua attività. ■

Roberto Zingales

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC) - Palermo

✉ robertozingales@outlook.it

Ho conosciuto Luigi in tempi relativamente recenti, dapprima attraverso i suoi articoli e i suoi libri, che hanno guidato e indirizzato il mio approccio, da dilettante autodidatta, alla Storia della Chimica. Poi, abbiamo avuto modo di incontrarci a Palermo, nel 2002, quando è stato invitato tenere una conferenza in occasione della cerimonia di intestazione del Dipartimento di Chimica a Stanislao Cannizzaro. Mi sono avvicinato a lui con deferenza, forse eccessiva, consapevole dell'enorme distanza che ci separava come studiosi di Storia della Chimica. Lui, invece, si è sempre mostrato cordiale e affettuoso, e negli anni, mi ha piacevolmente sorpreso la stima che ha mostrato nei miei confronti, e l'apprezzamento per il mio lavoro. Questo ha raggiunto il suo apice quando ha accettato di scrivere l'Introduzione al testo di Storia della Chimica, scritto da Antonella Maggio e me; un'introduzione pensata e non banale, nella quale ha evidenziato aspetti del testo dei quali, né io né l'altra autrice, eravamo pienamente consapevoli. Ma il ricordo più bello che ho di lui è legato al suo ultimo soggiorno a Palermo, per una conferenza ai nostri dottorandi: durante gli spostamenti dall'albergo

al Dipartimento, e durante le nostre colazioni di lavoro, abbiamo parlato a lungo, e piacevolmente, di Chimica, di Storia, di Accademia, di Politica, confidandoci speranze e timori, non ultimi quelli legati ai nostri figli. E questo me lo ha fatto sentire ancora più vicino. L'ultima mail che mi ha inviato, il 2 settembre:

*Caro Roberto,
purtroppo la salute non va molto bene. ... Dammi una data limite per la consegna del mio lavoro su Mendeleev, Ci tengo molto a pubblicarlo nella tua rubrica.
Con affetto e amicizia,
Luigi*

testimonia impegno e dedizione costanti, e la passione per l'indagine storica e la divulgazione, che l'hanno accompagnato fino all'ultimo. Con i colleghi di Torino a lui più vicini, stiamo cercando di recuperare il manoscritto, per offrirlo, se la sua stesura è in uno stato di avanzamento adeguato alla pubblicazione, ai lettori della Chimica nella Scuola, come ultimo prodotto di una vita spesa nello studio e nella ricerca. A Palermo, saremo in tanti a ricordarlo come ricercatore preparato, serio e scrupoloso, divulgatore affascinante e coinvolgente, politico appassionato, ameno conversatore, persona dalle grandi qualità umane e morali. ■

Errata Corrigere**L'insegnamento/apprendimento della chimica in Italia è in buona salute?**

Federica Branchini, Marco Ghirardi e Elena Ghibaudo - CnS, 2021, 4, 9-15

Per quanto riguarda il contributo sopra indicato per errore è stato pubblicato un elenco parziale dei riferimenti. Di seguito è riportato l'elenco completo.

Bibliografia

- [1] A. H. Johnstone, J. Chem. Educ., 1993, 70, 701.
- [2] A. H. Johnstone, J. Chem. Educ., 2010, 87, 22.
- [3] L. Cerruti, I Quaderni dell'Accademia, Accademia delle scienze di Torino, 2019, 32, 93.
- [4] M. B. Nakhleh, J. Chem. Educ., 1992, 69, 191.
- [5] S. Ünal, M. Çalik, A. Ayas, R. K. Coll, Res. Sci. Tech. Educ., 2006, 24, 141.
- [6] J. Othman, D. F. Treagust, A. L. Chandrasegaran, Int. J. Sci. Educ., 2008, 30, 1531.
- [7] K. Mayer, J. Chem. Educ., 2011, 88, 111.
- [8] K. S. Taber, G. Tsapalis, C. Nakiboğlu, Int. J. Sci. Educ., 2012, 34, 2843.
- [9] S.-C. Fang, C. Hart, D. Clarke, J. Chem. Educ., 2014, 91, 351.
- [10] Decreto Ministeriale n° 9 del 27.1.2010, GU del 25.6.2010, serie generale n° 146, pag. 85.
- [11] L. Cardellini, A. H. Johnstone, CnS, 2015, 4, 39.
- [12] B. Aimi, C. Trubini, F. Frigeri, M. Pinelli, CnS, 2008, 1, 5.
- [13] M. A. Carrozza, G. Michelon, CnS, 2007, 4-5, 121.
- [14] C. Fiorentini, E. Aquilini, D. Colombi, A. Testoni, Leggere il mondo oltre le apparenze, Armando Editore, 2007.
- [15] E. Roletto, La scuola dell'apprendimento. Didattiche disciplinari, modelli e applicazioni operative, Erickson, 2005.
- [16] A. Calvani, Come fare una lezione efficace, Carocci, 2014.
- [17] P. Mirone, E. Roletto, CnS, 1999, 4, 116.
- [18] A. Bergqvist, M. Drechsler, S.-N. Chang Rundgren, Int. J. Sci. Educ., 2016, 38, 298.
- [19] R. K. Coll, N. Taylor, Res. Sci. Tech. Educ., 2001, 19, 171.
- [20] R. F. Peterson, D. F. Treagust, J. Chem. Educ., 1989, 66, 459.
- [21] K. S. Taber, Sch. Sci. Rev., 1997, 78, 85.
- [22] M. A. Carrozza, CnS, 2005, 5, 124.
- [23] E. Roletto, A. Regis, P. G. Albertazzi, CnS, 2003, 5, 148.
- [24] R. Angawi, L. Cardellini, CnS, 2011, 4, 236.
- [25] P. Mirone, L. Benedetti, CnS, 2001, 5, 153.
- [26] A. H. Johnstone, J. Chem. Educ., 1989, 87, 22.
- [27] F. Giuliano, CnS, 2011, 1, 33.

€ 12,00

