

**Giornale di Didattica della Società Chimica Italiana**

# CNS

**LA CHIMICA NELLA SCUOLA**

**BERZELIUS**

**L'ACQUA:  
PROPRIETÀ E STRUTTURA**

**LINEE STRATEGICHE  
DELLA DD-SCI**

<http://www.sci.uniba.it>  
<http://www.ciam.unibo.it/didichim>



LA CHIMICA  
NELLA SCUOLA

Anno XXVII  
Maggio - Giugno 2005

Direttore responsabile

**Pierluigi Riani**  
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Via Risorgimento, 35 - 50126 Pisa  
Tel. 0502219398 - fax 0502219260  
e-mail: riani@dcci.unipi.it

Past-Editor

**Paolo Mirone**  
e-mail: paolo.mirone@fastwebnet.it

Redattore

**Pasquale Fetto**  
Favoltà di Medicina Veterinaria  
Via Tolara di Sopra, 50 - 40064 OZZANO E (BO)  
Tel. 0512097897 - fax 0516511157  
e-mail: pasquale.fetto@unibo.it

Comitato di redazione

Liberato Cardellini, Marco Ciardi, Pasquale Fetto,  
Paolo Mirone, Ermanno Niccoli, Fabio Olmi, Pierluigi  
Riani, Paolo Edgardo Todesco, Francesca Turco, Giovanni  
Villani

Comitato Scientifico

Luca Benedetti, Rinaldo Cervellati, Rosarina Carpignano  
(Presidente della Divisione di Didattica), Luigi Cerruti,  
Giacomo Costa, Franco Frabboni, Gianni Michelin,  
Ezio Roletto

Editing

Documentazione Scientifica Editrice  
Via Imerio, 18 - 40126 Bologna  
Tel. 051245290 - fax 051249749

Periodicità: bimestrale (5 fascicoli all'anno)

Abbonamenti annuali

Italia • 48 - Paesi comunitari • 58  
Fascicoli separati Italia • 12  
Fascicoli separati Paesi extracomunitari • 15

Gli importi includono l'IVA e, per l'estero le spese di  
spedizione via aerea

Spedizione in abbonamento postale Art.2 comma 20/C Leg-  
ge 662/96 Filiale di Bologna

Ufficio Abbonamenti

Manuela Mustacci  
SCI, Viale Liegi, 48/c - 00198 - Roma  
Tel. 068549691 fax 068548734  
E-mail: soc.chim.it@agora.stm.it

Copyright 1995 Società Chimica Italiana

Pubblicazione iscritta al n. 219 del registro di Cancelleria  
del Tribunale di Roma in data 03.05.1996

La riproduzione totale o parziale degli articoli e delle illu-  
strazioni pubblicate in questa rivista è permessa previa  
autorizzazione della Direzione

La direzione non assume responsabilità per le opinioni  
espresse dagli autori degli articoli, dei testi redazionali e  
pubblicitari

Editore

SCI - Viale Liegi 48/c - 00198 Roma

Stampa

LE GRAFICHE RECORD snc  
S. Giorgio di P. (BO) - Tel. 0516650024

## SOMMARIO

### EDITORIALE

La chimica e le altre scienze sperimentali:  
problemi culturali e problemi di sopravvivenza **45**  
di **Pierluigi Riani**

### DALLA COPERTINA

John Dalton **47**  
di **Francesca Turco**

### DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO

L'acqua: Proprietà e struttura **49**  
di **Fabio Momicchioli, Paolo Mirone**

### LA CHIMICA NELLA STORIA

Berzelius e la cultura della chimica nell'ottocento **61**  
di **Ferdinando Abbri**

### LA CHIMICA NELLE SSIS

Leggi fondamentali della chimica e loro verifica  
con modelli macroscopici **65**  
di **Potenza Giannoccaro et Altri**

### SCI-GRUPPO GIOVANI

La spettrometria di massa nell'identificazione  
delle adulterazioni nel latte **69**  
di **Vincenzo Cunsolo**

### COMUNICAZIONE BREVE

Repetita iuvant...o no? **73**  
di **Rossana Zanoli**

### RUBRICHE

**LETTERA AL LETTORE** **75**  
Il livello della docenza  
di **Ermanno Niccoli**

**DALLA DIVISIONE** **77**  
Linee Strategiche della DDSCI

**CONVEGNI E CONGRESSI** **78**  
XIV Congresso Nazionale della Divisione di Didattica

XI Congresso Nazionale  
di Storia e Fondamenti della Chimica

**LIBRI** **82**

Le figure esornative sono tratte dal testo: P.Lugol - Leçons élémentaires  
de Chemie - Paris, Librairie Classique Eugène Belin - 1905

## La chimica e le altre scienze sperimentali: problemi culturali e problemi di sopravvivenza

Molti fattori concorrono a rendere sempre più precaria la situazione dell'insegnamento della Chimica nella scuola preuniversitaria. Non è però possibile capire a fondo il caso della nostra disciplina se non lo si colloca adeguatamente all'interno della crisi generalizzata dell'insegnamento scientifico. In effetti è tutta l'area scientifica che viene presa di mira nella stesura dei curricula per la scuola secondaria; da parte sua la Chimica, che già si trovava storicamente in posizione piuttosto debole da un punto di vista normativo (non certo da un punto di vista culturale!), rischia il colpo di grazia. È possibile opporsi in modo efficiente a questo processo?

Una strada apparentemente semplice è quella che, semplificando alquanto, isola la Chimica dal contesto generale, magari indulgendo a qualche tentazione corporativa. Qualcuno prova a seguire questa strada, ma il risultato non sembra entusiasmante: abbiamo gli insegnanti di matrice naturalistica che sono molti e sono raccolti in un'unica associazione, abbiamo gli insegnanti di Fisica che sono ugualmente molti e sono ugualmente raccolti in un'unica associazione, abbiamo infine gli insegnanti di Chimica che sono relativamente pochi ma che riescono a dar vita a tre associazioni diverse, una "storica", la DD-SCI, un'altra nata alcuni anni fa, in occasione di una precedente controversia sindacale, un'altra ancora originatasi molto recentemente come conseguenza degli ultimi avvenimenti. Qualcuno obietterà che il pluralismo è auspicabile, ma a giudizio di chi scrive lo spettacolo offerto è abbastanza deprimente.

Vi è però anche una strada più rigorosa ma anche più faticosa e lunga: è quella che prende in considerazione i problemi della Chimica inseriti nel quadro più generale di tutta l'area scientifica. Ed è proprio questa la strada intrapresa già da diversi anni dalla Divisione Didattica della SCI: in considerazione del complesso degli aspetti culturali, e vista anche la relativa esiguità del numero dei nostri soci, non dobbiamo marciare da soli, ma dobbiamo invece coordina-

re la nostra azione con quella delle altre due grandi associazioni di insegnanti, AIF (Associazione per l'Insegnamento della Fisica) e ANISN (Associazione Nazionale Insegnanti di Scienze Naturali). Ottime cose sono derivate da questo coordinamento; fra le altre vorremmo ricordare l'accreditamento delle tre associazioni presso il MIUR quali enti qualificati per l'aggiornamento degli insegnanti.

A scanso di equivoci, alcune cose devono essere sottolineate.

- La collaborazione fra le associazioni è una collaborazione fra pari: nessuna associazione è più importante delle altre;
- L'autonomia delle associazioni viene pienamente rispettata;
- Quando si conferisce con il MIUR, un conto è rappresentare meno di 500 insegnanti, un conto completamente diverso è rappresentarne più di 5000;
- Attraverso questa strada la DD-SCI può sostenere in modo efficace le legittime battaglie dei propri soci senza stravolgere la propria identità, che è **quella di un'associazione culturale e non quella di un sindacato**.

Naturalmente nessuno di noi ha un'idea negativa riguardo ai sindacati; il problema è solo quello di separare in modo opportuno le competenze. Quindi da parte di un'associazione scientifica ci può e ci deve essere la difesa delle posizioni delle discipline da essa rappresentate (nel nostro caso la Chimica), ma questa difesa deve essere impostata soprattutto sui problemi culturali.

Emerge a questo punto quella che è la domanda essenziale: a chi deve essere affidato l'insegnamento della Chimica? Il consiglio direttivo della DD-SCI ha recentemente risposto indicando negli abilitati della classe A013 gli unici in grado di svolgere questa funzione (vedi più avanti nella rivista). Come direttore di CnS ritengo di poter manifestare qualche perplessità: la questione è infatti assai complessa, e coinvolge aspetti culturali e aspetti normativi.

Aspetti culturali. Da un punto di vista tecnico, disciplinare e in parte anche storico – epistemologico è senz'altro opportuna la richiesta di chi vuole la Chimica in posizione autonoma, insegnata da laureati in discipline chimiche. Questa posizione appare perfettamente valida, così come appare perfettamente valida la richiesta di inserire la Chimica nei curricula di tutte le scuole secondarie. Il problema diventa però assai meno chiaro se lo si guarda dal punto di vista didattico e in parte ancora storico – epistemologico: una visione unitaria della scienza è obiettivo ottimale per tutti coloro per cui l'area scientifica costituirà un aspetto puramente culturale della propria formazione. In altri termini, la separazione dell'insegnamento della chimica da quello delle altre discipline scientifiche, sicuramente vincente da un punto di vista culturale - tecnico, potrebbe risultare meno appetibile da un punto di vista culturale - didattico. Questa considerazione non invalida evidentemente la richiesta di rendere più analitica la dizione "Scienze naturali", che sembra configurare un calderone indistinto per materie di scarsa importanza.

Per quanto riguarda gli aspetti normativi, la principale perplessità è prodotta dall'esiguità del numero di laureati in discipline chimiche, numero che appare insufficiente a coprire i posti che si renderebbero disponibili: i dati delle SSIS sono al riguardo eloquenti. Come potrebbero essere coperti i posti rimasti vacanti? Naturalmente questa ultima considerazione potrebbe essere superata nel caso che si assistesse a una significativa inversione di tendenza (ovvero a un significativo aumento delle immatricolazioni per corsi di laurea di indirizzo chimico).

Resta però un punto chiave che deve essere chiarissimo: occorre in tutti i modi trovare una strada che permetta che *l'insegnamento della Chimica sia affidato a docenti che nel campo chimico abbiano acquisito una formazione solida e certificata.*

Aggiungiamo una nota di tipo apparentemente didattico, in realtà anche fortemente strategico: se vogliamo potenziare il peso della Chimica è necessario intervenire su tutti i livelli scolastici, quindi *è necessario che numerosi insegnanti di matrice chimica afferiscano anche alla classe di insegnamento A059, Scienze matematiche, chimiche, fisiche e naturali nella scuola secondaria di primo grado.* È questo un problema della massima rilevanza: risulta infatti evidente l'inutilità di incentivare l'insegnamento della Chimica presso una popolazione sco-

lastica che della Chimica ha ormai acquisito un'immagine completamente distorta. Su questa linea la Divisione Didattica ha da tempo investito molto, indirizzando verso il complesso della scuola di base una consistente parte della propria attività.

Che fare quindi? A giudizio di chi scrive occorre evidentemente cercare un compromesso.

La prima nostra azione, fortemente concordata con le altre associazioni disciplinari degli insegnanti, dovrebbe tendere a potenziare il peso dell'area scientifica nel suo complesso, ritagliando all'interno uno spazio adeguato per la Chimica. Un aspetto che va chiarito è che la struttura gerarchica che vede al suo vertice la Matematica, seguita dalla Fisica, con Biologia, Chimica e Geologia all'ultimo posto costituisce parte di un modello decrepito, che non ha più alcuna ragione di essere.

La seconda azione deve essere indirizzata alla formazione iniziale degli insegnanti. La SSIS, Scuola di Specializzazione all'Insegnamento Secondario molto sta facendo al riguardo, e molto ancora dovrà essere fatto nelle strutture che dovranno sostituire la SSIS nel futuro. Un'operazione di estrema utilità sarebbe la stesura di un Syllabus di chimica per aspiranti insegnanti delle classi A060 e A059, un Syllabus che non consista in un puro e semplice elenco di argomenti più o meno collegati, ma che indichi anche tutti i necessari riferimenti storici ed epistemologici.

Molto interessante nei riguardi della formazione iniziale, anche se certamente a non brevissimo termine, può essere il progetto (in fase di studio) di una laurea generale in Scienze; gli sbocchi di questa laurea, oltre all'insegnamento nelle classi A059 e A060, potrebbero essere costituiti da lavoro qualificato in parchi naturali, musei scientifici e altro ancora.

Ulteriore impegno: la formazione in servizio. Due anni di formazione iniziale non possono senz'altro essere considerati sufficienti per l'acquisizione di una solida cultura da parte di chi ha una formazione monodisciplinare. In questo campo le strutture universitarie dovranno costruire ex novo; qualcosa si sta muovendo con la proposta di Master e di corsi di perfezionamento in didattiche disciplinari. Da parte loro le tre associazioni scientifiche storiche della didattica delle scienze sperimentali, che hanno già da tempo ottenuto l'accreditamento ministeriale per la formazione, potranno validamente contribuire alla costruzione di un impianto solido e stabile per l'aggiornamento, soprattutto se eviteranno i frazionismi, le dispute interne e le tentazioni corporative.

### John Dalton

Eaglesfield, 1766 - Manchester, 1844

A cura di **Francesca Turco**

John Dalton nacque a Eaglesfield il 6 settembre 1766. Di modesta estrazione sociale e di confessione quacchera, per via della sua adesione ad una chiesa non-conformista fu escluso dal sistema educativo ufficiale, gestito integralmente dalla chiesa anglicana. La sua formazione fu dunque circoscritta all'istruzione familiare e alle scuole religiose quacchere. Nel 1793 Dalton si trasferì a Manchester, dove rimase fino alla morte, avvenuta il 27 luglio 1844. Dalton non occupò mai alcun posto rilevante nell'insegnamento, ma avendo iniziato a muoversi abilmente fra le istituzioni a partire dal suo arrivo a Manchester divenne tutor di matematica e fu nominato membro della Philosophical Society nel 1794. Oltre che per la conquista di una posizione confortevole il 1794 fu un anno fertile per la nascente opera di ricerca del nostro chimico e fisico che iniziò gli studi sulla vista per i quali il suo nome è forse maggiormente noto, studi che sfociano nella scoperta della discromatopsia (comunemente nota come daltonismo), anomalia visiva che affiggeva sia il nostro scienziato sia il fratello. Nello stesso 1794 Dalton intraprese una monumentale opera di osservazione meteorologica: annotando qualcosa come 200.000 rilievi sul tempo atmosferico creò il materiale per alcune delle più importanti scoperte nel campo meteorologico. Da questo iniziale campo di interesse germinarono le deduzioni sulla moderna teoria atomica, teoria che rese il suo lavoro una delle più importanti tappe della storia della scienza. L'attenzione ai processi atmosferici costituì con buona probabilità la suggestione che portò Dalton a ragionare sui miscugli gassosi, primo fra tutti naturalmente l'aria. Questo passaggio appare molto ragionevole e nonostante l'origine della teoria atomistica di Dalton rappresenti uno dei punti più dibattuti della storiografia chimica, questo e altri punti fermi possono essere individuati.

La chimica pneumatica settecentesca aveva compiutamente descritto l'aria come miscuglio di diversi fluidi elastici, una questione intricata e ancora aperta era come fluidi di diverso peso specifico coesistessero ben mescolati, senza stratificare. La soluzione proposta da Dalton è concettualmente piuttosto semplice ma richiese grande risolutezza in quanto comportava una rottura decisa rispetto allo schema newtoniano (gravitazionale) della materia: l'omogenea costituzione dell'aria si spiega ottimamente assumendo che le particelle ultime si qualsiasi sostanza 'sentano' a distanza quelle di tutte le altre e si respingano se di uguale natura chimica mentre restino indifferenti se di natura chimica diversa. Con le parole di Dalton del 1801: "Quando due fluidi elastici, denotati con A e B, sono mescolati insieme non vi è mutua repulsione fra le loro particelle; cioè le particelle di A non repellono quelle di B come fanno fra di loro". Corollario di questa ipotesi è la celebre 'legge di Dalton' sulle pressioni parziali. Dalton conosceva William Henry (1774-1836) e i suoi



(by Worthington, after Allen)

PORTRAIT OF JOHN DALTON.

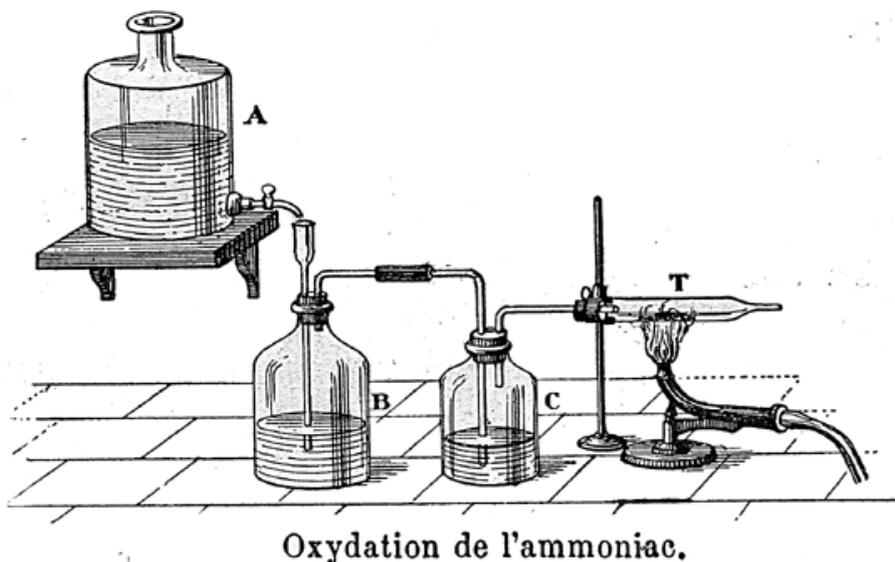
esperimenti sulla solubilità dei gas, che implicavano la stupefacente evidenza che ogni gas segue un diverso comportamento: "Perché l'acqua non assorbe la stessa quantità di tutti i gas? Io ho preso in esame debitamente questo problema e, per quanto ciò non mi soddisfi presentemente in modo completo, sono persuaso che ciò dipende dal peso e dal numero delle ultime particelle dei diversi gas". Queste parole, tratte da una memoria letta il 21 ottobre 1803 alla Literary and Philosophical Society di Manchester, contengono i germi della teoria atomica e della legge delle proporzioni multiple, enunciata compiutamente alcuni anni più tardi.

La cautela pubblica di Dalton è più che comprensibile ma già nell'agosto precedente la convinzione era maturata al punto da portarlo ad annotare nel suo diario: "...l'ossigeno si unisce al gas nit. qualche volta 1,7 a 1 ed altre 3,4 ad 1", preludio inequivocabile della legge delle proporzioni multiple. Dalton riuscì pure a stabilire il peso dell'atomo di ossigeno in rapporto all'idrogeno. Questo permise di prendere come unitario il peso dell'atomo di idrogeno, risultato essere l'elemento più leggero, e di determinare rispetto a tale unità i pesi degli altri elementi, anche quelli per i quali non erano noti composti con l'idrogeno purché ve ne fossero con l'ossigeno. Il 6 settembre John Dalton scrisse per sé stesso la prima tavola dei pesi atomici, tratta da rigidissime ipotesi sui rapporti fra le particelle costituenti le sostanze composte. In particolare la sua prima regola attribuiva il rapporto 1:1 quando di due elementi si conoscesse un solo composto binario. Era questo il caso per due sostanze fondamentali quali l'acqua e l'ammoniaca alle quali Dalton attribuì la costituzione HO e HN che sostenne per tutta la vita, malgrado le forti contraddizioni che ne derivavano. Le fondamentali ipotesi e osservazioni di un quinquennio furono sistemate e presentate nel *New System of Chemical Philosophy* (1808) che riporta la concezione della materia come costituita da atomi, uguali per uno stesso elemento ma diversi fra un elemento e l'altro (in particolare in peso), atomi immutabili che danno conto della trasformazioni chimiche ricombinandosi fra loro in proporzioni definite e semplici. Si tratta di uno dei

testi più densi di ipotesi sovvertitrici e insieme perfettamente integrate e armonizzate in un sistema di spiegazione meravigliosamente semplice e potente dell'intera storia della chimica. L'innegabile imponenza del *New System* ci consente di sottolineare la contraddizione accennata prima che si rivela in pieno nella formulazione dei tre composti monossido d'azoto, acqua e ammoniaca, presentati come NO, HO e HN: formule che ci appaiono 'evidentemente' fra loro incompatibili quando si tenga conto dei pesi relativi dei tre elementi coinvolti e che pure furono identificate come tali solo dalla storiografia del secolo successivo. Il successo della teoria atomica daltoniana precedette addirittura la pubblicazione del *New System*: già nel 1807 Thomas Thomson ne riferì nel suo *System of chemistry*. Thomson fu uno dei primi e più convinti seguaci della teoria, pur affermando che questa urgeva oramai per essere scoperta e sarebbe certamente stata enunciata da altri entro breve tempo se non l'avesse fatto Dalton. Thomson sottolineò che la dottrina era oramai matura per

essere enunciata ed è ben noto che Dalton non fu il primo pensatore a introdurre l'*ipotesi* atomica, tuttavia è riconosciuto padre fondatore della *teoria* atomica. Villani ha evidenziato (G. Villani, *La chiave del mondo*, Napoli: CUEN, 2001) come questa attribuzione sia il frutto di un'evoluzione fondamentale: l'introduzione di un parametro quantificabile (il peso) in un ragionamento fino ad allora limitato alle sole differenze qualitative. Fino a quando gli atomi non ebbero una qualche proprietà quantificabile - e quindi misurabile, se pure ovviamente in modo indiretto - le speculazioni sulla concezione microscopica della materia non potevano raggiungere il medesimo statuto di teoria che Lavoisier aveva conquistato per gli elementi, individualizzandoli dal punto di vista macroscopico, come sostanze.

**Per chi vuole approfondire:** Alan Rocke, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro*, Columbus: Ohio State University Press, 1984.



## L'ACQUA : PROPRIETÀ E STRUTTURA

La prima parte del presente articolo era già stata pubblicata sul N. 3 del 2004, utilizzando purtroppo, in seguito a un disguido, una versione ancora bisognosa di alcune correzioni.

A riparazione del nostro errore pubblichiamo ora l'intero articolo, sperando di far così cosa gradita agli autori e ai lettori.

FABIO MOMICCHIOLI(\*)

PAOLO MIRONE(\*)

### Riassunto

Rispetto alle altre sostanze inorganiche con le stesse dimensioni molecolari, l'acqua possiede una serie notevole di proprietà fisiche "anomale" che hanno svolto un ruolo primario nella formazione di un ambiente naturale adatto allo sviluppo della vita e al suo mantenimento. Questo legame indissolubile con la vita ha creato attorno all'acqua un alone di "mistero" che gli scienziati (fisici, chimici, biologi) hanno cercato puntigliosamente di sciogliere ricorrendo alle più avanzate tecniche di indagine di volta in volta disponibili. Questo articolo si propone di fornire un quadro delle conoscenze attuali attraverso una sintesi di alcuni dei principali studi sulle proprietà dell'acqua pubblicati negli ultimi quarant'anni. La prima parte (par. 2) contiene una rassegna delle proprietà fisiche dell'acqua che hanno maggiore influenza sull'ambiente terrestre. I paragrafi successivi (3-6) descrivono le tappe dell'approccio molecolare all'interpretazione delle proprietà dell'acqua negli stati solido e liquido. Il percorso inizia con la descrizione delle proprietà strutturali, elettriche e dinamiche della molecola d'acqua isolata (par. 3), prosegue con l'analisi delle forze intermolecolari che determinano la formazione di un legame a idrogeno lineare nel dimero dell'acqua (par. 4) e si conclude con l'interpretazione delle proprietà del ghiaccio ordinario (ghiaccio I, par. 5) e dello stato liquido (par. 6) sulla base del legame a idrogeno come fattore di struttura. Secondo il modello oggi più accettato, l'ordine locale dell'acqua liquida è spiegabile con una rete incompleta di legami a idrogeno variamente distorti, mentre la struttura cristallina esagonale del ghiaccio I è dovuta all'esistenza di una rete quasi completa di legami a idrogeno "lineari".

### Abstract

In comparison with all inorganic substances having similar molecular sizes, water exhibits a remarkable set of "anomalous" physical properties that have played a primary role in the formation of a natural environment suitable for the development and maintenance of life. Because of such a tight link with life, water has always been wrapped in a halo of "mystery" that scientists (physicists, chemists, biologists) have obstinately tried to solve resorting to the most advanced investigation techniques available each time. This article aims at providing an outline of the present knowledge of the subject through a synthesis of a few of the main studies on the

(\*) Dipartimento di Chimica, Università di Modena e Reggio Emilia

properties of water published during the last forty years. The first part (sect. 2) reports a survey of the physical properties of water which are most important for the terrestrial environment. The successive sections (3-6) describe the stages of the molecular approach to the understanding of water properties in the solid and liquid states. The route starts from the description of the structural, electric and dynamic properties of the isolated water molecule (sect. 3), goes on analysing the intermolecular forces that bring about the formation of a linear hydrogen bond in the water dimer (sect. 4) and ends up with the interpretation of the properties of ordinary ice (ice I, sect. 5) and of liquid water (sect. 6) on the basis of the hydrogen bonding as the structure determining factor. According to the model accepted today, the local order in liquid water is traceable to a defective network of hydrogen bonds distorted to varying degrees, whereas the hexagonal lattice structure of ice I is due to the existence of an almost complete network of "linear" hydrogen bonds.

### 1 IMPORTANZA DELL'ACQUA

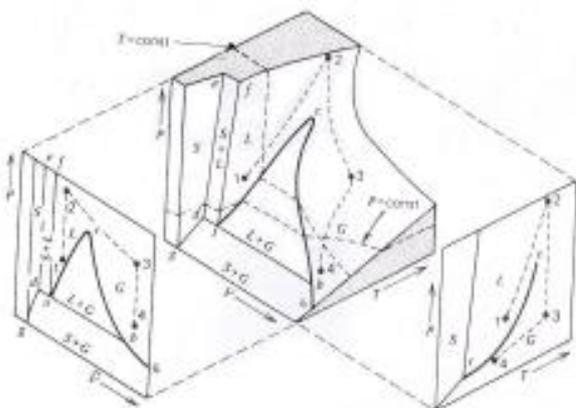
Il biochimico Albert Szent-Giörgyi, premio Nobel 1937 per la medicina, ha chiamato l'acqua "la matrice della vita", una felice definizione che identifica l'acqua come la sostanza chimica più importante e indispensabile fra tutte quelle presenti sulla terra. L'acqua era già abbondante su questo pianeta prima della comparsa della vita ed ha contribuito più di ogni altra sostanza a modellare il nostro ambiente biologico. È un costituente essenziale delle cellule animali e vegetali ed esercita una vitale influenza sulle proprietà strutturali e funzionali dei biopolimeri (acidi nucleici e proteine). A parte il suo coinvolgimento nei processi biologici, l'acqua ha un ruolo di primo piano anche in chimica, fisica, meteorologia, geologia ed è risorsa fondamentale per gran parte delle attività umane (agricoltura, industria,...) per cui la sua distribuzione ha evidenti riflessi economici, sociali e politici.

Tutto ciò spiega e giustifica pienamente il grande impegno profuso dalla ricerca fondamentale nella formulazione di attendibili teorie quantitative per la descrizione dell'acqua come sostanza pura. Negli ultimi decenni queste ricerche hanno registrato notevoli progressi grazie all'affinamento delle tecniche sperimentali ma soprattutto all'avvento di potenti calcolatori elettronici che ha consentito decisivi sviluppi nella elaborazione numerica degli aspetti quantomeccanici e meccanico-statistici del problema.

### 2 PROPRIETÀ FISICHE DELL'ACQUA

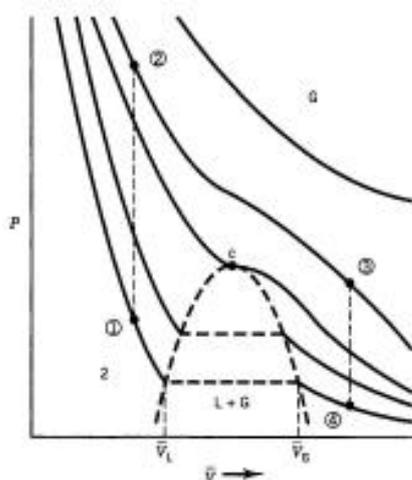
Lo sviluppo di una completa descrizione teorica dell'acqua passa attraverso due fasi di studio che sono caratteristiche dell'approccio chimico-fisico. La prima consiste nella determinazione delle variabili macroscopiche che caratterizzano le differenti fasi termodinamicamente stabili

dell'acqua. La seconda fase, consistente nell'approccio cosiddetto microscopico o molecolare, ha il compito di mettere in relazione le osservabili macroscopiche con la struttura delle molecole e le interazioni intermolecolari. Dall'insieme delle indagini a livello macroscopico emerge che l'acqua possiede una sorprendente serie di proprietà fisiche che ne definiscono il carattere eccezionale. In questo paragrafo vengono elencate e brevemente discusse alcune delle più importanti proprietà. Gran parte di queste proprietà sono deducibili dall'analisi del diagramma di fase  $P-V-T$  che è caratteristico di ogni specifica sostanza. La Figura 1 mostra una tipica superficie  $P-\bar{V}-T$  per una mole di sostanza pura e le proiezioni di questa superficie sui piani  $P-\bar{V}$  e  $P-T$



**Figura 1** - Superficie  $P-\bar{V}-T$  per un componente che subisce contrazione nel congelamento (riprodotta da rif. [1])

Vi sono tre regioni bifasiche [S+G (solido+gas), L+G, S+L] sulla superficie  $P-\bar{V}-T$  che si intersecano nel punto triplo,  $t$ , dove vapore, liquido e solido sono in equilibrio. Nella proiezione  $P-T$ , che costituisce la più familiare rappresentazione del diagramma di fase, le linee definiscono le condizioni nelle quali due fasi possono coesistere in equilibrio. La linea solido-gas va dal punto triplo allo zero assoluto, mentre la linea liquido-gas va dal punto triplo al *punto critico* ( $P_c, T_c$ ) oltre il quale ( $T > T_c$  e/o  $P > P_c$ ) liquido e gas non sono più distinguibili come fasi separate. Per l'acqua le coordinate del punto critico sono:  $P_c = 217.6$  atm,  $\bar{V}_c = 0.056$  l/mol,  $T_c = 647.3$  K. I fenomeni critici possono essere discussi più efficacemente usando la proiezione  $P-\bar{V}$  della superficie  $P-\bar{V}-T$  in cui siano evidenziate le isoterme che rappresentano le intersezioni della superficie con piani  $P-\bar{V}$  a differenti temperature (Fig.2).



**50** **Figura 2**- Isoterme  $P-\bar{V}$  di una sostanza pura nella regione del punto critico. Il cammino 1-2-3-4 mostra come il liquido può essere convertito in gas senza la comparsa di una interfaccia fra le due fasi (da rif. [1]).

Il massimo della curva che delimita la regione bifasica L+G è il punto critico dove  $\bar{V}_L$  e  $\bar{V}_G$  e quindi le densità delle fasi liquida e gassosa, diventano uguali. Il punto critico è un punto di flesso dell'isoterma con  $T = T_c$  definito da

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}^1}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}^3}\right)_T < 0$$

La prima di queste condizioni comporta che la comprimibilità isoterma  $k = \partial \bar{V}^{-1} (\bar{V}/P)_T$  diventa infinita al punto critico. In pratica il fluido risulta infinitamente comprimibile solo in un intervallo infinitesimo di pressione.

A  $T > T_c$  il sistema ad un componente prende il nome di *fluido supercritico*. I fluidi supercritici, grazie alle loro eccezionali proprietà solventi, sono molto usati nell'industria estrattiva (estrazione della caffeina dal caffè, estrazione della nicotina dal tabacco, estrazione di composti farmacologicamente attivi da sostanze naturali, ecc.).

Alle basse pressioni e alte temperature le isoterme  $P-\bar{V}$  tendono ad andamenti perfettamente iperbolici, specialmente se  $T > T_c$ , in accordo con la legge dei gas perfetti

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \quad (1)$$

ma la descrizione delle altre regioni rappresentative del gas denso e del liquido richiede equazioni di stato molto più complesse. La più nota, e meno complicata, di queste equazioni è l'equazione di van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (2)$$

dove  $a$  e  $b$  sono parametri specifici del sistema che sono stati messi in relazione, rispettivamente, con le forze intermolecolari e con il volume proprio delle molecole (considerate come sfere rigide). Comunque, l'equazione di stato che ha maggiore fondamento teorico è la cosiddetta equazione del viriale che è data in forma di sviluppo di  $P$  in serie di potenze di  $\bar{V}^{-1}$ , cioè

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \left[ 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \right] \quad (3)$$

dove  $B, C, \dots$  sono chiamati secondo, terzo, ...coefficiente del viriale e dipendono da  $T$  e dallo specifico sistema. Comunque neppure l'equazione del viriale, che è concepita come uno sviluppo in serie attorno allo stato di gas ideale, può descrivere bene la superficie  $P-\bar{V}-T$  nelle regioni delle fasi condensate.

Per concludere questa breve parentesi sui diagrammi  $P-\bar{V}-T$  è importante ricordare che le transizioni di fase S-G, S-L, L-G sono accompagnate da discontinuità in molte proprietà (quali per esempio il volume, l'energia interna, l'entalpia, l'entropia) associate ad un cambiamento di pendenza del potenziale chimico.

Cambiamenti di fase con queste caratteristiche termodinamiche sono chiamati transizioni di fase del primo ordine. Sulla base di quanto fin qui detto possiamo ora ad analizzare le speciali proprietà del sistema acqua.

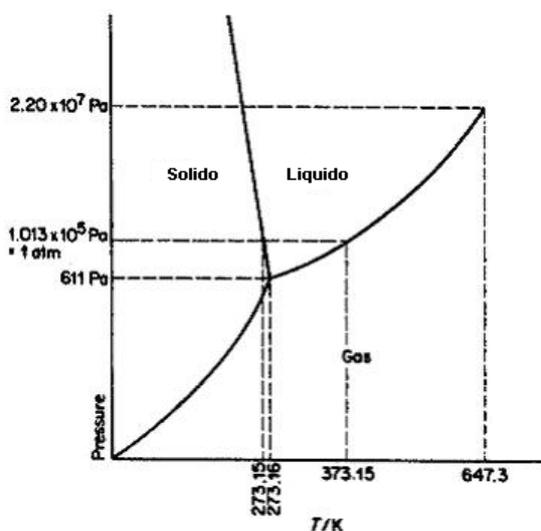
1. L'acqua è l'unico liquido inorganico che si trova allo stato naturale sulla terra. Il carattere eccezionale di questa proprietà emerge chiaramente dal confronto con gli idruri degli elementi confinanti con l'ossigeno nella tavola periodica, per i quali ci si potrebbero aspettare proprietà analoghe. Al contrario  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  sono tutti gas a temperatura ambiente. Inoltre l'acqua è il solo composto chimico che si trova sulla terra in tutti e tre gli stati fisici: solido, liquido, vapore. La Tabella 1 consente un dettagliato confronto fra acqua, ammoniaca, acido fluoridrico e acido solfidrico per ciò che riguarda la temperatura di fusione ed ebollizione alla pressione atmosferica e la permittività relativa che sarà discussa in un punto successivo.

**Tabella 1.** Proprietà dell'acqua e liquidi affini (dati da rif. [2]).

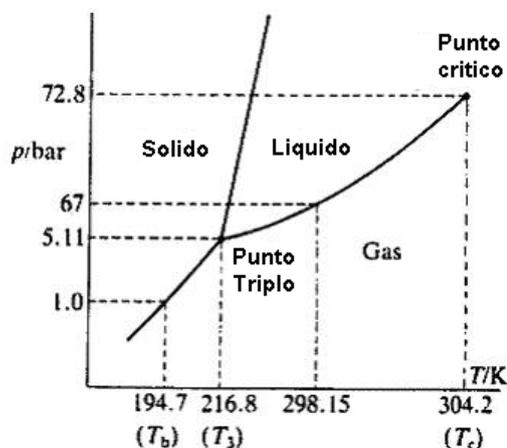
	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$	$\text{H}_2\text{S}$
p.f./K	195	273	184	187
p.eb./K	240	373	293	212
liq.range/K	44	100	109	25
$\epsilon_r$	25(195 K)	79(298 K)	84(273 K)	9(187K)

Un rapido esame della tabella illustra la posizione anomala dell'acqua: alta temperatura di fusione (273 K) e largo intervallo di temperatura della fase liquida (100 K). Anche l'HF liquido ha un elevatissimo "range" di temperatura (109 K) che è tuttavia fissato a valori di T molto più bassi.

2. La fusione del ghiaccio è accompagnata da contrazione. Alla pressione di un'atmosfera il volume molare diminuisce da  $19.66 \text{ cm}^3$  per il ghiaccio a  $18.0182 \text{ cm}^3$  per l'acqua liquida alla stessa temperatura, con una perdita dell'8.3%. Questa proprietà è molto rara fra tutte le sostanze chimiche e, considerando gli elementi puri, è condivisa solo dal germanio e dal bismuto. La contrazione di volume nella fusione fa sì che la temperatura di fusione diminuisca all'aumentare della pressione e ciò si manifesta nel diagramma  $P, T$  attraverso una pendenza negativa della linea di confine fra solido e liquido che contrasta con la pendenza positiva osservata per le altre sostanze. Nelle Figure 3 il comportamento anomalo dell'acqua (3a) è confrontato con quello della  $\text{CO}_2$  (3b) scelta come esempio di comportamento "ortodosso".



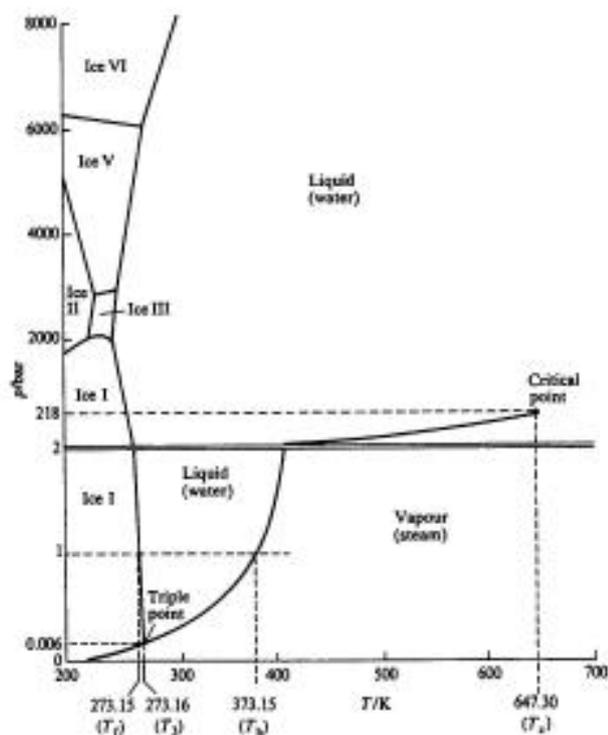
**Figura 3a** - Diagramma di fase  $P$ - $T$  sperimentale per la l'acqua (da rif. [2]) ( n.b. Pa = pascal).



**Figura 3b** - Diagramma di fase  $P$ - $T$  sperimentale per la  $\text{CO}_2$  (da rif. [3]) (n.b.1 bar = 0.987 atm).

3. La densità raggiunge il suo valore massimo nella fase liquida. Dopo la fusione, il riscaldamento del liquido porta a un ulteriore aumento della densità fino alla temperatura di  $3.98 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un corrispondente cambiamento dello 0.013% del volume molare. Nessun altro liquido conosciuto mostra analogo massimo della densità al di sopra del suo punto di fusione normale. Aumentando la pressione, la temperatura del massimo di densità diminuisce e raggiunge  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $\sim 190 \text{ atm}$ .

4. Nello stato solido cristallino sono state identificate numerose fasi. L'usuale termine "ghiaccio" si riferisce alla fase solida che si forma per congelamento dell'acqua alla pressione atmosferica. Nel quadro più generale dell'acqua allo stato solido questa forma prende il nome di ghiaccio-I o ghiaccio-Ih per specificare la struttura esagonale. La Fig.4 mostra che alle alte pressioni compaiono differenti fasi solide chiamate ghiaccio-II, III, V, VI ed altre ancora, ghiaccio (ice)-VII, VIII, IX, non riportate nel diagramma. A differenza delle forme III, V, VI e VII, le fasi II, VIII e IX non possono essere ottenute direttamente dall'acqua liquida. Alle alte pressioni l'acqua può essere solidificata a temperature molto maggiori di  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Per esempio la forma VII, che esiste solo a pressioni  $>25 \cdot 10^3 \text{ atm}$ ., si forma dal liquido a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4** - Proiezione  $P$ - $T$  del diagramma di fase dell'acqua comprendente la regione delle alte pressioni (da rif. [3]). Notare il cambiamento di scala a 2 bar.

L'esistenza di numerose strutture cristalline suggerisce che le interazioni fra molecole d'acqua devono essere alquanto complesse. Infatti, pur rinviando ogni considerazione teorica ai paragrafi successivi, si può affermare che la molteplicità delle strutture cristalline è incompatibile con l'idea che l'acqua sia formata da molecole sferiche interagenti mediante potenziali dipendenti solo dalla distanza.

**5.** L'acqua liquida ha una capacità termica molto alta ( $75.3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) che si riduce a metà del suo valore passando alla fase solida ( $37.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) o a quella vapore ( $33.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ). Questa anomalia gioca un ruolo fondamentale nel mantenimento delle condizioni di vita sul nostro pianeta. Infatti, grazie a questa proprietà gli oceani sono in grado di immagazzinare un'enorme quantità di energia che, distribuita attraverso le correnti, garantisce climi temperati su gran parte della superficie terrestre. Ad esempio la corrente del Golfo scorre su un fronte di 150 Km dal Golfo del Messico all'oceano artico con un flusso di  $\sim 100 \text{ Km}^3$  di acqua all'ora. Considerando che la caduta globale di temperatura dell'acqua è di  $20^\circ\text{C}$ , la corrente cede all'ambiente  $\sim 10^{16} \text{ KJ}$  all'ora. Per apprezzare l'entità di questo scambio termico basta pensare che tutto il carbone estratto in un anno nel mondo potrebbe fornire energia a questa velocità solo per 12 ore.

**6.** L'acqua è uno dei liquidi con più elevata costante dielettrica. Questa proprietà è alla base della capacità dell'acqua di sciogliere solidi ionici. È ben noto che nel vuoto l'energia di interazione fra due cariche elettriche  $q_1$  e  $q_2$  poste alla distanza  $R$  è data dalla legge di Coulomb

$$52 \quad E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4)$$

dove  $\epsilon_0$  è la permittività del vuoto che vale  $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ . Se le cariche non sono nel vuoto, l'energia elettrostatica è modificata dal mezzo. Se la distanza  $R$  è grande rispetto alle dimensioni delle molecole del mezzo, questo può essere trattato come un continuo le cui proprietà elettriche sono caratterizzate da un parametro  $\epsilon_r$  chiamato costante dielettrica (o permittività relativa) che può essere determinata confrontando la capacità di un condensatore piano in assenza ( $C_0$ ) e in presenza ( $C$ ) del dielettrico fra le armature. Allora si può scrivere

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

La Tabella 2 mostra le costanti dielettriche di alcuni liquidi comuni (vedi anche l'ultima riga di Tab.1) e mette in evidenza che la polarità delle molecole è condizione necessaria per la comparsa di un elevato valore di  $\epsilon_r$ . In termini di costante dielettrica del mezzo l'energia di interazione di due cariche è data da

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (6)$$

Considerando che per tutti i liquidi  $\epsilon_r > 1$ , l'effetto del mezzo sarà quello di indebolire l'interazione fra le cariche elettriche rispetto al vuoto. Ad esempio, l'acqua ( $\epsilon_r=79$  a  $25^\circ\text{C}$ ) riduce l'energia delle interazioni interioniche di quasi due ordini di grandezza rispetto al loro valore nel vuoto. Comunque per quanto riguarda il ruolo della costante dielettrica è necessario fare due osservazioni. Prima di tutto  $\epsilon_r$  è un parametro macroscopico che perde ogni significato quando la distanza fra le cariche è dell'ordine delle dimensioni molecolari. Per esempio, se la distanza fra le cariche è di pochi decimi di nanometro, cosicché fra di esse si possano sistemare appena una o due molecole, l'energia di interazione non può essere calcolata mediante l'espressione (6) perché le molecole interposte non possono essere rappresentate come un dielettrico continuo. In secondo luogo, il potere solvente di un liquido nei riguardi degli elettroliti non è legato soltanto alla sua costante dielettrica. Infatti, l'HCN liquido è in generale un solvente peggiore dell'acqua per i solidi ionici sebbene abbia un valore più elevato di  $\epsilon_r$  (Tabella 2). Queste differenze possono essere adeguatamente spiegate solo nell'ambito di una teoria generale del comportamento dielettrico che metta in relazione  $\epsilon_r$  con le proprietà molecolari e le forze intermolecolari.

**Tabella 2.** Costanti dielettriche,  $\epsilon_r$ , di alcuni liquidi e momenti di dipolo,  $\mu$ , delle loro molecole allo stato gassoso (dati da rif. [2]).

	T/K	$\epsilon_r$	$\mu$ / Debye
$\text{CCl}_4$	298	2.23	0
$\text{C}_6\text{H}_6$	298	2.27	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	298	34.8	4.22
$\text{CH}_3\text{OH}$	298	32.6	1.70
$\text{CHONH}_2$	293	109	3.73
HCN	293	115	2.92
$\text{H}_2\text{O}$	298	79	1.85

**7.** L'acqua liquida presenta un minimo nella comprimibilità isoterma. Normalmente la comprimibilità isoterma dei liquidi aumenta con la temperatura. Al contrario la comprimibilità isoterma dell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura dal punto di fusione fino a  $46^\circ\text{C}$ .

Questo fenomeno si manifesta a pressione atmosferica e scompare alle alte pressioni (al di sopra di  $3 \cdot 10^3$  atm.).

8. La viscosità dell'acqua è caratterizzata da un coefficiente di pressione negativo. Nessun altro liquido, di cui sia noto il comportamento sperimentale, presenta la stessa caratteristica. In pratica, al di sotto dei  $30^\circ\text{C}$  l'effetto iniziale di una compressione è quello di aumentare la fluidità. Esiste una diretta relazione fra questa proprietà e l'osservazione che in acqua la conducibilità di un elettrolita aumenta con la pressione.

### 3 LE PROPRIETÀ DELLA MOLECOLA D'ACQUA

Il primo passo nell'approccio microscopico alle proprietà fisiche dell'acqua consiste nella determinazione delle proprietà strutturali, elettriche e dinamiche della molecola d'acqua isolata. Ciò può essere fatto teoricamente, per risoluzione diretta della pertinente equazione di Schrödinger molecolare, o attraverso una dettagliata analisi spettroscopica sull'acqua vapore. Indipendentemente dall'approccio teorico o sperimentale, una prima importante osservazione è che per quanto riguarda le acque naturali lo studio può essere limitato allo stato elettronico fondamentale. Infatti la prima transizione elettronica della molecola d'acqua cade a  $\sim 165$  nm mentre al livello del mare il cut-off della radiazione solare dalla parte delle corte lunghezze d'onda è a  $\sim 320$  nm (sebbene all'esterno dell'atmosfera lo spettro solare si estenda fino a  $< 200$  nm).

Di seguito sono riportate le principali proprietà della molecola d'acqua determinate sperimentalmente, ricordando comunque che molte di esse sono state riprodotte con buona precisione mediante calcoli quantomeccanici. Dalla spettroscopia rotazionale e vibrorotazionale è risultato che lo stato fondamentale è non-lineare, con simmetria  $C_{2v}$ . I valori delle lunghezze di legame O-H e dell'angolo di legame  $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$  sono dati nella Tabella 4 insieme ai corrispondenti valori misurati per l'acqua completamente e parzialmente deuterata.

**Tabella 3.** Proprietà strutturali<sup>a</sup> e momenti di dipolo elettrico<sup>b</sup> delle molecole  $^1\text{H}_2\text{O}$ ,  $^2\text{H}_2\text{O}$  e  $^1\text{H}^2\text{HO}$ .

	$^1\text{H}_2\text{O}$	$^2\text{H}_2\text{O}$	$^1\text{H}^2\text{HO}$
$r_{\text{O-H}}/\text{pm}$	95.75	95.72	95.71
$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}/\text{gradi}$	$104.474^\circ$	$104.523^\circ$	$104.529^\circ$
$\mu/\text{Debye}$	$1.8546 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.8545 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	—

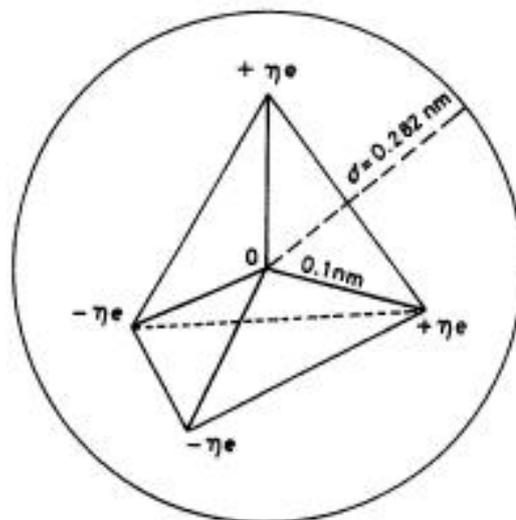
<sup>a</sup>da rif.[4]    <sup>b</sup>da rif.[5]

Da notare la sostanziale indipendenza dei parametri geometrici dalla sostituzione isotopica, che consegue dalla validità della separazione di Born-Oppenheimer. Una importante caratteristica della molecola d'acqua isolata è che l'angolo di legame  $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$  è solo leggermente più piccolo dell'angolo tetraedrico ideale

$$\theta_t = 109.4719^\circ$$

cioè dell'angolo sotteso da due vertici di un tetraedro regolare al centro del tetraedro stesso. L'importanza dell'angolo tetraedrico in chimica strutturale nasce ovviamente dalla ibridizzazione  $sp^3$  degli orbitali atomici per gli elementi della prima riga del sistema periodico. Allora, in un certo senso, la struttura sperimentale della molecola d'acqua è in accor-

do con il modello empirico proposto da Bjerrum nel 1952 [6] (Figura 5) in cui l'atomo di ossigeno è collocato al centro di un tetraedro regolare ai cui vertici sono sistemate quattro cariche puntiformi alla distanza di 0,1nm.



**Figura 5** - Modello "four-point-charge" proposto da Bjerrum [6] per la molecola d'acqua (da rif.[7]).

Due delle cariche sono positive e si trovano sugli atomi di idrogeno mentre le altre due sono negative e si trovano in posizioni che identificano i centri della densità dei due doppietti elettronici. Come vedremo nei prossimi paragrafi, il modello tetraedrico di Bjerrum, appositamente modificato per tener conto dei risultati quantomeccanici, si è dimostrato di grande utilità nella descrizione teorica delle proprietà fisiche dell'acqua nelle fasi condensate. La Tabella 3 mostra anche i valori del momento di dipolo elettrico ottenuti da misure molto accurate basate sull'effetto Stark, per  $^1\text{H}_2\text{O}$  e  $^2\text{H}_2\text{O}$  in bassi stati rotazionali (rotationless dipole moments) [5]. Anche in questo caso l'uguaglianza dei momenti di dipolo per  $^1\text{H}_2\text{O}$  e  $^2\text{H}_2\text{O}$  è scontata, visto che la distribuzione di carica, così come la geometria di equilibrio, non è influenzata dalla sostituzione isotopica. È opportuno qui ricordare un'altra importante proprietà elettrica molecolare: la polarizzabilità. In breve, in presenza di un campo elettrico esterno la distribuzione di carica di una molecola subisce una distorsione che da luogo ad un momento di dipolo indotto. Se il campo applicato non è troppo forte il modulo del momento di dipolo indotto è dato semplicemente da

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad (7)$$

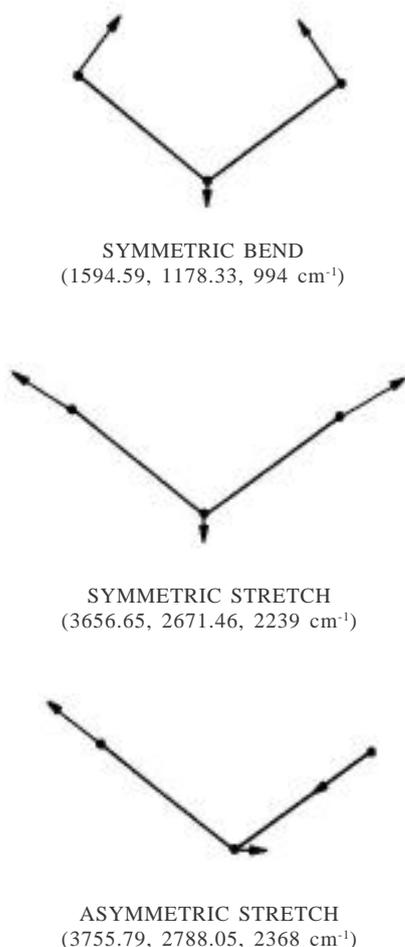
dove  $E$  è il campo e  $\alpha$  è la polarizzabilità molecolare che, nel SI, risulta avere le unità  $\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^2$ . Per comodità, di solito viene riportato il valore

di  $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$  che ha le dimensioni di un volume essendo

$[\epsilon_0] = [\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}]$  Per l'acqua, il valore di  $\alpha'$  determinato sperimentalmente è

$$\alpha' = 1.467 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (8)$$

Passiamo infine all'analisi delle vibrazioni molecolari. La Figura 6 mostra le direzioni del moto molecolare in ciascuno dei tre modi normali dell'acqua.



**Figura 6** - Direzioni del moto molecolare per i modi normali della molecola d'acqua. Fra parentesi sono riportate per ciascun modo normale le relative frequenze (espresse come numeri d'onda) per  $^1\text{H}_2\text{O}$ ,  $^2\text{H}_2\text{O}$  e  $^3\text{H}_2\text{O}$  (con  $^{16}\text{O}$ ) (da rif.[8]).

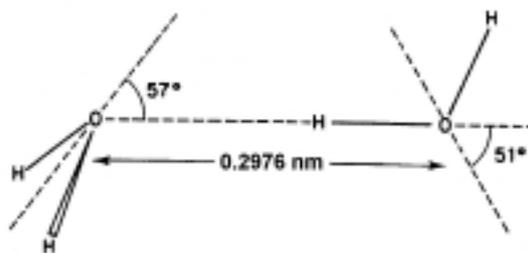
Due dei modi mantengono la simmetria molecolare  $C_{2v}$ , e siccome modificano principalmente l'angolo di legame e le lunghezze di legame, sono denominati rispettivamente bending simmetrico e stretching simmetrico. Il terzo modo normale coinvolge esclusivamente le oscillazioni in opposizione di fase delle due distanze O-H ed è chiamato stretching asimmetrico. La Figura 6 mostra che l'aumento della massa isotopica dell'idrogeno causa una netta diminuzione in tutte e tre le frequenze vibrazionali, attraverso un aumento delle masse ridotte dei moti nucleari. Naturalmente una sostituzione isotopica parziale, per esempio con formazione della molecola  $^1\text{H}^2\text{HO}$ , fa scomparire le caratteristiche di simmetria dei tre modi normali.

#### 4 STRUTTURA DEL DIMERO E NATURA DELLE FORZE INTERMOLECOLARI

Lo studio del dimero dell'acqua ha avuto un ruolo fondamentale per la comprensione delle forze intermolecolari che determinano la struttura e le proprietà del ghiaccio e dell'acqua liquida.

Come nel caso della molecola isolata, le informazioni più attendibili sulla struttura del dimero sono ottenibili me-

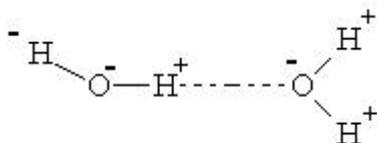
diate l'applicazione della spettroscopia a microonde. I dimeri, insieme ad altri piccoli cluster, possono essere formati nei cosiddetti fasci supersonici, cioè facendo espandere il gas nel vuoto attraverso un foro sottile. In un fascio supersonico le molecole sono caratterizzate da temperature rotazionali e vibrazionali molto basse (pochi gradi kelvin) e, per conseguenza, si può avere una elevata popolazione di cluster molecolari tenuti insieme da legami deboli (forze di van der Waals). Esperimenti di questo tipo sono stati condotti sul dimero dell'acqua da Dyke e collaboratori [9,10]. Dai livelli di energia rotazionale, usando la sostituzione isotopica sia per gli idrogeni che per gli ossigeni, fu possibile stabilire che il dimero dell'acqua possiede la struttura mostrata nella Figura 7.



**Figura 7** - Geometria del dimero dell'acqua dedotta da spettroscopia a microonde in fascio supersonico (da rif.[2]).

In pratica le due molecole d'acqua sono legate mediante un legame a idrogeno OHO lineare (entro l'errore sperimentale) di  $\sim 0,3$  nm. Il complesso possiede un piano di simmetria (il piano del foglio) contenente i tre atomi della molecola che agisce da donatore di protoni e l'ossigeno della molecola che agisce da accettore. Quest'ultima sta a sua volta in un piano perpendicolare al piano di simmetria con un angolo di orientazione di  $57^\circ$ . I diversi calcoli quantomeccanici ab initio eseguiti nel corso degli anni sul dimero dell'acqua hanno ottenuto geometrie in ottimo accordo con quella sperimentale. E' stato in particolare confermato che: 1) la dimerizzazione altera poco la geometria delle due molecole d'acqua e 2) il legame a idrogeno che si forma è essenzialmente lineare. Calcoli Hartree-Fock accurati danno un'energia di dissociazione compresa fra  $19.25 \text{ kJ mole}^{-1}$  [11] e  $20.92 \text{ kJ mole}^{-1}$  [12] e una distanza di equilibrio O...O di  $0,3$  nm. Per quanto riguarda la geometria, l'unica variazione di rilievo rispetto alle molecole isolate è un piccolo allungamento di  $\sim 0,5$  pm del legame covalente O-H che forma il legame a idrogeno. Nello stesso tempo, tutti i calcoli concordemente indicano che la costante di forza per lo stretching di questo legame diminuisce in modo significativo in seguito alla formazione del legame a idrogeno lineare. Questo fenomeno è stato osservato anche negli spettri IR e Raman dell'acqua liquida e del ghiaccio. Infatti, studi Raman dell'acqua parzialmente deuterata  $^1\text{H}^2\text{HO}$  hanno mostrato che la frequenza di stretching del legame O-H diminuisce da  $3704 \text{ cm}^{-1}$  nel vapore a  $3439 \text{ cm}^{-1}$  nell'acqua liquida e a  $3277 \text{ cm}^{-1}$  nel ghiaccio [13]. Naturalmente, appaiono anche nuove bande poiché lo stesso legame O-H...O ha i suoi propri gradi di libertà vibrazionali. Poiché i legami a idrogeno sono deboli rispetto ad un normale legame covalente, le nuove bande appaiono a frequenze molto più basse ( $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Queste osservazioni, che sono in linea con gli studi teori-

ci sul dimero dell'acqua, possono essere considerate come una manifestazione fisica del fatto che anche l'acqua liquida e il ghiaccio derivano da specifici assemblaggi delle molecole d'acqua mediante legami a idrogeno. I calcoli quantomeccanici sul dimero dell'acqua hanno messo in evidenza anche un'altra proprietà che può essere messa in relazione con il meccanismo di formazione degli edifici molecolari nell'acqua liquida e nel ghiaccio. Precisamente, la formazione del legame a idrogeno provoca uno "shift" della densità elettronica (legato al parziale carattere covalente del legame) rispetto a quella delle molecole isolate tale che gli idrogeni della molecola che funziona da accettore diventano più positivi, mentre l'ossigeno della molecola che agisce da donatore diventa più negativo.



Perciò questi atomi dovrebbero comportarsi rispettivamente come più acidi e più basici nella formazione di ulteriori legami a idrogeno con altre molecole d'acqua. In effetti, calcoli quantomeccanici accurati hanno mostrato che i trimeri e gli aggregati di maggiori dimensioni sono più stabili del semplice dimero, cioè l'interazione di una molecola d'acqua con un cluster già formato è favorita rispetto all'interazione con un'altra molecola d'acqua singola per formare un dimero. Questo carattere fortemente *cooperativo* del legame a idrogeno nell'acqua fornisce la principale chiave interpretativa per le proprietà della fase liquida e del ghiaccio.

Il calcolo quantomeccanico genera per punti la ipersuperficie di potenziale dello stato elettronico fondamentale del dimero. Attraverso una laboriosa procedura di fitting dei risultati dei calcoli è possibile ottenere una espressione in forma chiusa del potenziale intermolecolare. Tale procedura è stata per esempio realizzata da Popkie, Kinstenmacher e Clementi [11] sui loro calcoli Hartree-Fock ottenendo un ben noto potenziale denominato PKC. Questi potenziali di coppia sono molto importanti in quanto costituiscono la base per costruire i potenziali intermolecolari in sistemi a N corpi. Con tale obiettivo sono stati proposti vari potenziali modello che, oltre a riprodurre correttamente la struttura e l'energia di dissociazione del dimero, sono stati usati con discreto successo per la costruzione di potenziali efficaci per lo studio dell'acqua liquida. Un potenziale modello molto interessante dal punto di vista chimico è quello denominato BNS [14] basato sul modello di Bjerrum (Fig. 5) per le due molecole d'acqua. Per semplicità, il potenziale BNS può essere scritto nella forma

$$U(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) = U_L(R_{12}) + U_{el}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) \quad (9)$$

dove  $R_{12}$  è la distanza fra i nuclei di ossigeno e ciascuna molecola d'acqua è descritta da quattro cariche puntiformi (due  $+q_e$  corrispondenti agli atomi di idrogeno e le altre due  $-q_e$  corrispondenti ai doppietti elettronici dell'ossigeno) le cui posizioni, ai vertici di un tetraedro regolare, sono specificate dai due "set" di coordinate  $\mathbf{X}_1$  e  $\mathbf{X}_2$ . Il primo dei due contributi nella (9) è un classico potenziale a corto raggio di Lennard-Jones (Fig. 8),

$$U_L(R_{12}) = 4\epsilon \left[ \frac{\sigma}{R_{12}}^{12} - \frac{\sigma}{R_{12}}^6 \right] \quad (10)$$

il cui termine attrattivo  $-(\sigma/R_{12})^6$  rappresenta le interazioni di van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto).

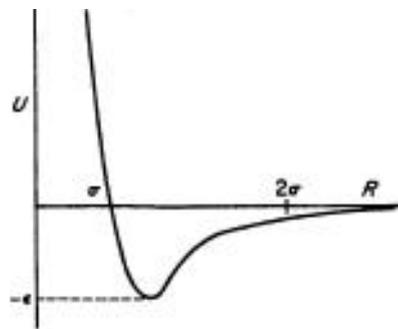


Figura 8- Potenziale a corto raggio di Lennard-Jones.

Il secondo contributo nella (9) include invece le interazioni elettrostatiche delle 16 coppie di cariche puntiformi.

Consideriamo ora il ruolo che questi potenziali di coppia possono avere nella costruzione di un potenziale per N molecole interagenti. In generale tale potenziale può essere espresso come uno sviluppo contenente termini a uno, due, tre, ...N corpi. L'utilità di questa rappresentazione del potenziale a N corpi dipende dalla sua rapidità di convergenza. La maggior parte della meccanica statistica delle fasi condensate è stata sviluppata rappresentando il potenziale come una semplice somma di potenziali di coppia:

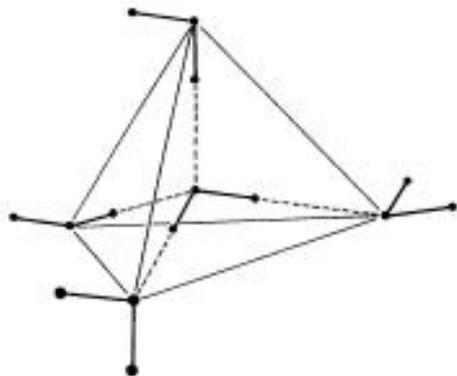
$$U_{\text{int}} = \sum_{i < j = 1}^N U^{(2)}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) \quad (11)$$

L'assunzione della additività espressa dalla (11) è un' eccellente approssimazione per sistemi di molecole non polari e poco polarizzabili ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ecc.). Più o meno significative deviazioni dalla additività si possono verificare per le sostanze polari. Nel caso dell'acqua, accurati calcoli quantomeccanici hanno mostrato che le interazioni a tre corpi  $U^{(3)}$  contribuiscono in modo significativo, mentre l'effetto delle interazioni a quattro corpi  $U^{(4)}$  è relativamente piccolo [15]. Alla luce di questi risultati, la tendenza attuale è quella di usare potenziali derivati dalla meccanica quantistica inclusivi degli effetti di non additività. Comunque, potenziali di coppia del tipo BNS, o la sua versione perfezionata detta ST2 [16], si sono mostrati sufficienti per spiegare in modo qualitativamente corretto le disposizioni delle molecole d'acqua allo stato cristallino e in parte anche allo stato liquido.

## 5 LA STRUTTURA DEL GHIACCIO

Partendo dal modello "four-point-charge" della molecola d'acqua (Fig.5) e da quanto precedentemente detto sulla struttura del dimero, è immediato giungere al seguente schema di assemblaggio del reticolo cristallino. Per formare un legame a idrogeno con una molecola vicina, la molecola d'acqua che agisce da donatore utilizza solo uno dei suoi gruppi OH. L'altro gruppo OH è libero di formare un suo proprio legame a idrogeno lineare con una seconda molecola vicina. Simultaneamente questa molecola "doubly donating" può funzionare da accettore nei ri-

guardi di altre due molecole, il che porta ad un totale di quattro molecole vicine. Ciò mostra che la coordinazione quattro è del tutto "normale" per gli aggregati di molecole d'acqua. La più favorevole configurazione spaziale è quella in cui gli atomi di ossigeno delle cinque molecole d'acqua si trovano al centro e ai vertici di un tetraedro regolare, come è mostrato nella Figura 9.



**Figura 9** - Coordinazione quattro delle molecole d'acqua mediante legami a idrogeno lineari (da rif.[8]).

Le quattro molecole d'acqua ai vertici del tetraedro possono formare ulteriori legami a idrogeno, cosicché ciascuna di esse sarà coinvolta in quattro legami a idrogeno lineari con configurazione tetraedrica. Si forma così una rete tridimensionale di legami a idrogeno lineari a coordinazione quattro. Studi di diffrazione di raggi X e di neutroni hanno confermato questa previsione. La struttura cristallina del ghiaccio esagonale Ih è mostrata nella Figura 10, che evidenzia la rete tetraedrica di legami a idrogeno.



**Figura 10** - Struttura cristallina del ghiaccio esagonale Ih. Nello schema sono riportate soltanto le posizioni degli atomi di ossigeno e i legami a idrogeno O-H-O (da rif.[2]).

Mediante tecniche di diffrazione neutronica è stato possibile stabilire che gli atomi di idrogeno si situano molto vicini agli assi O...O. Se l'angolo di legame HÔH fosse di 104,5° come nella fase gassosa gli idrogeni si dovrebbero trovare circa 2° fuori dall'asse O...O, ma le misure non possono fissare la loro posizione con tale accuratezza.

56 Dalla Figura 10 si può intuire che l'edificio cristallino del ghiaccio normale contiene una grande quantità di spazio vuoto rispetto a strutture esagonali di massima compattezza in cui per ogni molecola ve ne sono 12 immediata-

mente adiacenti. Allora, il fatto anomalo che al punto di congelamento l'acqua liquida è più densa del ghiaccio è attribuibile più alla bassa densità del ghiaccio che all'alta densità dell'acqua. E' ragionevole pensare che l'ulteriore aumento della densità passando da 0 a 4 °C (a  $P = 1$  atm) sia dovuto ad una graduale perdita di ordine a corto raggio simile a quello del ghiaccio I, accompagnata da un parziale collasso strutturale. Un'altra importante conseguenza della bassa densità del ghiaccio I è l'elevato numero di modificazioni strutturali che esso subisce all'aumentare della pressione (Figura 4). Le fasi solide ad alta pressione hanno in comune con la fase I la caratteristica che ogni atomo di ossigeno è legato mediante ponti a idrogeno a quattro atomi di ossigeno adiacenti con distanze O...O di ~0.28 nm. Nella fase I questi legami sono pressoché lineari con angoli tetraedrici, mentre nelle fasi ad alta pressione gli angoli sono distorti e per conseguenza alcune delle distanze fra atomi di ossigeno non legati risultano molto ridotte rispetto alle corrispondenti distanze nella fase I.

Esiste anche un'altra convincente prova del fatto che la struttura del ghiaccio è basata su una rete di legami a idrogeno. La Figura 9 mostra che ciascun atomo di ossigeno è legato con ponti a idrogeno ad altri quattro, con due distanze OH corte (pressoché uguali a quelle della molecola libera) e due lunghe. Poiché l'orientazione dei legami O-H è casuale, si avrà in pratica un sottoreticolo disordinato di atomi di idrogeno. Ciò comporta un'entropia residua che fu per la prima volta calcolata da Pauling [17]. In breve, un cristallo con  $N$  molecole d'acqua possiede  $2N$  atomi di idrogeno per ciascuno dei quali vi sono due possibili posizioni lungo un asse di un legame O...O. Ciò darebbe luogo a  $2^{2N}$  configurazioni distinte. D'altra parte, i quattro idrogeni che circondano ogni ossigeno danno luogo a 16 configurazioni, ma solo sei di esse producono la specie  $H_2O$  energeticamente favorita. Allora, trascurando la piccola frazione di forme ionizzate ( $H_3O^+$ , etc.), il numero totale di configurazioni degli atomi di idrogeno del cristallo è:

$$(12)$$

Perciò l'entropia residua per mole è:

$$S = k \ln \Omega = R \ln \left( \frac{3}{2} \right) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (13)$$

Questo valore, che è in ottimo accordo con quello dedotto da dati termici per il ghiaccio I, permise di avvalorare l'ipotesi (prima della sua conferma mediante misure di diffrazione neutronica) che gli atomi di idrogeno non erano posti al centro dei legami O...O, ma erano più vicini ad un atomo di ossigeno che all'altro.

## 6 LA STRUTTURA DELL'ACQUA LIQUIDA

L'uso del termine "struttura" per un liquido richiede una preliminare spiegazione. In generale una struttura è definita da un "set" di coordinate di atomi e molecole e contiene elementi di periodicità. Tali caratteristiche sono proprie di un solido cristallino, come mostrato dalla Figura 10 per il ghiaccio esagonale. In tal caso la struttura può essere dedotta dai risultati di esperimenti di diffrazione di raggi X e neutroni. Al contrario i fluidi (liquidi o gas) sono mezzi isotropi e omogenei, privi di ordine periodico, e non possono essere descritti da un definito insieme di coordi-

nate molecolari. E' perciò che un gas non può dare luogo a fenomeni di diffrazione, a parte quelli derivanti dalla spaziatura regolare degli atomi all'interno delle molecole (scattering elettronico). Da questo punto di vista, comunque, i liquidi occupano una posizione intermedia fra i solidi cristallini e i gas. Essi infatti danno luogo a diffrazione dovuta a regolari spaziature fra atomi di molecole diverse, ma i picchi di diffrazione sono molto meno netti e numerosi di quelli prodotti da un solido. In breve l'esperimento consiste nel sottoporre un campione sottile di liquido a una radiazione di lunghezza d'onda  $\lambda$ , dove  $\lambda$  è dell'ordine delle spaziature molecolari, e nel determinare l'intensità della radiazione diffusa  $I(\vartheta)$  in funzione dell'angolo di scattering  $\vartheta$ . Questa grandezza è la trasformata di Fourier della funzione di distribuzione radiale  $g(r)$  che misura la probabilità di trovare un atomo alla distanza  $r$  da un atomo dato. Allora, se  $g(r)$  è grande per un dato valore di  $r$ , vi sarà una separazione atomica favorita, piuttosto che una distribuzione completamente casuale di atomi, nel qual caso  $g(r) = 1$ . La funzione di distribuzione radiale è una delle più fondamentali proprietà di un liquido. Vi sono due motivi per questo. Il primo è che la funzione di distribuzione è determinata dal potenziale di interazione intermolecolare  $U$  e si possono derivare relazioni formali fra  $g(r)$  e  $U$ . In secondo luogo, assumendo che il potenziale sia esprimibile come somma di potenziali di coppia (eq.11), le funzioni termodinamiche del liquido possono essere scritte in termini di  $g(r)$ . Ad esempio, per un potenziale di coppia dipendente solo dalla distanza, la pressione è data da

$$P = kT\rho - \frac{\rho^2}{6} \int_0^{\infty} r \frac{dU^{(2)}(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr . \quad (14)$$

Nella (14), nota come *equazione della pressione*, il primo termine a destra descrive il comportamento ideale e il secondo tiene conto delle interazioni fra le molecole. In altre parole  $U^{(2)}(r)$  e  $g(r)$  costituiscono un ponte fra le misure strutturali e le funzioni termodinamiche di equilibrio.

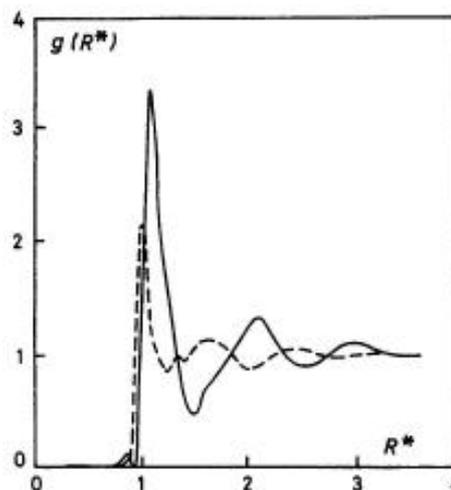
Per tali motivi la maggior parte delle attuali conoscenze sull'acqua liquida sono derivate dalla funzione di distribuzione radiale ottenuta sperimentalmente con tecniche di diffrazione o calcolata con i metodi della meccanica statistica.

La funzione di distribuzione radiale dedotta da misure di diffrazione di raggi X include la correlazione posizionale sia per gli atomi di ossigeno che per quelli di idrogeno, anche se lo "scattering" dei raggi X è dovuto prevalentemente agli atomi di ossigeno. Comunque, la combinazione di diversi esperimenti di scattering ha consentito di ottenere funzioni di distribuzione separate per i differenti atomi,  $g_{OO}$ ,  $g_{OH}$  e  $g_{HH}$  [18]. La funzione  $g_{OO}$  è rappresentata nella Figura 11 che riporta, a scopo di confronto, anche la funzione di distribuzione per l'argon liquido. L'ascissa è scelta in modo da consentire un confronto diretto:

$R^* = \frac{r}{\sigma}$ , dove  $\sigma$  è il diametro di van der Waals della molecola. Il picco netto a  $R^* \cong 1$  indica che nello stato liquido vi è una distanza di separazione favorita molto vicina a quella osservata nel cristallo ( $R^* \cong 1$ ). Il numero di atomi in questa prima sfera di coordinazione può essere espresso da

$$n(r') = \rho \int_0^{r'} g(r) 4\pi r^2 dr , \quad (15)$$

dove  $r'$  è la posizione del primo minimo di  $g(r)$  e  $\rho$  è la densità.



**Figura 11** - Funzione di distribuzione radiale per gli atomi di ossigeno nell'acqua (linea tratteggiata) a 277 K e 1 atm. e per l'argon (linea continua) a 84.25 K e 0.7 atm., in funzione della distanza  $R^* = \rho/\sigma$ , con  $\sigma = 282$  pm per l'acqua e  $\sigma = 340$  pm per l'argon (da rif.[7]).

Facendo l'integrazione si ottiene  $n \cong 10$  per l'argon e  $n \cong 4.4$  per l'acqua. Misure di scattering a temperature superiori hanno mostrato che per l'argon  $n$  diminuisce piuttosto rapidamente, mentre per l'acqua  $n$  aumenta leggermente e raggiunge il valore 5 alla temperatura di ebollizione. Il secondo picco nella  $g(R^*)$  si presenta a  $R^* \cong 2$  per l'argon ( $\sim 0.68$  nm) e a  $R^* \cong 1.6$  per l'acqua ( $\sim 0.45$  nm). Le oscillazioni di  $g(R^*)$  subiscono un rapido smorzamento e dopo un terzo debole picco, che si presenta a  $R^* \cong 3$  ( $\sim 1$  nm) per l'argon e a  $R^* \cong 2.5$  ( $\sim 0.7$  nm) per l'acqua, scompaiono del tutto. Ciò mostra che l'ordine nei liquidi è locale con un raggio di azione di due o tre diametri molecolari.

Queste osservazioni sperimentali possono essere interpretate nel modo seguente. Nello stato cristallino gli atomi di argon sono completamente impaccati con numero di coordinazione 12. Nel liquido questo arrangiamento è leggermente perturbato, ma rimangono relativamente alte concentrazioni di atomi a circa  $\sigma = 0.34$  nm,  $2\sigma = 0.68$  nm e  $3\sigma = 1.02$  nm. I numeri di coordinazione diminuiscono leggermente rispetto al cristallo a causa della espansione associata alla fusione. Nel complesso l'argon liquido si comporta come un liquido di sfere rigide. D'altra parte nell'acqua le interazioni intermolecolari hanno un carattere altamente direzionale dovuto alla formazione di legami a idrogeno. Infatti, la funzione di distribuzione delle distanze O...O è in accordo con un arrangiamento tetraedrico di molecole attorno ad una molecola data. Ciò è messo in evidenza, in particolare, dal fatto che la seconda più corta distanza O...O è  $R^* \cong 1.6$  ( $\sim 0.45$  nm), quasi uguale a quella deducibile da un arrangiamento tetraedrico regolare  $[2 \times 0.282 \times \sin(109.5^\circ/2) = 0.46$  nm]. Questi parametri sono molto simili a quelli del ghiaccio I dove la prima e la seconda distanza O...O sono 276 pm e 475 pm. Comunque, ghiaccio e acqua si differenziano nettamente per ciò che riguarda la terza distanza (ghiaccio 0,52 nm, acqua liquida 0,70 nm). Il numero di coordinazione del primo guscio è leggermente superiore a quello del ghiaccio e aumenta all'au-

mentare della temperatura nonostante la normale dilatazione termica del liquido. Questo andamento, opposto a quello osservato per Ar liquido, riflette il fatto che la fusione è accompagnata da un parziale collasso della struttura (con relativo aumento della densità) e che tale collasso continua all'aumentare di  $T$ . Un altro importante indicatore di struttura è la larghezza dei picchi nella  $g(R^*)$ . Infatti un picco stretto indica una piccola dispersione dei valori di  $(R^*)$  attorno al valore più probabile. Secondo questo criterio, l'acqua è più strutturata dell'argon perché il primo picco (a metà altezza) è più stretto del primo picco dell'argon (Fig.11). Questa maggiore strutturazione è naturalmente dovuta alla maggiore forza del legame a idrogeno rispetto alle interazioni atomo-atomo nell'argon (per una trattazione più approfondita vedi rif.[19]).

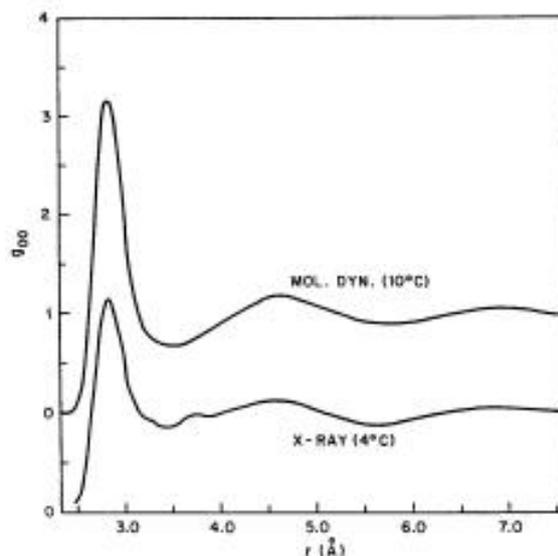
Come accennato in precedenza, le funzioni di distribuzione radiali possono essere ottenute teoricamente dalla meccanica statistica. La determinazione diretta dai principi primi passa attraverso la soluzione approssimata di complesse equazioni integrali. Comunque, l'avvento di calcolatori elettronici sempre più veloci ha consentito lo sviluppo di efficienti tecniche numeriche che vanno sotto il nome di *computer simulations*. Tali tecniche consentono innanzitutto di mettere a punto potenziali efficaci come, ad esempio, quelli discussi nel paragrafo 4. Inoltre consentono di esplorare regioni della superficie  $P$ - $V$ - $T$  inaccessibili all'esperimento e possono fornire rivelatrici descrizioni grafiche delle disposizioni e dei moti molecolari. Con i calcolatori dell'attuale generazione è possibile trattare sistemi con più di  $10^4$  particelle ottenendo simulazioni del fluido reale la cui attendibilità è limitata solo dal grado di accuratezza del potenziale intermolecolare usato.

Sono state sviluppate due diverse tecniche di simulazione: il metodo Monte Carlo introdotto da Metropolis e coll. [20] e il metodo della Dinamica Molecolare sviluppato da Alder e coll. [21].

La descrizione di queste tecniche di calcolo, oggi diffusamente utilizzate per lo studio di sistemi a molti corpi, va oltre gli scopi del presente articolo. Verranno solo brevemente discussi, a titolo di esempio, i risultati ottenuti da Stillinger e Rahman mediante la dinamica molecolare usando il potenziale ST2 [16]. La funzione di distribuzione delle distanze O-O ottenuta da Stillinger e Rahman è rappresentata nella Figura 12 insieme a quella ottenuta dalle misure di diffrazione di raggi X [18] (Fig.12). Le due curve sono in buon accordo. In particolare le posizioni del primo picco differiscono solo di 1 pm e anche i due larghi massimi successivi hanno praticamente uguali posizioni. Le increspature della curva sperimentale fra 0,3 e 0,4 nm sono generalmente attribuibili ad artefatti del trattamento dei dati sperimentali, perciò la loro assenza nella curva teorica non è imputabile a inadeguatezza del potenziale ST2.

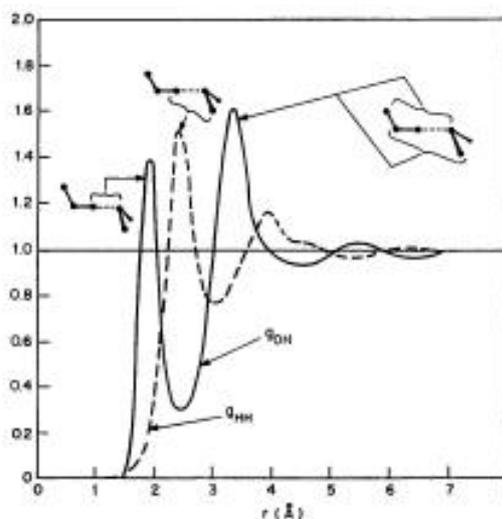
Le curve  $g_{OO}$  sono state anche calcolate per diversi valori di  $T$  trovando anche in questo caso andamenti in buon accordo con i dati sperimentali. E' stato infatti trovato che, aumentando la temperatura, l'ampiezza di oscillazione della funzione attorno all'unità diminuisce, mentre il numero medio di coordinazione (eq.15) aumenta leggermente. In conclusione sulla base delle evidenze derivate dalla funzione  $g_{OO}$ , si può concludere che la dinamica molecolare con il potenziale ST2 fornisce una rappresentazione strutturale abbastanza buona dell'acqua liquida e conferma che nella fase liquida esiste localmente un ordi-

ne tetraedrico simile a quello del ghiaccio.



**Figura 12** - Funzione di distribuzione delle distanze O-O per l'acqua liquida. Confronto fra i risultati di dinamica molecolare e quelli di diffrazione dei raggi X (da rif.[8]) ( $1\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$ )

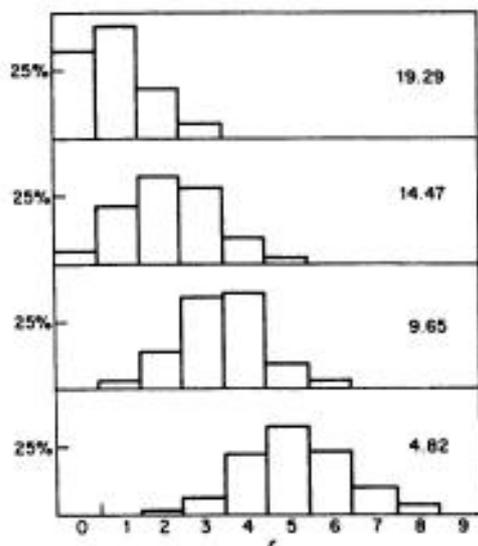
È anche interessante notare che i calcoli di dinamica molecolare possono fornire con estrema facilità anche le funzioni  $g_{OH}$  e  $g_{HH}$  la cui determinazione sperimentale è complessa e richiede assunzioni sulla natura dell'ordine locale [18]. Le funzioni di distribuzione delle distanze O-H e H-H ottenute da Stillinger e Rahman sono mostrate nella Figura 13. Le strutture che contribuiscono in modo prevalente ai picchi principali sono facilmente assegnabili in termini di legame a idrogeno fra molecole contigue. Le curve di Fig. 13 sono qualitativamente in buon accordo con le curve costruite da Narten sulla base dei dati sperimentali, assumendo che nel liquido l'organizzazione tetraedrica sia quella dominante. Infine alcune delle peculiarità dell'acqua, ad esempio il comportamento anomalo del coefficiente di comprimibilità isoterma, sono state ottenute qualitativamente mediante le simulazioni ST2.



**Figura 13** - Funzioni di distribuzione  $g_{OH}$  e  $g_{HH}$  per il modello ST2 dell'acqua liquida (da rif.[8]).

Una questione interessante in relazione alla struttura di "bulk" dell'acqua liquida è il numero di legami a idrogeno

in cui ciascuna molecola d'acqua è impegnata. Nel caso del ghiaccio è legittimo assumere che ogni molecola formi legami a idrogeno esclusivamente con le sue quattro immediate vicine. Nel liquido, comunque, non vi può essere una netta distinzione fra molecole "hydrogen-bonded" e molecole "non-hydrogen-bonded". Vi sarà piuttosto un'ampia gamma di interazioni O-H...O senza una netta linea di confine fra le due situazioni. Si può allora stabilire convenzionalmente un limite minimo di energia richiesto affinché un legame sia classificato come legame a idrogeno e si può così dedurre dai risultati di dinamica molecolare la distribuzione delle molecole secondo il numero di legami a idrogeno in cui sono impegnate. I risultati ottenuti con varie soglie di energia di legame da simulazioni BNS [22] sono mostrati nella figura 14 (simili istogrammi sono stati ottenuti usando il potenziale ST2 [23]). È interessante notare che il massimo della distribuzione si trova a  $r = 5$  con la soglia più bassa, ma si sposta su  $r = 1$  quando l'energia diventa confrontabile con quella del legame a idrogeno nel dimero. A questi valori di soglia la percentuale di molecole che non formano alcun legame a idrogeno è piuttosto elevata. Da questo punto di vista, l'idea che il legame a idrogeno sia il fattore di struttura dominante nell'acqua liquida deve essere considerata con cautela. Comunque, i risultati della Figura 14 hanno una importante caratteristica: qualunque sia la soglia di energia scelta per il legame a idrogeno, la funzione di distribuzione del numero di legami a idrogeno per molecola presenta sempre un singolo massimo.



**Figura 14** - Distribuzione delle molecole secondo il numero di legami a idrogeno  $r$ . I numeri nei riquadri indicano le soglie di energia (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) usate per il conteggio dei legami a idrogeno (da rif.[2]).

Ciò implica che l'acqua liquida può essere considerata come un sistema strutturalmente uniforme ma basato su una rete incompleta di legami a idrogeno variamente distorti, con un grado medio di distorsione dipendente dalla temperatura (e dalla pressione). Questo modello (detto anche "continuum model") è attualmente più accreditato di altri modelli (proposti essenzialmente durante gli anni sessanta) basati sulla coesistenza di due distinte forme di acqua, quella monomerica "non-hydrogen-bonded" e quella "hydrogen-bonded". Di tali modelli, indicati in ge-

nerale come "two-state models", esistono due tipologie: quella della miscela e quella dell'acqua interstiziale. Nella sua versione più semplice, il modello della miscela assume che nell'acqua vi siano regioni strutturate, analoghe al ghiaccio, e regioni fluide che si muovono nel liquido attraverso un continuo processo di rottura e riformazione di legami a idrogeno. Le relative proporzioni delle due regioni cambieranno in funzione di  $T$  e  $P$ . Il modello interstiziale è basato sull'idea che il grosso dell'acqua liquida sia come il ghiaccio, seppure con legami a idrogeno distorti, ma che lo spazio vuoto del reticolo sia in parte occupato da acqua in forma monomerica. Il riempimento degli spazi interstiziali è usato per spiegare l'aumento della densità associato alla fusione del ghiaccio. La presenza di una spalla nella banda Raman dell'acqua liquida corrispondente allo stretching O-H è stata riportata come prova dell'esistenza di due diversi intorni molecolari e, quindi, della validità di un modello a due stati [24]. Su questa interpretazione degli spettri Raman esistono comunque opinioni diverse che hanno portato ad un'accesa controversia sulla attendibilità dei modelli a due stati [25,26]. D'altra parte, i risultati delle simulazioni al computer sono concordemente a favore del modello continuo. Infatti, se i modelli della miscela e interstiziale fossero veri la distribuzione delle molecole secondo il numero di legami a idrogeno dovrebbe essere bimodale, con un massimo a  $r = 0$  rappresentativo delle molecole libere e un secondo massimo a  $r = 4$  corrispondente alle molecole appartenenti alla rete di legami a idrogeno. Simili distribuzioni non sono state trovate. È interessante notare che già nel 1951 Pople [27] aveva proposto per l'acqua liquida un modello continuo basato sull'esistenza di un reticolo di legami a idrogeno variamente distorti e aveva fornito una valutazione statistica dell'angolo medio fra la direzione del legame O-H e l'asse O...O descrivendo l'energia di distorsione in termini di una costante di forza di "bending" del legame a idrogeno. Nel 1969, Eisenberg e Kauzmann conclusero il loro libro sulla struttura e le proprietà dell'acqua [28] dicendo: "The present authors believe that distorted hydrogen-bond models merit further investigation. Pople's 'hydrogen-bond bending-force constant' is clearly too simple to give a good representation of the forces between water molecules. Calculations based on more realistic potential functions would be extremely interesting."

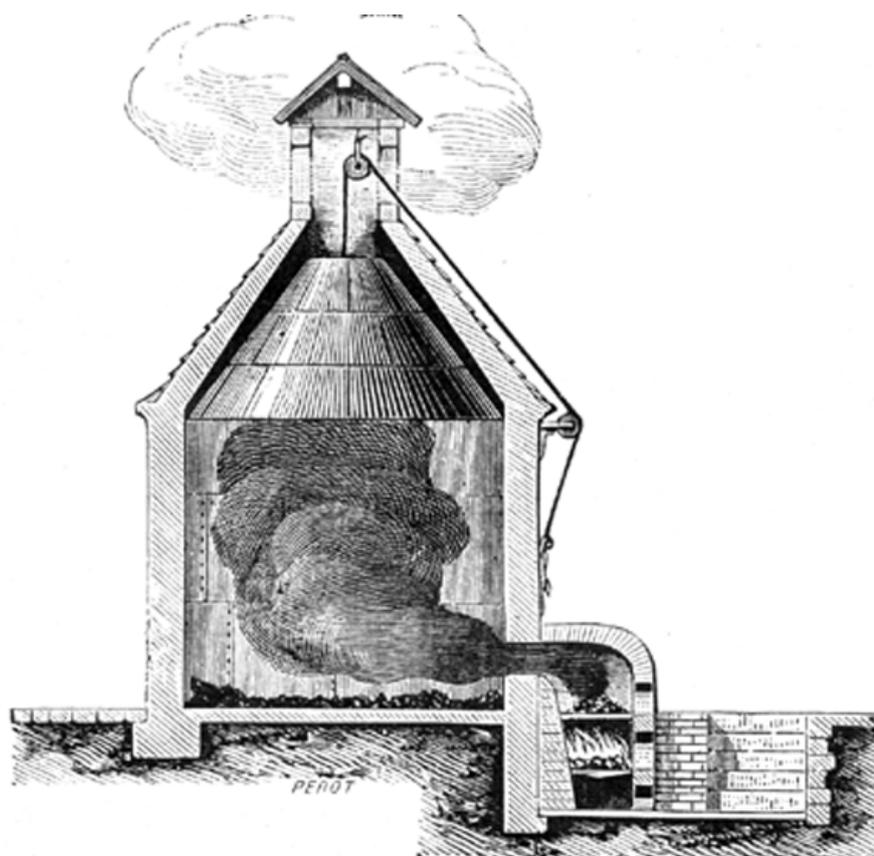
Il successivo grande sviluppo di *computer simulations* basate su campi di forze sempre più realistici ha corrisposto in pieno a questo auspicio e ha sostanzialmente convalidato il modello di Pople. Un aspetto molto incoraggiante di questi studi è quello di aver dimostrato che il modello continuo dell'acqua allo stato liquido è perfettamente compatibile con le funzioni di distribuzione radiale ottenute dalle misure diffrattometriche.

*Questo testo non contiene dati originali. Esso rappresenta una sintesi di alcuni dei principali studi sulle proprietà dell'acqua tratta dalle fonti citate nella bibliografia.*

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] R. A. Alberty e R. J. Silbey, *Physical Chemistry*, II ediz., capitolo 1, J. Wiley, New York, (1997).
- [2] J. N. Murrell e A. D. Jenkins, *Properties of Liquids and Solutions*, capitoli 1-3 e 8, J. Wiley, New York, (1994).

- [3] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, IV ediz., capitoli 6 e 22, Oxford University Press, (1990).
- [4] W. S. Benedict, N. Gailar e E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24**(1956)1139.
- [5] T. R. Dyke e J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **59**(1973)3125.
- [6] N. Bjerrum, *Science* **115** (1952) 385.
- [7] F. Franks, *Water*, The Royal Society of Chemistry, London (1983);
- [8] F. H. Stillinger, "Theory and Molecular Models for Water", *Adv. Chem. Phys.* **31** (1975) 1.
- [9] T. R. Dyke, K. M. Mack e J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **66**(1977)498.
- [10] J. A. Odutola e T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **72**(1980)5062.
- [11] H. Popkie, H. Kistenmacher e E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **59**(1973)1325).
- [12] D. Hankins, J. W. Moskowitz e F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **53**(1970)1544.
- [13] T.T. Wall e D.F. Hornig, *J.Chem.Phys.* **43**(1965)2079.
- [14] A. Ben-Naim e F.H. Stillinger, *Water and aqueous solutions*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- [15] U.Nieser, G. Corongiu, E. Clementi, G.R. Kneller e D.K. Bhattacharya, *J.Phys.Chem.* **94**(1990) 7949.
- [16] F.H. Stillinger e A. Rahman, *J.Chem.Phys.* **60** (1974)1545.
- [17] L. Pauling, *J.Am.Chem.Soc.* **57**(1935)2680.
- [18] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **56**(1972)5681.
- [19] *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol.1, ed. F. Franks, Plenum Press, London e New York (1972).
- [20] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**(1953)1087.
- [21] B.J.Alder e T.E. Wainwright, *J.Chem.Phys.* **27**(1957)1208; *J.Chem.Phys.* **31**(1959)459.
- [22] A. Rahman e F.H. Stillinger, *J.Chem.Phys.* **55**(1971)3336.
- [23] F.H. Stillinger e A. Rahman, *J.Chem.Phys.* **61**(1974)4973.
- [24] G.E. Walrafen, *J.Chem.Phys.* **48**(1968)244.
- [25] J. Schiffer, *J.Chem.Phys.* **50**(1969)566.
- [26] G.E. Walrafen, *J.Chem.Phys.* **50**(1969)567.
- [27] J.A. Pople, *Proc.R.Soc A***205**(1951)163.
- [28] D.Eisenberg e W.Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, London (1969).



Préparation du noir de fumée.

## Berzelius e la cultura della chimica nell'ottocento

FERDINANDO ABBRI (\*)

Presso l'Accademia Reale delle Scienze di Stoccolma si conserva un quadro a olio di Olov J. Södermark del 1843 che ritrae, in maniera ufficiale, il chimico Jöns Jacob Berzelius (1779-1848). Questo ritratto è particolarmente istruttivo sul piano storico, non a ragione di particolari qualità artistiche ma per comprendere il significato e la sanzione formale di una grande avventura professionale dedicata alla scienza, e alla chimica in particolare. Su uno sfondo costituito da volumi e strumenti scientifici il pittore ha ritratto Berzelius al culmine della sua carriera, appoggiato ad un tavolo e in veste ufficiale e con le principali onorificenze appuntate sulla giacca e ben in rilievo per l'osservatore. A quel tempo Berzelius era membro di tutte le istituzioni scientifiche svedesi e di ben 84 accademie straniere. Giova poi ricordare che nel 1835 re Karl XIV Johan di Svezia, in occasione del matrimonio di Berzelius, gli aveva concesso il titolo nobiliare di barone. Questo ritratto contrasta con quello di Humphry Davy, presso la National Portrait Gallery di Londra, cioè di un altro grande chimico del primo ottocento: la composizione figurativa è simile, con il tavolo, gli strumenti e i libri, ma il ritratto di Davy è quello di un giovane studioso e sognante filosofo romantico, quasi privo di ufficialità, là dove quello di Berzelius è il ritratto di un uomo accademico di scienza in pieno Ottocento.

È noto che nell'attuale storiografia della scienza il ricorso a fonti non tradizionali come quelle iconografiche costituisce una risorsa non trascurabile per ricostruire capitoli dello sviluppo del sapere scientifico. L'utilizzazione di tecniche interpretative tipiche della storia delle arti figurative ha permesso alla storia della scienza di chiarire dimensioni culturali specifiche della conoscenza scientifica rispetto ad un determinato contesto socio-politico. Un'analisi dettagliata e comparativa dei ritratti dei "chimici" tra la fine del Settecento e la prima metà dell'Ottocento consente, ad esempio, di comprendere in maniera più precisa i mutamenti nella percezione sociale di una scienza in forte dinamismo come era a quel tempo la chimica.

Il quadro di Södermark può essere posto in contrasto anche con il cosiddetto ritratto (un acquarello d'ignoto risalente circa al 1810) dell'affamato Berzelius, ossia quello di un giovane, povero studente di medicina all'Università di Uppsala perché queste due immagini ci consentono d'apprezzare la straordinaria carriera compiuta da un orfano del



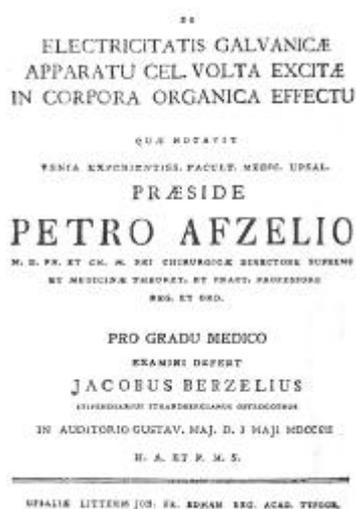
Giovanni Giacomo Berzelius.  
Litografia di Stöcker, da un  
ritratto di Södermark.

la provincia svedese grazie alla scienza e alla nuova cultura della chimica che si affermò nell'Ottocento. Ma all'affermazione di questa cultura, alla sua costruzione sociale e istituzionale Berzelius contribuì in maniera straordinaria e la sua biografia è un caso di professionalizzazione della ricerca chimica.

Berzelius cominciò i suoi studi al *Gymnasium* di Linköping allo scopo d'intraprendere la carriera ecclesiastica seguendo una tradizione di famiglia. La passione per le scienze naturali lo indusse a iscriversi alla Facoltà di medicina dell'Università di Uppsala. Nel 1798 studiò, con un suo fratellastro, gli *Anfangsgründe der antiphlogistischen Chemie* (1792) di Christoph Girtanner (1760-1800), ossia un manuale di chimica antiflogistica, lavoisieriana e la formazione di Berzelius come chimico fu del tutto da autodidatta perché Johan Afzelius, il chimico di Uppsala, non fu in grado di offrirgli nessun orientamento nella teoria e nella pratica sperimentale. A quel tempo la grande stagione della chimica svedese, segnata in campo teorico e sperimentale dalle idee e dall'opera di J.G. Wallerius, C.W. Scheele e T.O. Bergman, era tramontata mentre era ancora attiva la comunità dei chimici pratici, impiegati nelle attività produttive, in campo mineralogico e metallurgico, della Svezia. Sino al 1807 la carriera di Berzelius, sostenuta da medici termali come Sven Hedin e soprattutto da un proprietario di miniere interessato alla chimica e alla mineralogia come Wilhelm Hisinger, fu produttiva in campo medico e nella ricerca elettrochimica – al 1802 risale il suo *Afhandling om Galvanismen* – mineralogica e nella chimica medica (tra il 1806 e il 1808 pubblicò i due volumi di *Föreläsningar i djurkemien*, cioè *Lezioni di chimica animale*), ma si presentò assai difficile sul piano istituziona-

(\*) Dipartimento di Studi Storico-sociali e filosofici Università di Siena, Arezzo

le, economico e professionale. Mutamenti significativi si verificarono dopo il 1807: Berzelius divenne professore di medicina e farmacia al Collegio medico-chirurgico di Stoccolma, che nel 1810 si trasformò in Karolinska Institutet, avendo così uno stipendio e l'accesso ad un laboratorio, e nel 1808 divenne membro dell'Accademia reale svedese delle scienze di Stoccolma. La istituzione accademica settecentesca fu il luogo principale di ricerca per Berzelius e di formazione di giovani chimici, in particolare tedeschi, che si trasferirono a Stoccolma per lavorare e perfezionarsi con lui. Nel 1819 divenne segretario dell'Accademia e poté costruirsi un laboratorio presso la sede dell'Accademia nella città vecchia (Gamla Stan) di Stoccolma e dal 1828 il laboratorio di chimica nella nuova sede dell'Accademia in Drottningsgatan continuò a rappresentare uno dei luoghi principali della innovazione chimica europea.



Tra il 1807 e il 1818 Berzelius fece diversi viaggi sul continente, incontrando H.C. Ørsted, lo scopritore dell'elettromagnetismo, e nel 1812 in Inghilterra incontrò H. Davy, mentre nel 1818 a Parigi poté fare ricerche con Dulong a Arcueil, nella casa di C.-L. Berthollet. Nel rientrare a Stoccolma visitò i principali chimici tedeschi, stabilendo dei legami saldi che furono rafforzati dai pellegrinaggi di giovani chimici a Stoccolma, presso il laboratorio di Berzelius: C.G. Gmelin, E. Mitscherlich, Gustav e Heinrich Rose, F. Wöhler si perfezionarono con Berzelius. Quest'ultimo divenne sempre più il simbolo della chimica a ragione della sua produttività scientifica e letteraria.

Nelle pagine che seguono non intendo ricostruire le varie scoperte e ricerche di Berzelius né il destino della sua teoria dualistica. Dopo avere ricordato in maniera del tutto sommaria le sue principali concezioni, intendo mettere in evidenza il ruolo svolto da Berzelius nella costruzione di una cultura della chimica. È banale sottolineare che nel corso dell'Ottocento la chimica divenne una delle principali discipline scientifiche, dotata di un grande dinamismo, produttività e pienamente professionalizzata. Era un settore di ricerca di grande attrazione per i giovani tanto che negli Stati tedeschi la formazione di chimici risultò ad un certo punto numericamente in eccesso rispetto alle esigenze di ricerca e di impiego nelle università e nelle industrie. Questa situazione costituiva una novità rispetto ad un passato recente perché non solo i principali "chimici-

ci" di tardo settecento (da Black a Cavendish, da Priestley a Lavoisier, da Scheele ai farmacisti tedeschi) non erano chimici di professione ma agli inizi dell'Ottocento teorici e sperimentatori geniali come Davy, John Dalton e lo stesso Berzelius avevano faticato non poco per individuare un contesto istituzionale appropriato alla loro ricerca in campo chimico. Fu presso la Royal Institution di Londra e la Manchester Academy, ossia istituzioni nate grazie ad imprenditori, commercianti e proprietari terrieri, che Davy e Dalton trovarono, rispettivamente, uno spazio ufficiale e istituzionale per le loro ricerche. Ritengo pertanto che la ricostruzione del contributo offerto da Berzelius nel porre la chimica al centro dell'attenzione scientifica, nel fare maturare, attraverso un'instancabile opera di diffusione d'informazione, un pubblico per la chimica, nel far mutare la percezione tradizionale del sapere chimico costituisca un capitolo importante della storia della scienza nel secolo XIX.

Com'è noto ad ogni studioso appassionato di storia della chimica, Berzelius fu un instancabile e produttivo sperimentatore e ricercatore e al suo nome sono legate scoperte e innovazioni teoriche. I suoi contributi iniziali furono dedicati alla elettrochimica e le sue ricerche con la pila della Società galvanica di Stoccolma, la più grande esistente a quel tempo in Svezia, gli consentirono lo studio degli effetti della corrente su molti sali di potassio, calcio, sodio e d'ammonio. L'osservazione dell'accumulazione di certe sostanze al polo positivo e di altre al polo negativo, l'ammissione che l'elettricità svolgeva un ruolo primario nell'unione degli elementi chimici, la fedeltà alle idee di Lavoisier sul ruolo centrale dell'ossigeno come componente di acidi e di basi, lo portarono in seguito all'elaborazione della sua celebre teoria dualistica. Berzelius offrì contributi decisivi alla soluzione del problema della composizione delle sostanze che era ancora di attualità sulla scia della controversia tra Berthollet e Proust e dal momento che non erano chiare le ragioni teoriche, fondative di una composizione fissa dei composti. Qui s'incontra una caratteristica centrale del modo di fare scienza dello svedese: lo studio sistematico della letteratura scientifica corrente sull'argomento. Nell'affrontare uno specifico tema Berzelius teorizzò e fece ricorso allo studio della bibliografia aggiornata su quell'argomento. Nel considerare le questioni stechiometriche Berzelius lesse le opere del chimico tedesco Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), autore degli *Anfangsgründe der Stöchiometrie* (Fondamenti di Stechiometria, 1792-94) e di *Über die neuern Gegenstände der Chemie* (Sui nuovi oggetti della chimica, 1791-1802), e trovò che giungeva alle sue stesse conclusioni, ossia forniva una vera e propria dimostrazione delle proporzioni definite. Attraverso un'impressionante serie di analisi chimiche dei sali pervenne ad una conferma sperimentale di tale tipologia di proporzioni nella combinazione chimica. Nel 1810 pubblicò in svedese un *Försök* ossia un saggio per scoprire le proporzioni definite (*bestämde proportioner*) secondo le quali le parti componenti la natura inorganica sono unite, che era destinato a costituire un punto fondamentale nella storia della chimica, di fondazione della dinamica chimica e delle sue leggi (proporzioni definite, equivalenti e multiple). Contiene infatti un'analisi sistematica delle proporzioni secondo le quali gli elementi si combinano in un gran numero di ossidi, acidi e sali. La successiva conoscenza dell'opera di Wollaston, di Davy sulle proporzioni chimiche e infine di Dalton e delle regole daltoniane di combinazione chimica gli fece individuare la

base teorica della legge delle proporzioni definite. L'adesione ad una forma di atomismo chimico, le ricerche sperimentali sugli ossidi e sulla composizione definita degli ossidi metallici non solo rafforzarono la sua convinzione nella validità della legge delle proporzioni definite ma lo indussero a determinare i pesi atomici degli elementi che erano oggetto delle sue ricerche. È da dire che l'atomismo chimico di Berzelius è assai diverso dall'atomismo di Dalton perché Berzelius privilegiò le regole di combinazione rispetto ad un'ontologia di tipo atomistico ma Berzelius si considerò sempre un atomista. Le scoperte della legge di Dulong e Petit e dell'isomorfismo (1818) da parte di Mitscherlich – il chimico tedesco più caro a Berzelius – rafforzarono nello svedese la convinzione della validità del suo approccio alla determinazione delle composizioni chimiche e dei pesi atomici degli elementi. Nel 1819 Berzelius pubblicò a Parigi il suo *Essai sur la théorie des proportions chimiques et de l'influence chimique de l'électricité* contenente un sommario delle sue concezioni, delle sue ricerche e dei dati sperimentali accumulati nel corso di dodici anni di indagini sperimentali. È opportuno ricordare che nella tavola di pesi atomici di Berzelius del 1818 è contenuta la composizione chimica di quasi duemila composti nonché i pesi atomici di 45 elementi chimici sui 49 noti a quel tempo. Successivamente Berzelius pubblicò tavole modificate di pesi atomici e di composizione.

Vale infine la pena di segnalare che, oltre alla formulazione compiuta della teoria dualistica, con la sua classificazione degli elementi secondo la elettronegatività decrescente per cui si cominciava con l'ossigeno e si finiva con il potassio, al nome di Berzelius sono legate la fondazione della mineralogia scientifica – nel 1814 dimostrò che la mineralogia costituiva una parte della chimica –, la scoperta e lo studio dell'isomorfismo, l'elaborazione di una nuova simbologia chimica, e l'invenzione di nuova nomenclatura, ad esempio il termine proteina, e di nuova strumentaria da lui costruita per i suoi laboratori a Stoccolma, e in generale l'idea di una centralità della chimica nella mappa del sapere. È noto che fu sul terreno della chimica organica che le concezioni di Berzelius entrarono in difficoltà e la teoria dualistica fu abbandonata ma l'influenza di Berzelius rimase formidabile sul piano culturale per tutto l'Ottocento. È necessario individuare le ragioni di tale influenza, che sono connesse alla didattica della scienza, alla comunicazione scientifica, ad una rete personale di rapporti, all'utilizzazione dell'Accademia delle scienze di Stoccolma come palcoscenico per l'affermazione socio-culturale di un sapere.

È opportuno richiamare le concezioni filosofiche di Berzelius, poiché egli non mancò di fare sentire la sua voce e di usare la sua capacità di polemista nel dibattito culturale svedese del suo tempo. Agli inizi dell'Ottocento venne formulata da F.W.J. Schelling una *Naturphilosophie*, fortemente antimeccanicistica e antinewtoniana, che ebbe un'influenza decisiva nella nascita di una vera e propria fisica romantica, alla cui genesi contribuirono scienziati tedeschi e scandinavi. Le idee di Schelling sulla filosofia e su una visione filosofica della scienza conobbero una notevole fortuna in Svezia tra medici, botanici, filosofi e teologi. Si trattava di esponenti di rilievo della scienza ufficiale che cercavano una fondazione del sapere scientifico in accordo col clima culturale romantico, antimaterialista e antilluminista. Una raccolta di saggi su Berzelius del 1992 ha un titolo che riassume perfettamente il carattere della

chimica di Berzelius rispetto al contesto del suo tempo: *Enlightenment Science in the Romantic Era*. Berzelius considerava Schelling il più insensato tra i naturalisti e negli anni trenta fu coinvolto in Svezia in polemiche con medici e botanici che guardavano con favore alla "Naturphilosophie": Berzelius si presentò come il fedele rappresentante ed erede della tradizione illuministica della scienza. Pur tra timori di essere accusato di materialismo Berzelius non concesse nulla al clima romantico del suo tempo e le polemiche con J. Liebig riguardarono di sicuro concezioni diverse della scienza, la difesa di Mitscherlich dagli attacchi del chimico di Giessen, ma anche l'insofferenza nei confronti dello spiritualismo sempre più accentuato di Liebig. Una salda impostazione razionalista di marca settecentesca rimase una costante nella filosofia di Berzelius.

Nelle fasi di formazione e d'affermazione di una scienza manuali e compendi aggiornati costituiscono uno strumento letterario, culturale e didattico formidabile. Berzelius provò subito una profonda insofferenza per i manuali di chimica del suo tempo, in particolare di lingua tedesca. Egli colse l'importanza del manuale come strumento letterario per organizzare, aggiornare e diffondere un sapere. Nei primi anni dell'ottocento si dedicò alla redazione di un grande manuale in lingua svedese e nel 1808 apparve il primo volume del suo *Lärbok i kemien* che era destinato ad una crescente fortuna europea. In questo primo volume le definizioni di chimica, la sua denotazione epistemologica e storica testimoniano l'appartenenza del suo autore alla tradizione lavoisieriana, quindi illuministica. Berzelius pensò il suo manuale come compendio di una conoscenza che veniva costruendosi, non come un semplice quadro o riorganizzazione del patrimonio conoscitivo acquisito, per cui l'impresa di redazione fu assai laboriosa perché intendeva presentare nel manuale le scoperte e i risultati del lavoro sperimentale che veniva effettuando. Non a caso il secondo volume apparve nel 1812, a seguito di quattro anni di intensissima attività di ricerca, mentre il terzo volume risale al 1818, ma nel 1817 veniva pubblicata la seconda edizione ampliata e aggiornata del primo volume: l'impresa complessiva fu portata a termine solo nel 1830, con il completamento del sesto volume. Poiché il *Lärbok* voleva essere il contenitore della conoscenza che si veniva costruendo e acquistando, quindi anche uno specchio delle ricerche in corso, non sorprende la durata temporale della sua stesura. Il manuale era in diretta relazione con la letteratura chimica europea, le conoscenze acquisite e il laboratorio chimico di Berzelius dove si modificavano e si aumentavano quelle conoscenze e le variazioni dovevano trovare spazio nel manuale stesso.

La scelta della lingua svedese può sembrare non molto felice – Berzelius conosceva bene anche il tedesco e riscrisse negli anni quaranta il manuale in questa lingua – ma in verità alla diffusione del *Lärbok* contribuirono i corrispondenti, gli allievi e amici di Berzelius. Il fedele Wöhler fu l'artefice della diffusione delle concezioni di Berzelius in Germania e le sue traduzioni del manuale dal 1825 sino ad una grande, aggiornata quarta edizione in dieci volumi tra il 1835 e il 1841 garantirono una straordinaria diffusione. Grazie ai legami con alcuni chimici tedeschi come Wöhler e Mitscherlich Berzelius riuscì a porre in atto una strategia di creazione di consenso intorno alle sue idee nella importante ma reattiva e divisa comunità chimica tedesca. Ovviamente il manuale apparve anche in traduzione francese e in italiano, anzi negli Stati della penisola vi

fu concorrenza aspra nelle traduzioni nella nostra lingua. Il grande carteggio di Berzelius con i principali scienziati del suo tempo non solo offre un quadro straordinario della scienza nella prima metà dell'Ottocento ma anche indici significativi delle strategie adottate da Berzelius per favorire la diffusione delle sue idee e concezioni.

Berzelius vide anche nelle riviste uno strumento di diffusione di conoscenza e nei primi anni della sua carriera pubblicò i suoi lavori in una rivista dal titolo *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi* fondata da Hisinger perché gli atti dell'Accademia svedese delle scienze, il luogo ufficiale di pubblicizzazione delle scoperte e ricerche, imponevano limiti rigidi di spazio ai contributi, mentre una rivista come gli *Afhandlingar* lasciava maggiore libertà. Da segretario dell'Accademia Berzelius introdusse novità di grande rilievo perché seguendo il modello inaugurato a Parigi da G. Cuvier, alla riunione plenaria pubblica dell'Accademia nel marzo del 1821 presentò un suo primo rapporto sullo stato delle scienze che a stampa assommava a 160 pagine. Era il primo volume di *Årsberättelse om Franstegen i Physik och kemi*, ossia una rivista annuale la cui prima serie in 20 volumi copre gli anni 1821-1840, mentre la seconda che arriva al 1847 è in sette volumi. Berzelius si occupò di fisica, chimica, mineralogia e geologia e lasciò ad altri botanica, zoologia, anatomia comparata e astronomia. Il lavoro di Berzelius per questa rivista annuale fu enorme ove si pensi che il rapporto sulla chimica e la mineralogia del 1845 assomma a 692 pagine: la letteratura scientifica europea doveva essere sistematicamente consultata e studiata. Berzelius aveva due fini con questa sua pubblicazione accademica: a) dal punto di vista pedagogico i volumi annuali erano rivolti agli studenti di scienze che trovavano quindi un aggiornamento continuo del manuale di chimica; b) dal punto di vista socio-culturale i volumi erano indirizzati ad un pubblico colto ampio, in modo da stimolarne l'interesse per la scienza, favorire la diffusione sociale della conoscenza scientifica e instaurare un nuovo rapporto tra accademia, scienza e pubblico. D'altra parte, la redazione della rivista e la presentazione pubblica offrivano a Berzelius anche l'occasione per esporre e criticare, spesso aspramente, le concezioni degli altri chimici.

Le due serie di *Årsberättels* potrebbero essere considerate solo un capitolo della storia della scienza svedese ma anche in questo caso intervenne il fedele Wöhler che tradusse i volumi annuali di Berzelius, resistendo anche a pressioni di tipo censorio da parte di alcuni chimici tedeschi. D'altra parte, un assistente svizzero di Berzelius Philippe Plantamour s'assunse l'onere di curarne la traduzione in francese.

Gli *Årsberättels* costituirono lo spazio ufficiale nel quale Berzelius poté esercitare due funzioni: la diffusione della conoscenza chimica e delle sue ricerche in particolare; la critica, talora anche molto severa, di alcuni indirizzi filosofici e scientifici della cultura del tempo.

Il quadro di Södermark al quale mi sono riferito agli inizi di questo contributo voleva certamente essere la celebrazione di una gloria nazionale della scienza svedese ma può essere anche assunto come la rappresentazione simbolica della chimica nella prima metà dell'Ottocento. Non si tratta solo della glorificazione di uno scienziato creativo e di un formidabile organizzatore della ricerca scientifica ma anche di uno dei maggiori artefici di una cultura della chimica dell'Età moderna.

#### Bibliografia essenziale

- F. Abbrì, *L'atomismo chimico*, in P. Rossi (a cura di), *Storia della Scienza moderna e contemporanea. Dall'età romantica alla società industriale 1*, Milano, TEA, 2000, pp. 269-300.
- F. Abbrì, *Berzelius and Italian culture*, in M. Beretta, K. Grandin (ed.s), *A Galvanized Network. Italian-Swedish Scientific Relations from Galvani to Nobel*, Stockholm, The Royal Swedish Academy of Sciences, 2001, pp. 113-128.
- F. Abbrì, *La Mecca della chimica: Stoccolma, Berzelius e l'Accademia delle Scienze*, in F. Abbrì, M. Segala (a cura di), *Il ruolo sociale della scienza (1789-1830)*, Firenze, Olschki, 2000, pp. 101-113.
- E.M. Melhado, T. Frängsmyr (ed.s), *Enlightenment Science in the Romantic Era. The Chemistry of Berzelius and Its Cultural Setting*, Cambridge, Cambridge University Press, 1992.
- E.M. Melhado, *Jacob Berzelius. The Emergence of his chemical system*, Stockholm, Almqvist & Wiksell, 1981.
- W. Odelberg, *Berzelius as Permanent Secretary*, in T. Frängsmyr (ed.), *Science in Sweden. The Royal Swedish Academy of Sciences 1739-1989*, Canton MA, Science History Publications, 1989, pp. 124-147.

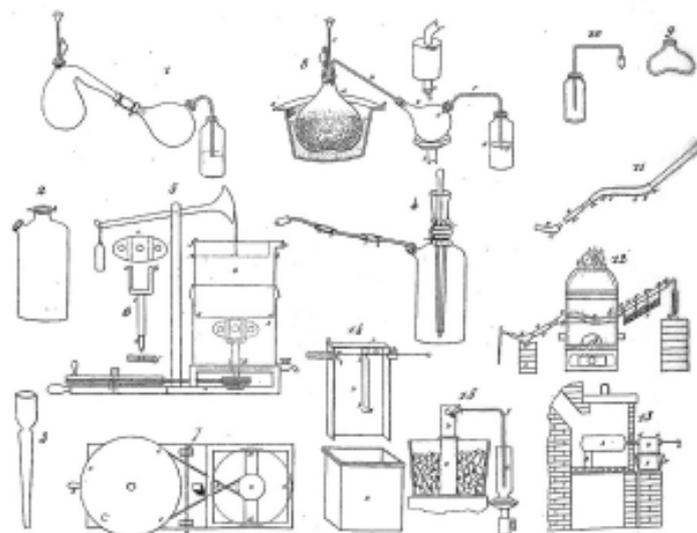


Tavola con apparecchi annessa al primo tomo delle Opere di Berzelius (Bruxelles, 1835).

Sta ormai per iniziare il VII ciclo di formazione della Scuola di Specializzazione all'Insegnamento Secondario (SSIS) con la quale, a partire dall'Anno Accademico 1999-2000 (ma la legge istitutiva risale al 1990), ha avuto inizio anche nel nostro Paese una formazione istituzionale e "mirata" degli insegnanti di scuola secondaria. Ormai sono usciti dalle SSIS diverse decine di migliaia di docenti, alcune migliaia appartenenti all'area delle Scienze sperimentali (Fisica, Chimica e Scienze Biologiche e Naturali)

La nostra rivista intende dar voce a quanti, docenti delle varie Aree disciplinari scientifiche, docenti dei Laboratori di didattica, Supervisor al tirocinio, specializzati, hanno fornito contributi significativi nei diversi campi con riferimento all'insegnamento/apprendimento degli elementi di Chimica all'interno delle Scienze nella scuola secondaria di I grado e della Chimica nelle scuole secondarie di II grado. La finalità della rubrica è quella di intercettare da un lato il legittimo bisogno di "visibilità" di lavori e contributi particolarmente significativi soprattutto da un punto di vista metodologico e dall'altro allargare la platea dei possibili docenti-lettori sensibili ad una esigenza di formazione e autoformazione continua.

Le segnalazioni vanno inviate per posta elettronica al curatore (f.olmi@fi.flashnet.it).

## Leggi fondamentali della chimica e loro verifica con modelli macroscopici

POTENZO GIANNOCCARO<sup>(a)</sup>

GRAZIELLA DE SIENA<sup>(b)</sup>

GIUSEPPINA IANNUZZI<sup>(b)</sup>

GIUSEPPINA MARTIRE<sup>(b)</sup>

SAVERIO PACIFICO<sup>(b)</sup>

MONICA PIOLLI<sup>(b)</sup>

ELEONORA RESSA<sup>(b)</sup>

ILARIA SALLUSTIO<sup>(b)</sup>

### Riassunto

Facendo ricorso a modelli macroscopici basati sull'uso di prodotti di largo consumo e facilmente reperibili, costituiti da pezzi tutti uguali (nel caso in esame alcuni campioni di pasta), sono state ricavate le loro masse relative rispetto ad un campione di anellini e i dati sono stati utilizzati sia per giustificare la costante di Avogadro sia per verificare le leggi di Proust e di Dalton.

### Prerequisiti

L'applicazione del modello presuppone la conoscenza:

- delle leggi fondamentali della chimica;
- della teoria atomica di Dalton;
- del significato di massa atomica relativa;
- del concetto di mole.

### Obiettivi

Evidenziare:

- l'efficacia del "Metodo Sperimentale" nell'insegnamento della chimica e delle scienze in generale;
- le leggi fondamentali della chimica;
- la differenza tra grandezze relative e grandezze assolute;
- la differenza tra grandezze continue e grandezze quantizzate;
- il significato dei coefficienti stechiometrici nelle reazioni chimiche;

(a) Dipartimento di chimica, Università degli studi di Bari, via Orabona 4 [giannoccaro@chimica.uniba.it](mailto:giannoccaro@chimica.uniba.it)

(b) Allievi del V Ciclo, SSIS Puglia, Classe 13A.

- il diverso ruolo esercitato dal reagente in difetto e da quello in eccesso.

### Introduzione

Modelli macroscopici che fanno ricorso all'uso di oggetti o di prodotti ubiquitari costituiti da pezzi tutti uguali, sono stati già utilizzati per evidenziare alcune proprietà della materia [1-2]. Ad esempio, il cosiddetto modello di "Molecole, Moli e...pastine" [2], è stato usato per evidenziare il concetto di mole e per proporre una procedura sperimentale atta a mimare il ricavo delle masse atomiche relative. Di recente, il modello è stato utilizzato da alcuni di noi per giustificare la costante di Avogadro [3]. Nel corso delle lezioni di "Laboratorio di Didattica della Chimica Generale", area Scienze Naturali, classe 13A, V ciclo, organizzato dalla SSIS Puglia, si è fatto ricorso a questo modello per la verifica della legge delle proporzioni fisse di Proust e di quella delle proporzioni multiple di Dalton.

### Procedura

In accordo col modello abbiamo scelto alcuni formati di pasta e con una procedura diversa da quella proposta da Cottadori e Serafini [2] abbiamo ricavato le loro masse relative rispetto ad un campione di anellini, scelto come campione di riferimento, la cui massa relativa è stata presa come valore unitario.

In tabella 1 abbiamo riportato alcuni dei campioni di pasta analizzati e i dati necessari per ricavare le loro masse relative. Per ogni campione, dopo aver eliminato i pezzi che risultavano di dimensioni visibilmente dissimili, abbiamo pesato, con una bilancia sensibile al centesimo di grammo, delle quantità arbitrarie e abbiamo contato il numero di pezzi in esse presenti. Le loro masse relative sono state ricavate rapportando la massa media del singolo pezzo alla massa media di un anellino, come indicato nel caso dei tubettini (relazione 1):

$$\text{massa relativa tubettini} = \frac{\frac{\text{Tubettini pesati}}{\text{numero di pezzi contenuti}}}{\frac{\text{anellini pesati}}{\text{numero di pezzi contenuti}}} = \frac{43,92\text{g}}{459} \div \frac{11,71\text{g}}{700} \rightarrow 5,72 \quad (1)$$

I prodotti sono stati ordinati secondo le loro masse relative crescenti, mimando in tal modo la tavola periodica. Inoltre, ad ogni prodotto è stato assegnato un simbolo, usando le prime due lettere del suo nome commerciale, in accordo con la procedura introdotta da J.J. Berzelius. Utilizzando questi dati, è facile verificare che, se si pesano quantità in grammi pari alle masse relative dei prodotti analizzati, ad esempio, 5,72 g di "tubettini", o 18,89 g di "conchigliette", e così via, esse conterranno, come atteso, un ugual numero di pezzi, che nel nostro caso risulta essere 60 (nota 1). Questo numero ha lo stesso significato della costante di Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ), più comunemente noto come numero di Avogadro, e pertanto, le quantità pesate devono essere intese come le quantità corrispondenti ad una "mole" di "tubettini" e ad una "mole" di "conchigliette".

**Tabella 1.** Masse relative di alcuni campioni di pasta rispetto ad un campione di anellini

Prodotto	Quantità pesata (g)	Numero di pezzi contenuti	Massa relativa u.m.r.	Simbolo
Anellini	11,71	700	1,00	An
Tubettini rigati	43,92	459	5,72	Tu
Gramigna	31,06	138	13,45	Gr
Conchigliette	47,41	150	18,89	Co
Orecchiette	44,89	81	33,13	Or
Gnocchi	43,21	48	53,81	Gn
Sedanini	75,94	60	75,66	Se
Fusilli	80,56	52	92,61	Fu

Il numero da noi trovato è notevolmente diverso da quello di Avogadro, e ciò perché il primo si riferisce ad oggetti macroscopici, il secondo ad oggetti "ultra-microscopici". Si può, comunque, facilmente intuire che se il campione di anellini fosse costituito da "mini anellini" e similmente i campioni degli altri prodotti fossero costituiti da pezzi in formato "mini", il numero di pezzi presenti nelle loro masse relative aumenterebbe notevolmente. Ad esempio, se le dimensioni dei pezzi dei prodotti utilizzati nonché le loro masse assolute diminuissero, rispettivamente di 10, 100, 1000 volte, è facile verificare, applicando la relazione (1), che le loro masse relative resterebbero costanti, mentre il numero di pezzi in esse pre-

**Tabella 2.** Verifica della legge di Proust

Reagente (Or)	Grammi	Moli	Reagente (Co)	Moli (pezzi)	Grammi	$\frac{\text{massa Or}}{\text{massa Co}}$
Orecchiette	36,33	1,0966	Conchigliette	$1/2 \times 1,0966$ (33)	10,46	3,47
Orecchiette	58,53	1,7667	Conchigliette	$1/2 \times 1,7667$ (53)	16,71	3,50
Orecchiette	74,86	2,2596	Conchigliette	$1/2 \times 2,2596$ (68)	21,48	3,48

senti diventerebbe 600, 6000, 60000. Al diminuire, quindi, delle dimensioni degli oggetti scelti nel modello macroscopico, deve aumentare il numero di pezzi presenti nelle loro masse relative.

In conclusione, passando da oggetti macroscopici ad oggetti microscopici o ultramicroscopici, il numero di pezzi contenuti nella loro "mole" cresce e, per oggetti infinitamente piccoli, tende sempre più al numero di Avogadro.

### Verifica della legge di Proust

Ricordiamo che la legge afferma che quando due o più elementi reagiscono per formare un composto essi reagiscono sempre secondo un rapporto in peso definito e costante, indipendentemente dalle quantità di uno dei reagenti posto a reagire.

Per la verifica della legge abbiamo scelto le orecchiette (Or) e le conchigliette (Co), che mimano le specie atomiche reagenti. Pertanto, abbiamo pesato una quantità a caso di orecchiette, ad esempio 36,33 g, e utilizzando la loro massa relativa, abbiamo calcolato il numero di "moli" in essa contenuto, che nel caso in esame risulta 1,0966. Abbiamo, quindi, supposto che le orecchiette possano reagire con le conchigliette con un rapporto stechiometrico di 2:1 a formare il composto di formula  $(\text{Or})_2\text{Co}$  (equazione 2)



È ovvio che a livello atomico il rapporto di combinazione è una caratteristica delle specie atomiche reagenti e che dall'esterno non è possibile intervenire su questo valore.

Tenendo conto di tale rapporto, ne deriva che per far reagire completamente 1,0966 moli di orecchiette occorrono 0,5483 moli ( $1/2 \times 1,0966$ ) di conchigliette. Moltiplicando questo numero per il valore della nostra costante di Avogadro, è ora possibile calcolare il numero di pezzi di conchigliette contenuti in 0,5483 moli (relazione 3)

$$(1/2 \times 1,0966 \text{ moli}) \times 60 \text{ pezzi/mole} = 33 \quad (3)$$

Pertanto, abbiamo contato e pesato 33 pezzi di conchigliette, la cui massa è risultata pari a 10,46 g (Tabella 2, sesta colonna).

L'operazione può essere ripetuta più volte, pesando ogni volta quantità iniziali diverse di orecchiette. In Tabella 2, sesta colonna, sono state riportate le quantità in grammi di conchigliette che reagiscono rispettivamente con 58,53 e 74,86 g di orecchiette. Questi valori, ricavati con la stessa procedura, permettono una verifica diretta della legge di Proust.

Infatti, l'analisi dei dati della settima colonna della Tabella 2, in cui è stato riportato il rapporto tra le quantità in grammi dei due campioni messi a reagire, mostra che nei tre casi sperimentati, il valore medio del rapporto è di

(1) Il numero dei pezzi viene ricavato moltiplicando il numero di moli per il valore trovato della costante di Avogadro. Esso deve essere arrotondato ad un numero intero in quanto i pezzi mimano i singoli atomi

$3,48 \pm 0,02$  (nota 2). Pertanto, in accordo con legge di Proust, ne risulta che, per ogni grammo di conchigliette, indipendentemente dalla quantità iniziale che si pone a reagire, occorrono  $3,48 \pm 0,02$  g di orecchiette.

L'uso di questo rapporto consente di chiarire il concetto di reagente in eccesso e di reagente in difetto. Infatti, si può facilmente verificare che se le due specie chimiche fossero messe a reagire con un rapporto diverso da quello trovato sperimentalmente (rapporto stechiometrico), non si avrebbe la loro completa trasformazione giacché il numero di pezzi (atomi) presente nelle quantità utilizzate sarebbe diverso da quello previsto dal rapporto stechiometrico. La specie che contiene un numero di pezzi maggiore di quello richiesto, costituisce il reagente in eccesso, mentre quella presente con un numero di pezzi minore, costituisce il reagente in difetto o come si suole dire il reagente limitante.

Negli schemi 1 e 2 abbiamo visualizzato la composizione di un sistema risultante dalla interazione tra orecchiette e conchigliette quando vengono fatti reagire con un rapporto in grammi minore o maggiore di 3,48. Come si vede, nel primo caso (Schema 1), le orecchiette costituiscono il reagente limitante, in quanto reagiscono completamente. In queste condizioni resta, infatti, un eccesso di 79 pezzi di conchigliette. Viceversa, nel secondo caso (Schema 2), le conchigliette costituiscono il reagente limitante, in quanto reagiscono completamente e restano 30 pezzi di orecchiette non reagite.

Schema 1. Composizione di un sistema ottenuto facendo reagire Or e Co con rapporto minore di quello previsto dalla legge di Proust			
	2 Or	+ 5 Co	→ Or <sub>2</sub> Co <sub>5</sub>
- Quantità pesate (g)	65,33	43,35	
- Moli corrispondenti	1,972	2,293	
- Pezzi contenuti	118	138	
- Quantità che reagiscono e prodotto formato (molecole)	118	59	59
- Composizione dopo reazione	0	79	59

Schema 1. Composizione di un sistema ottenuto facendo reagire Or e Co con rapporto maggiore di quello previsto dalla legge di Proust			
	2 Or	+ 5 Co	→ Or <sub>2</sub> Co <sub>5</sub>
- Quantità pesate (g)	60,73	12,59	
- Moli corrispondenti	1,833	0,666	
- Pezzi contenuti	110	40	
- Quantità che reagiscono e prodotto formato (molecole)	80	40	40
- Composizione dopo reazione	30	0	40

### Verifica della legge di Dalton

Ricordiamo che la legge di Dalton si riferisce a quegli elementi che possono reagire con un diverso rapporto dando due o più composti. Ad esempio, l'idrogeno e l'ossigeno possono formare due diversi composti, l'acqua (H<sub>2</sub>O) e l'acqua ossigenata (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); il fosforo e il cloro possono formare il tricloruro di fosforo (PCl<sub>3</sub>) e il pentacloruro di fosforo (PCl<sub>5</sub>); l'azoto e l'ossigeno reagiscono e formano ben cinque differenti composti (N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), etc. La legge asserisce che quando due elementi possono formare più di un composto, con la stessa quantità in grammi di uno dei due elementi, reagiscono quantità in grammi dell'altro elemento che sono multipli della sua più piccola quantità che entra in reazione.

Per la verifica, abbiamo scelto gli stessi prodotti, e supponendo per essi vari rapporti di reazione, si è proceduto in modo analogo a quanto già descritto per la verifica della legge di Proust. Anche in questo caso, comunque, occorre precisare che la verifica della legge può essere effettuata solo ammettendo che i rapporti di reazione possano variare e che nella realtà essi sono una caratteristica delle specie atomiche reagenti.

Abbiamo, quindi, supposto che i due campioni possano reagire con cinque diffe-

renti rapporti, similmente a quanto succede tra l'azoto e l'ossigeno. Ammettendo che i loro rapporti di combinazione siano 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2, 2 : 5, essi daranno origine a composti la cui composizione risulterà rispettivamente Or<sub>2</sub>Co, OrCo; Or<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>, OrCo<sub>2</sub>, Or<sub>2</sub>Co<sub>5</sub>. Nella equazione (4) abbiamo indicato la stechiometria di formazione del composto che si otterrebbe nel caso in cui gli elementi reagissero nel rapporto 2 : 5. In modo analogo si possono scrivere le reazioni di formazione degli altri composti



In tabella 3, abbiamo riportato i dati relativi alla formazione di tutti e cinque i composti. Pertanto, abbiamo pesato una quantità arbitraria di orecchiette, 28,17 g (prima riga Tabella 3) e l'abbiamo convertita in moli (0,8503 moli). Supponendo che tale quantità sia coinvolta nella formazione del composto Or<sub>2</sub>Co, sarà necessaria una quantità in grammi di conchigliette che contenga 0,4251 moli (0,8503/2), corrispondenti a 25,51 pezzi  $[0,8503/2 \text{ (mol)} \times 60 \text{ (pezzi/mole)}]$  (nota 3). Abbiamo contato tale numero di pezzi e con la bilancia abbiamo ricavato la loro massa (8,07 g).

In modo analogo sono stati ricavati i dati relativi alla formazione degli altri composti, con la sola variante dei diversi rapporti di reazione. Occorre precisare che per ricavare i dati relativi agli altri quattro composti si può utilizzare sia una quantità in grammi di orecchiette uguale a quella utilizzata nella formazione del composto Or<sub>2</sub>Co, sia una quantità diversa. Abbiamo preferito utilizzare per ogni composto una diversa quantità di orecchiette per meglio evidenziare la generalità della legge.

I dati ottenuti non consentono una immediata verifica della Legge di Dalton a causa della nostra scelta iniziale di non utilizzare la stessa quantità in grammi di orecchiette nella formazione dei composti. Con una semplice proporzione è, comunque, possibile ricavare i grammi di conchigliette che reagiscono con una stessa quantità in grammi di orecchiette.

Nella tabella 4, terza colonna, abbiamo riportato i g di conchigliette che avremmo dovuto pesare se in ogni esperimento avessimo utilizzato 44,91 g di orecchiette. Come indicato, il dato è stato ottenuto dividendo le quantità in colonna 2 con quelle in colonna 1 e moltiplicando il risultato

**Tabella 3.** Verifica della legge di Dalton

Reagente (Or)	Grammi	Moli	Reagente (Co)	Moli (pezzi) <sup>1</sup>	Grammi	Rapporto molare Or/Co	Composto
Orecchiette	28,17	0,8503	Conchigliette	$1/2 \times 0,8503$ (25) <sup>2</sup>	8,07	2:1	Or <sub>2</sub> Co
Orecchiette	44,91	1,3556	Conchigliette	1,3556 (81)	25,70	1:1	OrCo
Orecchiette	60,91	1,8385	Conchigliette	$3/2 \times 1,8385$ (185)	52,70	2:3	Or <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>
Orecchiette	33,05	0,9976	Conchigliette	$2 \times 0,9976$ (210)	38,49	1:2	OrCo <sub>2</sub>
Orecchiette	22,20	0,6701	Conchigliette	$5/2 \times 0,6701$ (100)	32,09	2:5	Or <sub>2</sub> Co <sub>5</sub>

(1) Il numero dei pezzi viene ricavato moltiplicando il numero di moli per il valore trovato della costante di Avogadro. Esso deve essere arrotondato ad un numero intero in quanto i pezzi mimano i singoli atomi. (2) il valore risulta di 25,51, che può essere arrotondato sia a 25 che a 26. Vedi anche nota (3)

**Tabella 4.** Verifica della legge di Dalton: elaborazione dati

Orecchiette (g)	Conchigliette (g)	Grammi di Co che reagirebbero con 44,91 g di Or	<u>Grammi Co</u>	Relazione
28,17	8,07	$\frac{8,07}{28,17} \times 44,91 = 12,86$	12,86	
			1	12,86 x 1
44,91	25,70	$\frac{25,70}{44,91} \times 44,91 = 25,70$	2,00	12,86 x 2
80,91	52,70	$\frac{52,70}{60,91} \times 44,91 = 38,86$	3,02	12,86 x 3
33,05	38,49	$\frac{38,49}{33,05} \times 44,91 = 52,30$	4,07	12,86 x 4
22,20	32,09	$\frac{32,09}{22,20} \times 44,91 = 64,91$	5,05	12,86 x 5

**Note**

- 1) Quando si vogliono pesare delle quantità pari alle masse relative, non si riesce quasi mai a pesare l'esatta quantità desiderata, in quanto in corrispondenza di questo valore l'aggiunta o la sottrazione di un pezzo di cui è costituito il materiale da pesare determina una variazione di peso in più o in meno rispetto alla sua massa assoluta. Si sceglie, quindi, il valore che più si avvicina alla massa relativa desiderata
- 2) I valori dei rapporti risulteranno tanto più uguali quanto più omogenei saranno i campioni scelti. È consigliabile, quindi, prima di iniziare le pesate, omogeneizzare i campioni eliminando i pezzi visibilmente dissimili.
- 3) È ovvio che il numero deve essere arrotondato a 25 o a 26, dal momento che nella simulazione macroscopica i singoli pezzi individuano gli atomi. Il valore, non intero, si giustifica col fatto che i singoli pezzi di cui sono formati i vari campioni non sono perfettamente uguali. Si consiglia di pesare entrambe le quantità e in fase di calcolo utilizzare il valore che meglio si adatta. Nel caso in esame il peso riportato corrisponde a 25 pezzi

per 44,91.

Dai valori della quarta e quinta colonna, si evince, in accordo con la legge di Dalton, che le quantità in g di conchigliette che reagiscono con 44,91 g di orecchiette, sono tutte multiple di 12,86, che è la minima quantità che entra in reazione. È ovvio che, se come quantità iniziale di orecchiette avessimo preso una quantità in grammi pari alla loro massa relativa (33,13), le quantità in grammi di conchigliette sarebbero state anch'esse multiple della metà della loro massa relativa ( $1/2 \times 18,89$ ), che è la quantità necessaria per la formazione del composto con minor rapporto molare (Or<sub>2</sub>Co).

**Conclusione**

Il ricorso a modelli macroscopici basati sull'uso di prodotti costituiti da pezzi tutti uguali ben si presta a mimare le caratteristiche fondamentali degli atomi, quale la indeformabilità e la indivisibilità nella formazione dei composti. Inoltre, la possibilità di "toccare" e "contare" gli atomi e le molecole consente una immediata acquisizione dei concetti di base e una facile verifica delle leggi fondamentali della chimica.

**Bibliografia**

- 1) E. Roletto, A. Regis, P.G. Albertazzi, *Costruire il concetto di mole: un approccio empirico a un concetto formale*. CnS, XXV, n° 5, 2003, 148-156.
- 2) C. Cattadori, A. Serafini, *Molecole, Moli e...pastine*. CnS, XXII, n° 5, 2000, 169.
- 3) A. Fanizzi, P. Giannoccaro, Contributo presentato al convegno "L'Insegnamento della Chimica nella Scuola dell'Autonomia" organizzato dalla Sezione Puglia della Società Chimica Italiana, Bari, 7 Maggio 2004.



## La spettrometria di massa nell'identificazione delle adulterazioni nel latte

VINCENZO CUNSOLO\*

### Introduzione

Nella società moderna diversi fattori contribuiscono a mantenere alto l'interesse verso una corretta alimentazione ed in particolare nei confronti della sicurezza dei prodotti alimentari. Numerosi e diversificati sono i controlli che vengono effettuati per proteggere il consumatore dai fenomeni delle sofisticazioni e delle contraffazioni alimentari.

Tra i vari prodotti alimentari, il latte indubbiamente svolge un ruolo primario nell'alimentazione umana sia per il suo elevato valore nutrizionale, sia per la insostituibile funzione che ha come fonte di nutrimento per i neonati, ai quali fornisce tutte le sostanze necessarie alla fase di accrescimento (proteine, lipidi, zuccheri, minerali e vitamine). Il latte non esaurisce la sua funzione alimentare dopo lo svezzamento, in quanto durante tutto il corso della vita rappresenta un'importante fonte di principi nutritivi contribuendo, grazie all'elevato contenuto di proteine e di calcio, al rafforzamento delle difese immunitarie del nostro organismo ed alla prevenzione della osteoporosi senile.

D'altra parte il latte e i suoi derivati rappresentano anche una classe di alimenti tra le più soggette ai fenomeni di adulterazione e sofisticazione. Basti pensare che secondo dati forniti dal Ministero dell'Agricoltura nel 2004 circa il 20% dei formaggi presenti in commercio sono risultati adulterati.

Dal punto di vista chimico-fisico il latte è un sistema molto complesso, il cui costituente più abbondante è l'acqua (circa 88%), nella quale tutti gli altri componenti si trovano disciolti (lattosio, sostanze azotate a basso peso molecolare, sali minerali e vitamine idrosolubili), o dispersi in forma colloidale (proteine e taluni fosfati), o sotto forma di emulsione (gliceridi, steroli e vitamine liposolubili). I lipidi presenti (circa 4% in peso) sono per lo più costituiti da acidi grassi polinsaturi, caratterizzati da buona digeribilità e con ridotte attitudini ad elevare i livelli di colesterolo del sangue. I glucidi sono rappresentati soprattutto dal lattosio (circa 5%). Le proteine del latte possono essere distinte in due frazioni: la frazione caseinica, costituita da un gruppo di fosfoproteine, e le proteine del siero. Sulla base delle differenti mobilità elettroforetiche, le caseine vengono suddivise in quattro classi: le alfa-s1, alfa-s2, beta e kappa [1], ciascuna delle quali è caratteriz-

zata da un esteso polimorfismo, principalmente dovuto a processi post-trasduzionali (fosforilazioni e glicosilazioni), fenomeni di "splicing" differenziale e di polimorfismo genetico [2, 3].

La miscela di proteine del siero, invece, è costituita principalmente da beta-lattoglobuline, alfa-lattoalbumina, immunoglobuline e albumina del siero, nonché da un insieme di componenti minori quali lattoferrina e lisozima. Nelle varie specie (umana, bovina, equina, ovina ecc.) il latte ha la stessa composizione qualitativa, mentre variano sensibilmente i rapporti quantitativi fra i suoi costituenti.

Negli ultimi anni si è assistito ad una continua evoluzione delle normative che regolano il settore lattiero-caseario. Queste norme, volte a garantire in particolare la salute del consumatore e la qualità del prodotto, interessano sia i produttori, sia gli organi deputati al controllo e coinvolgono tutte le fasi della filiera produttiva, dall'alimentazione del bestiame al controllo di qualità del prodotto finito. In tale ambito, diviene quindi essenziale lo sviluppo di nuovi approcci analitici specifici ed affidabili per il controllo della produzione del latte, che consentano di verificarne la qualità in modo sempre più facile ed in tempi sempre più rapidi.

In tale contesto, la spettrometria di massa ha assunto un ruolo sempre più importante quale nuova tecnica analitica d'indagine in campo alimentare. In particolare, lo sviluppo nell'ultimo decennio di metodi di ionizzazione "soft", capaci di produrre ioni direttamente da fasi solide (metodi di desorbimento/ionizzazione) o liquide (metodi di nebulizzazione/ionizzazione) ha permesso di estendere l'applicazione della spettrometria di massa alle macromolecole (proteine, oligosaccaridi, oligonucleotidi). Le tecniche di ionizzazione oggi utilizzate per lo studio e la caratterizzazione di molecole biologiche sono principalmente due: la ionizzazione laser assistita da matrice (MALDI) [4, 5] e la ionizzazione a pressione atmosferica mediante elettronebulizzazione (API-ES) [6].

Caratteristica unica della spettrometria di massa è quella di fornire, con sensibilità dell'ordine dei femtogrammi ( $10^{-15}$ g), misure accurate (0.01%) per le masse molecolari sia di composti a basso peso molecolare, sia per analiti a più alto peso molecolare quali ad esempio peptidi e proteine. Inoltre la combinazione di queste tecniche ad elevata accuratezza e sensibilità con tecniche di separazione ad elevato potere risolutivo, quali la elettroforesi bidimensionale (2D-PAGE) e la cromatografia su fase inversa (RP-HPLC), ha evidenziato le enormi potenzialità di tali metodiche, le quali hanno permesso di ottenere risultati un tempo impensabili.

Con particolare riferimento al settore lattiero-caseario, negli ultimi anni le applicazioni di tali tecniche sono cresciute

(\* Università degli Studi di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, e-mail: vcunsolo@unict.it)

sensibilmente, spaziando dall'identificazione e caratterizzazione dei profili proteici di diversi tipi di latte [7, 8] alla determinazione delle modifiche strutturali indotte sulle proteine del latte dai processi industriali [9,10], dall'individuazione di fitoestrogeni nel latte [11] alla rivelazione di peptidi bioattivi nei formaggi [12].

### Lo Spettrometro di Massa

Lo spettrometro di massa è uno strumento utilizzato per misurare la massa di una molecola dopo che questa è stata ionizzata. Più precisamente uno spettrometro di massa non misura direttamente la massa molecolare, ma il rapporto massa/carica ( $m/z$ ) degli ioni che si formano a partire dalla molecola in esame.

La formazione di ioni in fase gassosa è un pre-requisito essenziale per i processi di separazione e di rivelazione tipici per ottenere uno spettro di massa. Fino a non molto tempo fa gli spettrometri di massa richiedevano esclusivamente il campione in fase gassosa, ma grazie all'avvento in tempi recenti delle nuove tecniche di ionizzazione per desorbimento, descritte più avanti, l'applicabilità della spettrometria di massa è stata estesa anche a campioni in fase liquida o miscelati con una matrice solida.

Dal punto di vista costruttivo, uno spettrometro di massa lavora sotto vuoto spinto ( $10^{-6}, 10^{-8}$  Torr) e consta essenzialmente di tre parti: la camera di ionizzazione o sorgente, l'analizzatore e il rivelatore.

Il campione, sia esso liquido, solido o in fase gassosa, è mandato in sorgente mediante un opportuno sistema di introduzione. In dipendenza del tipo di sistema di introduzione e della tecnica di introduzione utilizzata, il campione può esistere già in forma ionica in soluzione, oppure essere ionizzato contemporaneamente alla sua volatilizzazione all'interno della sorgente ionica. Gli ioni

sorgente mediante una microsiringa e, attraverso un tubo capillare di silice, giunge all'estremità di un ago metallico. All'interno della camera di ionizzazione un forte campo elettrico, tra la punta dell'ago metallico e un controlettrodo, disperde la soluzione emergente dall'ago in un aerosol di goccioline con un alto contenuto di cariche: lo *spray*. Un flusso di azoto opportunamente riscaldato ha la funzione di desolvatare le goccioline dello *spray* fino al desorbimento degli ioni di analita privi di solvente. Gli ioni prodotti in sorgente a pressione atmosferica giungono successivamente nell'analizzatore che li separa in base al loro rapporto  $m/z$ .

Caratteristica unica della spettrometria di massa electrospray (ESI-MS) è la produzione di ioni a carica multipla per quei campioni che posseggono più siti di protonazione (o deprotonazione). Pertanto, nel caso si lavori in modalità positiva, lo spettro electrospray è costituito da una serie di segnali, ognuno dei quali è dovuto ad un differente grado di protonazione dell'analita.

Dal momento che ciascun picco di una serie differisce dal successivo per un protone, il software di gestione dello strumento, mediante uno specifico algoritmo [13, 14], identifica la carica associata ad ogni picco e calcola da ognuno di essi la massa molecolare ed infine il rapporto massa molecolare media dell'analita (processo di deconvoluzione).

Uno spettrometro di massa a ionizzazione electrospray costituisce un rivelatore particolarmente potente e versatile per tecniche di separazione classiche quali ad esempio la cromatografia liquida (LC). Mediante tecniche on-line LC-MS è quindi possibile determinare i valori di  $m/z$  dei componenti di una miscela complessa, preventivamente separati per via cromatografica tramite appropriate colonne e inviati direttamente in sorgente.

L'insieme dei dati ottenibili mediante la tecnica HPLC/ESI-MS consiste in una serie di spettri di massa che vengono acquisiti uno dopo l'altro. L'abbondanza dei vari ioni in ogni spettro può essere sommata e questa somma riportata successivamente in un diagramma, il cromatogramma di corrente ionica totale (TIC), il cui aspetto è del tutto analogo a quello ottenuto da un rivelatore cromatografico convenzionale. Ogni picco

cromatografico presente nella TIC rappresenta uno o più composti eluiti, i quali possono essere identificati attraverso il relativo spettro di massa.

I vantaggi dell'HPLC-MS on-line consistono in un aumento del rapporto segnale-rumore grazie alla rimozione dei segnali del back-ground, in un incremento del segnale ionico dovuto alla concentrazione delle specie in un singolo picco, nonché in una rapida determinazione della massa di diversi analiti, anche in assenza di una completa risoluzione dei segnali cromatografici.

### Spettrometria di Massa a Desorbimento/Ionizzazione Laser Assistita da Matrice (MALDI-MS)

La spettrometria di massa MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) è una tecnica analitica che, negli ultimi anni, ha contribuito enormemente allo studio di biomolecole con pesi molecolari anche superiori a 200 kDa.



Figura 1. Schema a blocchi di uno spettrometro di massa.

prodotti, in fase gassosa, vengono successivamente separati nell'analizzatore sulla base del loro rapporto massa/carica ( $m/z$ ), e raccolti dal rivelatore, ove generano un segnale elettrico proporzionale al numero di ioni presenti (Corrente Ionica Totale, TIC). Un software di gestione registra i segnali elettrici in funzione del diverso rapporto  $m/z$  e converte i dati raccolti nel classico spettro di massa.

### La Spettrometria di Massa a Ionizzazione a Pressione Atmosferica (API-MS)

Nella spettrometria di massa a ionizzazione per elettronebulizzazione (Electrospray Ionization, ESI), gli ioni si formano a pressione atmosferica, partendo da soluzioni contenenti piccole quantità di un acido debole o di una base debole, utili a favorire la ionizzazione del campione e la formazione rispettivamente di ioni positivi o negativi. In particolare, la soluzione di analita viene introdotta in

La spettrometria di massa MALDI si basa su un processo di desorbimento-ionizzazione effettuato mediante l'interazione tra un raggio laser di breve durata e di opportuna intensità e un campione solido di analita co-cristallizzato con un elevato eccesso di una matrice opportunamente scelta e piccole quantità di un acido (o base). Le matrici utilizzate, tipicamente acidi organici a basso peso molecolare [15, 16], presentano un elevato valore di coefficiente di estinzione molare alla lunghezza d'onda del laser utilizzato, pertanto assorbono l'energia del raggio laser e ne trasferiscono solo moderate quantità all'analita al fine di consentirne il desorbimento; in tale modo si evitano quasi completamente i processi di frammentazione tipici dei processi di ionizzazione "hard" come l'impatto elettronico (EI).

Il trasferimento di tale energia causa un processo di sublimazione/ionizzazione di un micro-volume di campione che si espande supersonicamente nel vuoto insieme a molecole di matrice, le quali, presenti in eccesso rispetto alle molecole di campione riducono le interazioni intermolecolari tra queste, prevenendo possibili fenomeni di aggregazione.

Gli ioni prodotti in sorgente passano nella zona dell'analizzatore, generalmente a tempo di volo (*time of flight*, TOF), nel quale vengono separati in base al loro tempo di volo; in particolare esiste una relazione inversa tra il rapporto  $m/z$  di un determinato ione ed il suo tempo di volo.

Elevata risoluzione ed elevata sensibilità rappresentano i punti di forza della tecnica MALDI; infatti, in particolari condizioni di lavoro (*Delay Extraction* e *Ion Reflectron*

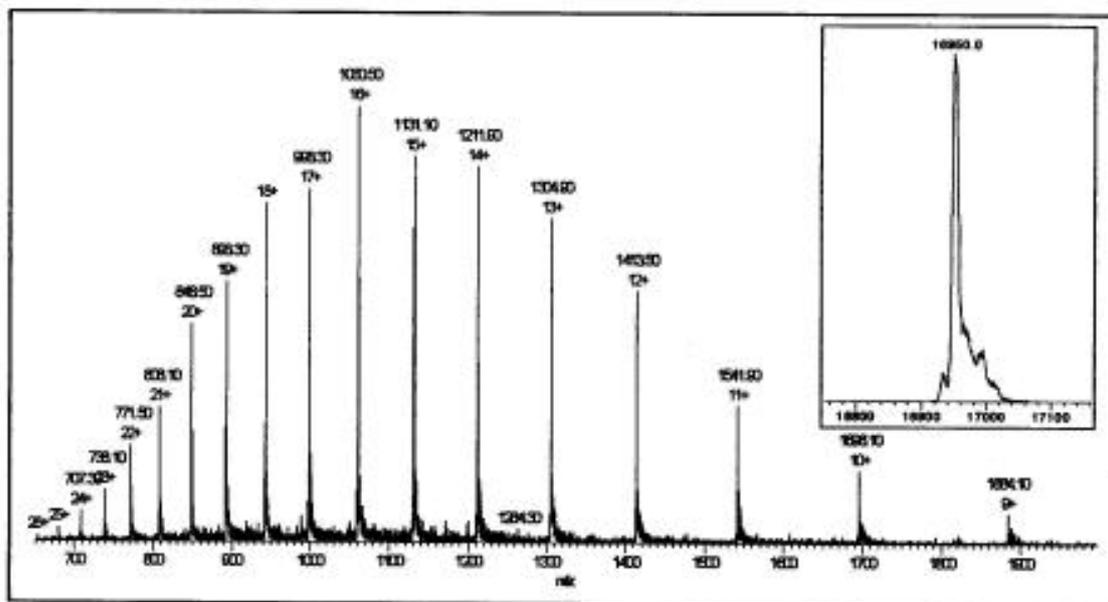
tuali segnali del campione presenti nello stesso intervallo di massa; i segnali dovuti alla matrice, comunque, risultano tanto meno intensi quanto sono migliori le condizioni di preparazione del campione (co-cristallizzazione omogenea e assenza di sostanze interferenti) [19, 20].

#### Identificazione di adulterazioni nei prodotti lattiero-caseari mediante la spettrometria di massa

Nel settore agro-alimentare si riscontra un preoccupante assalto con frodi, imitazioni e contraffazioni di prodotti tipici e di qualità. Una vera agro-pirateria che non 'scippa' solo i marchi più prestigiosi della nostra agricoltura danneggiando l'immagine del Paese e provocando danni ai produttori italiani, ma mette in atto imitazioni che sono la negazione stessa del concetto di sicurezza alimentare. Tra i vari settori agro-alimentari, il lattiero-caseario rappresenta uno di quelli dove i casi di sofisticazioni sono ancora oggi molto frequenti.

Le sofisticazioni del latte vanno dall'annacquamento e scrematura, all'aggiunta di farine e albume d'uovo per mascherare l'annacquamento, all'uso di bicarbonato di sodio per neutralizzare l'incipiente acidità, o all'aggiunta di acido bórico, salicilico o formalina per commercializzare come latte "fresco", latte di non recente mungitura.

Altre adulterazioni molto diffuse sono legate all'aggiunta di latte bovino, meno costoso del latte di bufala o di quello di pecora, rispettivamente nella produzione della mozzarella di bufala o del formaggio "Pecorino", all'aggiunta di latte bovino nella produzione di latte caprino (meno allergenico del primo) destinato a neonati, o ancora all'aggiunta di lat-



**Figura 2.** Spettro elettrospray multicarica della mioglobina equina ( $M_r$  16951.5 Da). Nel riquadro è riportato il relativo spettro ottenuto mediante il processo di deconvoluzione, con la massa molecolare calcolata sperimentalmente, dalla serie di segnali multicarica.

*Mode*, Range  $m/z$  700-4000) [17, 18] ed utilizzando quantità di campione dell'ordine dei femtogrammi, è possibile ottenere risoluzione di picchi isotopici.

Generalmente gli ioni positivi vengono determinati come specie protonate  $(M+H)^+$  e quelli negativi come specie deprotonate  $(M-H)^-$ . I segnali relativi alla matrice si osservano, invece, a bassi valori di massa ( $m/z < 1000$ ); le intensità di tali segnali sono tali da interferire con even-

te in polvere o a lunga conservazione in campioni di latte fresco.

Allo scopo di smascherare le diverse frodi nei prodotti lattiero-caseari, sono stati sviluppati metodi elettroforetici [21] (IEF), cromatografici [22, 23] (HPLC e GC) e immunochimici [24], i quali nonostante forniscano buoni risultati e siano capaci di rilevare aggiunte dell'ordine dell'1% di latte bovino in tipi di latte più pregiati, spesso

sono molto laboriosi e richiedono tempi d'analisi lunghi, risultando inadatti per controlli di routine. Inoltre, tali metodi non sono in grado di rivelare le sofisticazioni legate all'aggiunta di latte ovino in campioni di latte di bufala [25]. Questo tipo di adulterazione, di recente introduzione, seppur meno conveniente economicamente, a causa del più elevato costo del latte ovino rispetto a quello bovino, presenta indubbi vantaggi riguardo al suo eventuale "smascheramento". Da questo punto di vista, infatti, la composizione proteica del latte ovino è molto simile a quella del latte di bufala, per cui risulta molto più difficile rivelarne la presenza.

Recentemente, grazie all'introduzione delle tecniche di ionizzazione MALDI ed ESI, sono stati sviluppati nuovi metodi d'indagine basati sull'utilizzo della spettrometria di massa, al fine di caratterizzare il contenuto proteico di campioni di latte, identificare nuove varianti proteiche e rivelare la presenza di eventuali fenomeni di sofisticazioni. Le indagini mediante tecniche di spettrometria di massa vengono generalmente condotte monitorando le siero proteine più abbondanti ( $\alpha$ -lattoalbumina e  $\beta$ -lattoglobulina). Infatti, tali proteine oltre che essere tra le più abbondanti del latte, hanno pesi molecolari (Tabella 1) che a seconda della specie di provenienza possono presentare differenze fino a circa 100 Da; grazie all'elevata risoluzione della spettrometria di massa, i segnali relativi a tali proteine sono facilmente discriminabili, rendendo tali proteine dei *markers* ideali per rilevare la presenza di latte bovino in campioni di latte di altre specie.

Specie	$\alpha$ -Lattoalbumina	$\beta$ -Lattoglobulina	
		Variante A	Variante B
Mucca	14178.1 Da	18363.3 Da	18277.2 Da
Pecora	14158.0 Da	18173.2 Da	18147.1 Da
Bufala	14236.1 Da	18263.2 Da	-
Capra	14186.1 Da	18186.2 Da	-

In particolare monitorando i segnali delle varianti A e B (le varianti più comuni) della  $\beta$ -lattoglobulina [26], è possibile rilevare velocemente e facilmente la presenza di latte bovino in campioni di latte ovino sino a valori al di sotto del 10%, senza effettuare nessun pretrattamento sui campioni di latte in esame [27], o di quantificare la presenza di latte bovino in campioni di latte caprino sino a valori del 5% [28]. Per rilevare la presenza di latte bovino in campioni di latte di bufala, vengono invece monitorate le  $\alpha$ -lattoalbumine. In tale caso è possibile rilevare aggiunte di latte bovino a campioni di latte di bufala sino a valori del 5%, che costituisce il limite imposto per legge dallo stato italiano [25].

La spettrometria di massa è stata anche applicata con successo per monitorare rapidamente le variazioni strutturali a cui sono soggette le proteine di campioni di latte sottoposti a processi termici quali la pastorizzazione e la sterilizzazione. Tale applicazione risulta di particolare interesse, in quanto, un altro tipo di adulterazione, è legata all'aggiunta di latte in polvere a campioni di latte fresco. Tra le modifiche strutturali a cui sono soggette le proteine del latte trattato termicamente, quella più studiata è la reazione di Maillard [9], dove gli ammino gruppi delle proteine del latte vengono modificati dall'attacco di molecole di lattosio [29]. Tale modifica determina un aumento del peso molecolare di una proteina di circa 320 Da per ogni molecola di lattosio che si lega agli ammino gruppi della struttura primaria della proteina stessa. Pertanto, mediante spettrometria di massa è possibile rilevare tali variazioni di peso molecolare, utilizzando in particolare le siero proteine più abbondanti ( $\alpha$ -lattoalbumina e  $\beta$ -lattoglobulina) come *markers*, ed evidenziare così la presenza di latte trattato termicamente, in campioni di latte fresco [10].

## Bibliografia

- [1] R.Wake, R.Baldwin, *Biochim. Biophys. Acta*, **1961**, 47:225.  
 [2] K.Ng-Kwai Hang, F.Grosclaude, *Adv. Dairy Chem.*, **1992**: 405.  
 [3] B.Moioli, F.Pilla, C.Tripaldi, *Small Rum. Res.*, **1998**, 27: 185.  
 [4] K.Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y.Yoshida and T. Yoshida, *Rapid Commun. in Mass Spectrom.* **1988**, 2: 151.  
 [5] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1988**, 60: 2299.  
 [6] J.B. Fenn, M.Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, *Science* **1989**, 246: 64.  
 [7] R. Zeng, Y.-B. Chen, X.-X. Shao, C.-H. P. Shieh, K. Miller, H. Tran, Q.-C. Xia, *Rapid Commun. in Mass Spectrom.*, **2003**, 17: 1995.  
 [8] F. Galliano, R. Saletti, V. Cunsolo, S. Foti, D. Marletta, S. Bordonaro, G. D'Urso *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**; 18: 1972  
 [9] S.J. French, W.J. Harper, N.M. Kleinholz, R.B. Jones, K.B. Green-Church, *J. Agric. Food Chemistry*. **2002**, 50: 820.  
 [10] R. Siciliano, B. Rega, A. Amoresano, P. Pucci, *Anal. Chem.* **2000**, 72: 408  
 [11] J.P. Antignac, R. Cariou, B. Le Bizec, J.P. Cravedi, F. Andre, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, 17: 1256.  
 [12] S. Sforza, L. Ferroni, G. Galaverna, A. Dossena, R. Marchelli. *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51: 2130.  
 [13] Z.Zang, A.G. Marshall, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, 9: 225.  
 [14] M.Mann, J.B. Fenn, C.K. Meng, *Anal. Chem.* **1989**, 61:1702.  
 [15] R.C. Beavis, B.T. Chait, *Rapid Commun Mass Spectrom.* **1989**, 3:432.  
 [16] R.C. Beavis, T. Chaudhary, B.T. Chait, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27 :156.  
 [17] R.S. Brown, J.J. Lennon, *Anal. Chem.* **1995**, 67: 1998.  
 [18] M. Karas, U. Bahr, In: *Selected Topics and Mass Spectrometry in the Biomolecular Sciences*, R.M. Caprioli et al. (Eds.) Kluwer Academic publishers, Netherlands, **1997**, pp.33-53.  
 [19] M. Kussmann, E. Nordhoff et al., *J. Mass Spectrom.* **1997**, 32: 593.  
 [20] A.L. Gusev, W.R. Wilkinson, A. Proctor, D.M. Hercules, *Anal. Chem.* **1995**, 67:1034.  
 [21] F. Addeo, L. Moio, L. Chianese, G. Nota, *Ital. J. Food Sci.*, **1989**, 3:71.  
 [22] L. Pellegrino, I. De Noni, A. Tirelli, P. Resini, *Sci. Tec Lattiero-Casearia*, **1991**,42:87.  
 [23] J.L. Iverson,A.J. Sheppard, *J. Dairy Sci.*, **1989**, 72: 1707.  
 [24] F. Addeo, M.A. Nicolai, L. Chianese, L. Moio, S. Musso Spagna, A. Bocca, L. Del Giovine, *Milchwissenschaft*, **1995**, 50:83.  
 [25] R. Cozzolino, S. Passalacqua, S. Salemi, D. Garozzo, *J. Mass Spectrom.* **2002**, 37: 985.  
 [26] H.M. Farrell Jr, R. Jimenez-Flores, G.T. Bleck et al., *J. Dairy Sci.*, **2004**, 87: 1641.  
 [27] R. Cozzolino, S. Passalacqua, S. Salemi, P. Malvagna, E. Spina, D. Garozzo, *J. Mass Spectrom.* **2001**, 36: 1031.  
 [28] R.-K. Chen, L.-W. Chang, Y.-Y. Chung, M.-H. Lee, Y.-C. Ling, *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2004**, 18: 1167.  
 [29] T. Henle, G. Zehetner, H. Klostermeyer, *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* **1995**, 200: 235.

## Repetita iuvant ...o no?

ROSSANA ZANOLI (\*)

*Le difficoltà che ho avuto a farmi comprendere dagli studenti della Scuola di Specializzazione all'insegnamento, che spesso insegnano già nelle scuole come docenti a tempo determinato e utilizzano i libri di testo come supporto per la programmazione didattica e le singole lezioni, mi hanno spinto a scrivere queste righe e a chiedermi se il lavoro di tanti possa essere silenziosamente chiuso nei cassetti di una riforma abortita sul nascere ...*

Negli anni 1999-2000 la Commissione della Società Chimica Italiana - Divisione Didattica coordinata dal prof. Fabio Olmi ha prodotto un documento particolarmente significativo fornendo ai docenti di ogni livello di scuola delle linee guida per l'impostazione della programmazione didattica relativa alla chimica.(1) Purtroppo tale documento non sembra essere riconosciuto ufficialmente nelle nostre scuole, in particolare nelle Scuole Medie: in esso venivano individuati i nuclei fondanti della disciplina, ossia quei "concetti fondamentali che ricorrono in vari punti dello sviluppo della disciplina stessa e hanno perciò valore strutturante e generativo di conoscenze". Ad ognuno di questi nuclei corrisponde la proposta di concetti e contenuti adeguati, sotto il profilo psico-pedagogico, ai diversi livelli di scuola..

Rispetto agli otto nuclei fondanti elencati, soltanto per cinque si individuano dei contenuti essenziali che è opportuno affrontare prima del biennio delle scuole superiori. Ad esempio relativamente al nucleo "Composizione delle sostanze" compare nella colonna della Scuola di base (6-13 anni) una casella vuota: la distinzione tra elementi e composti è rimandata al biennio della superiore (...e per la mia esperienza anche a questo livello rimane un concetto rispetto al quale gli studenti evidenziano notevoli difficoltà di comprensione) quando le capacità di accedere al pensiero astratto saranno maggiori. Perché invece molti testi scolastici adottati nella Scuola Media riportano un paragrafo dal titolo "Elementi e composti", corredato peraltro da una discreta abbondanza di formule chimiche e modelli di formule di struttura?(2)

Nella parte che riguarda le trasformazioni della materia e la massa in relazione alle trasformazioni possono essere introdotti i concetti di base relativi allo stato fisico, ai passaggi di stato, alla trasformazione chimica, come osservazione dei fenomeni evitando di proporre formule ed equazioni chimiche; al contrario molti testi introducono gli aspetti quantitativi delle reazioni con formalizzazioni spinte (leggi ponderali, rappresentazione di reazioni con equazioni bilanciate).(2)

(\*) SSIS Emilia Romagna - Sede di Modena  
rossana.zanoli@istruzione.it

Rispetto al nucleo fondante "Atomi e molecole" si consiglia l'introduzione del modello particellare della materia (senza strutturazione atomica) quando le circostanze temporali lo permettano ed "esclusivamente al fine di tenere sotto controllo il modello mentale che l'allievo si forma in conseguenza di input esterni"; chi non ricorda la rappresentazione dell'atomo con un grosso nucleo e una serie di anelli concentrici sui quali ruotano gli elettroni (generalmente otto per "chiarire" la regola dell'ottetto)? per non parlare di ... valenza, classi di composti, acidi deboli, medi?? e forti, ...(2); in qualche testo particolarmente ardito ho trovato la teoria VSEPR, la geometria delle molecole, polarità e apolarità, legami chimici, tabella di Mendelejev, isotopi, reazioni nucleari (meglio chiarite addirittura con l'equazione di Einstein) (3) e chi più ne ha più ne metta...

Questi contenuti sono più prudentemente da riservare addirittura al triennio superiore, ossia dopo i faticosi 16 anni, età media in cui (secondo Piaget) si raggiunge il livello di astrazione tipico dell'età adulta (non dimentichiamo il concetto di media...).

Alla luce di quanto detto si possono analizzare le "Indicazioni nazionali per i Piani di Studio personalizzati" elaborate dal MIUR (luglio 2003) per la Scuola Secondaria di primo grado (decreto applicativo in vigore da settembre 2004 nella classe prima): per il primo biennio i contenuti di chimica si limitano a:

- "Primo approccio alla chimica: acidi, basi e sali nell'esperienza ordinaria come esempi di sostanze chimiche
- Eseguire semplici reazioni chimiche (p. es. acidi e basi con alcuni metalli e carbonato di calcio, saponi e dentifrici) e descriverle ordinatamente
- Illustrare praticamente l'importanza delle proporzioni fra le sostanze chimiche che prendono parte ad una reazione (p. es. usando indicatori)"

mentre per il successivo monoennio (3° anno) troviamo:

- "Determinare la temperatura di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua
- Effettuare esperimenti che permettono di distinguere temperatura e calore" (4)

A parte le perplessità che come chimico mi suscitano molte di queste indicazioni e la constatazione che non sono state scritte alla luce del citato documento della SCI-DD, mi pare che razionalmente non possano essere interpretate alla lettera e quindi consentano al docente un'estrema libertà nella proposta dei contenuti.

Le conseguenze di proposte pedagogicamente non adeguate possono permanere a lungo termine: nel caso più comune e meno preoccupante l'apprendimento mnemonico senza collegamenti viene facilmente perso perché non può essere inserito efficacemente nel bagaglio di conoscenze, in diversi casi invece, nel tentativo di operare collegamenti forzati, si producono le "concezioni alternative" che spesso risultano completamente sbagliate e difficilmente riescono ad essere corrette o modificate in seguito(5); la distorsione di idee e concetti contribui-

sce infatti a formare i cosiddetti “misconcetti” , meglio identificabili come “danni permanenti”.

A tal proposito riporto alcune “perle” che permangono a volte nel “patrimonio di conoscenze” di alcuni laureati in discipline scientifiche:

- i sali sono neutri
- le reazioni sono spontanee quando producono calore
- le molecole di sale quando si sciolgono in acqua si trasformano in ioni

ma molti studenti che entrano alle scuole superiori “sanno già” che:

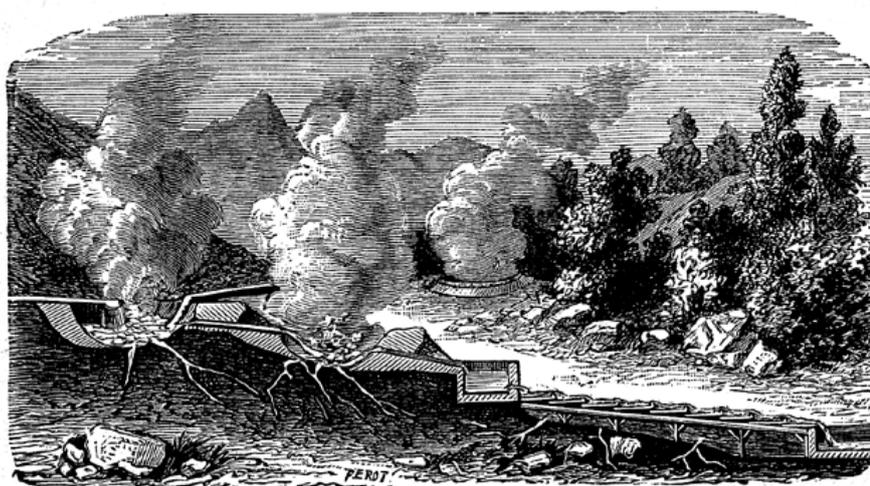
- un acido è una sostanza tossica (... e il limone?)
- gli elettroni ruotano nell’atomo come i pianeti nel sistema solare.

È quindi fondamentale che i docenti della scuola media riflettano sull’opportunità dei contenuti da proporre ai loro alunni e sperimentino nuove modalità di approccio metodologico: il metodo induttivo richiede spesso tempi troppo lunghi ed è quindi difficilmente applicabile al nostro contesto scolastico (nonostante questo un gran numero di testi “aprono” sul “metodo scientifico”, che poi non si preoccupano affatto di seguire nella proposta dei contenuti); il metodo sperimentale-deduttivo invece coinvolge gli alunni in modo diretto, è comunque motivante, consente di raggiungere gli obiettivi in tempi accettabili e risulta quindi essere una proposta più realistica. Esso consiste nella osservazione di fenomeni e conduzione di esperienze pratiche (“si tratta di creare situazioni che,

mentre in se stesse non sono spontanee, provocano un’elaborazione spontanea da parte dell’alunno, se si riesce ad accendere il suo interesse”)(6) per arrivare a “costruire definizioni operative” che costituiscono “i primi pensieri scientifici che contribuiranno a formare schemi più generali” propri della scienza adulta(7).

#### Note Bibliografiche

- (1) E.Aquilini, C.Fiorentini, M.V.Massidda, F.Olmi, P.Riani “Per la definizione di un curriculum di Educazione Scientifica generale e, in particolare, di Chimica”
- (2)(3) Alfani, Di Bernardo, Palumbo “Scienze” – Ed Scol. Bruno Mondadori (vol. 3 cap. 1, 2)
- (2)Acquati, De Pascale, Scuderi, Semini “Scienze e natura” – Loescher Ed. (vol. I fenomeni fisici e chimici cap. 7, 12)
- (2)(3) Bones, DeRe “Scienze” - Ed. Bulgarini Firenze
- (2) Braccini, Bosco, Durante “Il libro di scienze” - Le Monnier
- (2)(3) Longoni “Dagli atomi all’uomo” - Ed. La Nuova Italia (vol. 1 e 3 cap. 1, 6)
- (4) “Indicazioni nazionali per i Piani di Studio personalizzati nella Scuola Secondaria di 1° grado”
- (5) A.H. Johnstone “L’insegnamento della chimica - logico o psicologico?” - University of Glasgow
- (6) J.Piaget “Lo sviluppo e l’educazione dell’intelligenza” - Loescher Torino
- (7) E.Aquilini “I bambini e le definizioni scientifiche” - CnS- *La Chimica nella Scuola*, XXIV, 5 (2002)



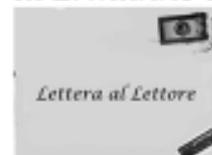
*Soufflards de certaines régions de la Toscane*



## Il livello della docenza



di Ermanno Niccoli



Gentile collega, vorrei oggi affrontare un tema piuttosto spinoso: mi riferisco alla necessità di valutare l'operato dei docenti. Un tema delicatissimo che ha sempre suscitato da parte dei docenti delle reazioni piuttosto vivaci per non dire di peggio.

Un tempo esistevano vari livelli di valutazione tesi a verificare i progressi professionali dei docenti.

Inizialmente ogni futuro docente doveva affrontare un concorso piuttosto selettivo che gli dava diritto ad un posto di ruolo nell'insegnamento scolastico; il candidato otteneva l'accesso ad una cattedra che potrebbe essere definita itinerante, in quanto il neoprofessore nei primi anni di carriera cambiava frequentemente sede e solamente dopo una serie di trasferimenti, raggiungeva in modo stabile la sede desiderata.

Successivamente aveva la possibilità di accelerare i progressi nella carriera scolastica tramite i così detti concorsi per merito distinto, a meno che imboccasse la carriera di preside sempre attraverso concorsi.

Infine per chi eccelleva ed ulteriormente si distingueva esistevano concrete possibilità di passare dalla carriera scolastica alla carriera universitaria.

Tutti questi passaggi erano legati ad una sempre più approfondita conoscenza della propria disciplina. Si riteneva infatti che tale conoscenza, verificabile, unitamente a naturali doti nel comunicare, di norma non verificabili, caratterizzassero il buon insegnante.

Erano i tempi nei quali la Scuola Normale Superiore di Pisa, fondata da Napoleone Buonaparte, era una istituzione finalizzata soprattutto alla formazione degli insegnanti.

La situazione era insomma la seguente: pochi insegnanti occupavano cattedre in licei prestigiosi dove si praticava una dura selezione che inevitabilmente finiva per assumere una connotazione decisamente classista.

La necessità per uno stato moderno di dotarsi di una scuola di massa fece saltare questi meccanismi, il rapido aumento del numero di cattedre necessarie produsse inevitabilmente un abbassamento nella selezione dei docenti; contemporaneamente anche l'insegnamento universitario aveva il fiato grosso, per cui si creò una situazione nella quale numerosi laureati (fortunatamente non tutti) con una formazione sempre più modesta, venivano immessi in ruolo nella scuola.

Ogni nuovo tentativo di riforma comporta tuttavia anche una riflessione politica e culturale: ci si è accorti che per insegnare non è sufficiente conoscere a fondo la disciplina, esiste la necessità di formare in modo specifico gli insegnanti, esiste la necessità di interrogarsi sulla natura

dell'insegnamento, di trarre ispirazione da quanto "artigianalmente" gli insegnanti hanno elaborato in questi anni, ma esiste sopra tutto la necessità di incentivare la formazione degli insegnanti in servizio.

Un primo embrione di formazione specifica degli insegnanti è stato messo a punto dalle SSIS, alcune indicazioni utilissime sono emerse nei corsi di aggiornamento che alcuni insegnanti hanno organizzato in collaborazione con l'università.

Tuttavia il problema più urgente, e più difficile da risolvere, è rappresentato dalla necessità di offrire agli insegnanti in servizio la possibilità di migliorare la loro posizione all'interno della scuola in funzione della loro preparazione. Quindi oltre ad una normale e modesta progressione di carriera legata all'anzianità, bisognerebbe che gli insegnanti potessero avere miglioramenti di stipendio e di funzione con il progredire della loro formazione didattica e pedagogica.

Per quanto concerne la formazione si rimanda a quanto è stato detto a proposito delle SSIS, ma per verificare la qualità della formazione degli insegnanti in servizio come si può procedere?

Ogni qualvolta è stato sollevato il problema si è assistito ad una compatta e per certi versi legittima levata di scudi. Le ragioni per allarmarsi sono reali ma dietro di esse spesso si cela il rifiuto di un poco nevrotico degli insegnanti di sottoporsi al giudizio di chicchessia.

Qualche sprovveduto "tecnico ministeriale" ha suggerito di ricavare indicazioni circa la qualità dell'insegnamento di ciascun insegnante dai risultati ottenuti nelle loro classi. Questa è una proposta impercorribile perché, come ci suggerisce Herron, un insegnante può utilizzare le più raffinate tecniche didattiche senza che si verifichi alcun apprendimento; i risultati scolastici dipendono da molti fattori che l'insegnante non controlla. Un risultato eccellente giustamente fa pensare che siamo in presenza di un insegnante di buon livello, così come un risultato disastroso fa sospettare che ci troviamo in presenza di un insegnante scadente, ma la maggioranza dei casi si colloca tra questi due estremi e quindi non se ne ricava alcuna indicazione utile.

La verifica della preparazione di un docente potrebbe svolgersi secondo modalità simili a quelle che un tempo si usavano per la libera docenza universitaria, vale a dire il candidato potrebbe svolgere una lezione, teorica pratica nel caso della chimica, su di un argomento assegnato e preparato nell'arco delle ventiquattro ore, seguito da una discussione relativa alle problematiche didattiche e peda-

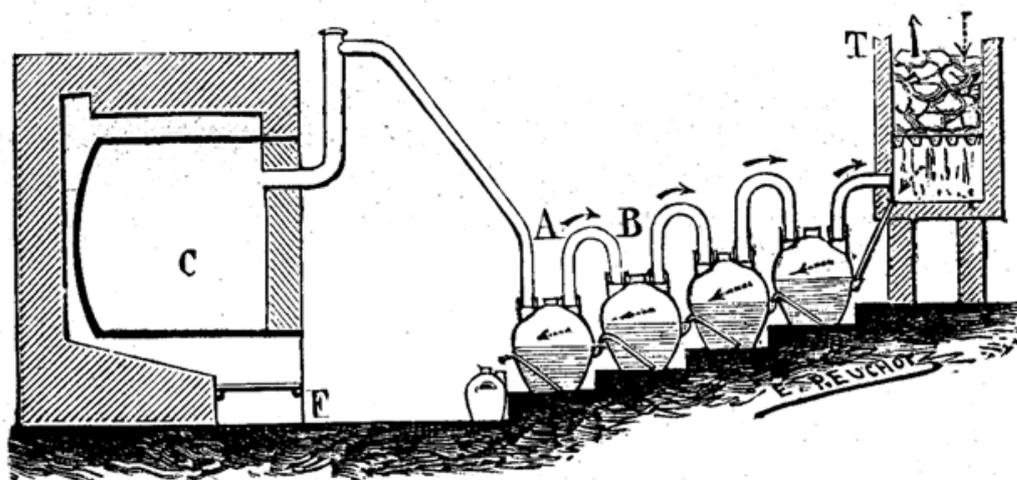
gogiche che la lezione stessa comporta.

In realtà questa che sembrerebbe una semplice soluzione solleva tutta una serie di problemi.

Innanzitutto i contenuti didattici e pedagogici relativi ad una lezione di chimica sono tutt'altro che scontati, così come non è affatto scontato che si possano facilmente reperire commissari competenti per formare le commissioni. La spesa sarebbe elevata infatti queste commissioni, di natura evidentemente interdisciplinare, dovrebbero operare con una certa frequenza, volendo offrire a tutti gli insegnanti l'opportunità di progredire.

Bisognerebbe inoltre mettere a disposizione di tutti gli insegnanti testi qualificati relativi a competenze per il momento alquanto incerte, inoltre nei periodi liberi dal normale insegnamento bisognerebbe impegnare i docenti delle SSIS in frequenti corsi preparatori ai concorsi.

Come si vede tutto si tradurrebbe in un sensibile aumento di spesa, per cui gentile collega temo che questo sia destinato a rimanere un bel sogno. Con questa amara riflessione ti saluto e, se hai suggerimenti in proposito, ti invito ad utilizzare la rubrica "Lettere a CnS".



Préparation industrielle de l'acide azotique.

## DOCUMENTO CIRCA LE LINEE STRATEGICHE DELLA DDSCI

Milano, 10 - 11 giugno 2005

**Consiglio Direttivo della Divisione Didattica della Società Chimica Italiana**

### **Premessa**

Nella riunione a Milano nei giorni 11 e 12 giugno 2005, i membri del CD hanno articolato la loro discussione sui seguenti 8 punti:

1. Il lavoro della DDSCI in questa ultima fase;
2. La questione della CHIMICA come disciplina autonoma; La questione de "la Chimica ai chimici"
3. la relazione tra DDSCI e AIC, ANICT
4. la relazione tra DDSCI e AIF, ANISN
5. la relazione con il MIUR
6. le iniziative di DDSCI
7. le scadenze di PALERMO e Firenze.

Il presente documento rappresenta la sintesi condivisa dall'intero CD circa le linee strategiche che la DDSCI intende seguire in questa fase delicata e nello stesso tempo importantissima. Si tratta di mantenere ferma la barra di navigazione della DDSCI che, pur rivendicando la propria autonoma funzione di comunità scientifica che si occupa di didattica, ha il compito di connettere la propria azione, per quanto è possibile, con quella delle altre Associazioni, piccole o grandi che siano, onde non disperdere energie in un momento così difficile per la Scuola italiana. Svolgere il proprio ruolo di associazione culturale non può significare rinunciare a cogliere le istanze degli insegnanti che rappresentano i terminali fondamentali della nostra funzione e della nostra stessa ragione d'essere. Occorre cogliere la dimensione socio-culturale delle istanze che gli insegnanti esprimono senza che ciò necessariamente possa o debba essere inteso come pan-sindacalismo. Associazioni e sindacati operano certamente in campi differenti e anche se in certi casi le azioni possono anche essere complementari, restano le reciproche specificità che infatti mobilitano differenti modalità d'azione. Allo stesso modo, rispettare le proprie posizioni anche fortemente critiche rispetto al progetto di Riforma in discussione non può significare abdicare alla propria funzione di associazione scientificamente accreditata che può e deve produrre cultura in area Chimica e, più generalmente, in area scientifica.. Fortunatamente la DDSCI esprime al proprio interno posizioni anche differenti e sempre argomentate dalle quali è comunque possibile e doveroso partire per fare sintesi nel modo più equilibrato possibile.

**Il Presidente  
Rosarina Carpignano**

### **1 Il lavoro della DD-SCI**

- 1.1 Il lavoro condotto in questi ultimi difficili mesi dalla DDSCI a fronte della situazione complessa e difficile che ci ha visti in relazione con Associazioni altre e con il MIUR è stato sottile ed è pienamente condiviso dal CD.
- 1.2 La nostra opposizione all'impianto (bicanale) della Riforma deve alzarsi di tono e livello.
- 1.3 Il nostro coinvolgimento nel Progetto ISS (Insegnamento delle Scienze Sperimentali) e/o in altri progetti non va in nessun caso inteso ambigualmente: nello svolgere la sua funzione culturale e politica (anche in riferimento allo statuto), la DD-SCI non derogherà dal difendere le posizioni circa la necessità di promuovere l'educazione e la formazione scientifica a tutti i livelli di scolarità, né si esimerà dal ribadire le proprie critiche, anche profonde, alla attuale bozza di Riforma.

### **2 La Chimica come disciplina autonoma – la Chimica ai Chimici**

- 2.1 La DD-SCI rivendicherà l'autonomia culturale e strutturale della Chimica come disciplina autonoma entro qualsivoglia progetto di riforma della Scuola Secondaria Superiore.
- 2.2 Nelle Scuole Secondarie Superiori la Chimica deve e dovrà essere insegnata prioritariamente da docenti laureati in Chimica.
- 2.3 La DD-SCI si dichiara pienamente disponibile a proporre e gestire curricula per gli altri livelli di scolarità (scuola primaria e secondaria di primo grado) ove la disciplina, necessariamente, si coniuga con altre entro la struttura complessa dei problemi.
- 2.4 La DD-SCI si adopererà perché la preparazione dei futuri docenti afferenti a tutti i livelli di scolarità si connoti del proprio contesto culturale sottolineandone lo spessore storico ed epistemologico.

### **3 La relazione con AICT e ANICT**

3.1 Alla luce dei punti precedenti la DD-SCI favorirà spazi di collaborazione con le altre Associazioni Chimiche (AIC e ANICT) subordinati alla condivisione dei contenuti e delle strategie che essi esprimano.

3.2 Ciò significa che, così com'è avvenuto finora, ogni comunicato che verrà proposto da altri sarà vagliato dalla Presidente e dai membri del CD e solo successivamente controfirmato.

3.3 La DD-SCI redigerà propri documenti dedicati alla Didattica Chimica decidendo, a seconda dell'oggetto in questione, di diffonderli autonomamente o di sottoporre l'adesione eventuale anche alle altre Associazioni Chimiche, rispondendo in ciò alla strategia di tenere possibilmente unito un fronte che, altrimenti, potrebbe sfilacciarsi.

3.4 La DD-SCI si adopererà per la promozione degli studi che riguardano la Chimica come disciplina autonoma negli ambiti di specifica pertinenza (ISS, Università, formazione professionale, formazione continua specialistica) e come ambito al servizio dell'asse culturale scientifico (negli altri livelli di scolarità).

3.5 La DD-SCI non rinuncerà a difendere la specificità rappresentata nella scuola italiana ed europea dai docenti laureati in Chimica e afferenti alla classe di concorso A013. Questa specificità rappresenta infatti una risorsa insostituibile per la Scuola Secondaria Superiore ed in particolare per gli ITI che la DD-SCI intende conservare nell'impianto formativo del Paese, pur con gli opportuni aggiustamenti che ad oggi si rendano necessari.

3.6 Per quanto riguarda gli ITI, nell'ambito del liceo scientifico tecnologico, la DD-SCI sottolinea l'opportunità di considerare e valorizzare quanto di positivo è stato fatto nelle sperimentazioni realizzatisi in questi ultimi trent'anni.

### **4 La relazione con ANISN e AIF**

4.1 La DD-SCI continuerà a rapportarsi con AIF e ANISN nel pieno rispetto dell'obiettivo comune di sostegno e promozione dell'insegnamento e dell'educazione nelle aree delle Scienze.

4.2 La DD-SCI lavorerà per sostenere la presenza autonoma delle tre aree afferenti a DD-SCI, AIF e ANISN nel triennio della Scuola Secondaria Superiore e prioritariamente sosterrà l'autonomia delle rispettive aree disciplinari. In subordine, a fronte di accorpamenti che si giudicassero indispensabili per il biennio, la DD-SCI sottolinea la predilezione per l'accorpamento già ampiamente sperimentato dal Corso di Laboratorio di Fisica e Chimica (Progetto Brocca).

4.3 La DD-SCI non accetterà o avallerà nessuna oscillazione di comportamento di fronte ad una ripartizione delle ore e delle cattedre nella Scuola Secondaria Superiore che non sia rispettosa delle autonomie disciplinari secondo quanto espresso ai punti precedenti.

4.4 La DD-SCI proporrà alle altre Associazioni Accreditate per la Formazione di redigere un documento comune che rivendichi la presenza di dette Associazioni nei Progetti di Lauree Scientifiche e Lauree Magistrali.

### **5 La relazione con il MIUR**

5.1 La DD-SCI ribadisce la netta opposizione rispetto all'impianto della Riforma Moratti

5.2 La DD-SCI conferma il massimo impegno circa la propria funzione culturale, tecnica e politica in merito alla promozione degli studi di area chimica, assumendo il ruolo di propria pertinenza nella redazione degli OSA e nella messa in atto di progetti e iniziative formative (es. ISS) di cui si condividano finalità, obiettivi, struttura e contenuti.

### **6 Iniziative proprie**

6.1 La DD-SCI si adopererà per connettere la propria azione con quelle delle Associazioni parallele degli altri paesi dell'Unione Europea così da collocare le problematiche che si vivono nel nostro Paese nel contesto culturale e politico più ampio di cui siamo parte.

6.2 La DD-SCI lavorerà perché il progetto ISS si occupi della formazione di base fino al Biennio Superiore e perché il progetto Lauree Scientifiche si occupi della formazione dei docenti nelle aree Chimica, Fisica, Matematica e Scienze dei Materiali che afferiscono al triennio superiore, all'orientamento pre-universitario, alla formazione dei docenti e agli stages post-laurea.

6.3 Circa i Progetti Lauree Scientifiche e Laurea Magistrale, a partire da quanto esposto al punto 3.5 e dall'esperienza positiva delle SISS, la DD-SCI esprime il proprio più totale dissenso circa l'esclusione delle Associazioni Scientifiche dal tavolo di progettazione e dunque chiederà ufficialmente di farne parte in relazione al proprio ruolo e funzione di Associazione Scientifica accreditata dal MIUR per la didattica della chimica (redazione di una lettera in tal senso da parte della Presidente al Prof. U. Segre)

6.4 La DD-SCI richiederà inoltre, con lettera ufficiale al presidente SCI, che le Sezioni regionali della SCI si avvalgano del ruolo e della competenza specifica degli associati alla DD-SCI quando chiamate a far parte di gruppi regionali che si occupano delle Lauree Scientifiche e di tutti i progetti che abbiano a che fare con la Didattica della Chimica.

### **7 Le scadenze di PALERMO e FIRENZE.**

Il CD intende utilizzare l'occasione del Congresso di Palermo per internazionalizzare il dibattito sulla nostra riforma e sulla Chimica nella scuola europea invitando i rappresentanti delle Società Chimiche dei Paesi a noi più vicini (Inghilterra, Germania, Francia, Croazia) a una tavola rotonda nell'ambito del Congresso.

Per la Conferenza Nazionale del 2006 che verrà svolta nell'ambito di SCI2006 a Firenze, viene dato l'incarico a Eleonora Aquilini di costituire un gruppo organizzatore (Riani, Olmi) e di mantenere i contatti con il prof. Brandi, Presidente del Comitato organizzatore di SCI2006.

### Sistemazioni alberghiere

La maggior parte dei partecipanti saranno ospitati presso le seguenti strutture, entrambe recentemente ristrutturate e situate nel centro storico di Palermo a pochi minuti dalla sede congressuale.

Casa dello studente € 25  
 Collegio del Giusino € 35

I prezzi si intendono a persona, per notte con sistemazione in camera doppia.

NB. I posti disponibili in queste strutture sono limitati e vanno prenotati, al più presto possibile, inviando un messaggio di posta elettronica a:  
 Prof.ssa Maria Pia Palermostro [mpalater@unipa.it](mailto:mpalater@unipa.it)

Sono state, inoltre, concordate tariffe speciali con i seguenti alberghi. Le prenotazioni possono essere effettuate direttamente citando il titolo del convegno.

Hotel	Indirizzo	tel.
ATHENAEUM	Via Giannettino, 4	091 3456652
MERCURE PALERMI CENTRO	Via P. Pe. Belmonte, 93	091 324911
EUROPA HOTEL	Via Agrigento, 3	091 6256323
MEDITERRANEO HOTEL	Via R. Pilo, 43	091 581133
CRISTAL PALACE	Via Roma, 377	091 6112580
CENTRALE PALACE HOTEL	C.so V. Emanuele, 327	091 3366666
POLITEAMA PALACE HOTEL	P.za R. Santino, 15	091 322777
	126 sing. 171 doppia	

In considerazione del periodo festivo in cui si terrà il convegno, si raccomanda di provvedere alle prenotazioni con sufficiente anticipo.

**Esonero Ministeriale Richiesto**

### Informazioni sulla città

Palermo è il capoluogo della Sicilia e, con i suoi 660.460 abitanti (oltre un milione considerando l'interland), è la quinta città d'Italia.

Posta al centro del Mediterraneo, culla delle più antiche civiltà, la città è stata da sempre crocevia di culture fra Oriente e Occidente. Palermo ha affascinato visitatori e stranieri per la sua felicissima posizione, la mitatezza del clima e la bellezza dei luoghi.



Anche per questo, innumerevoli sono state, nei secoli, le dominazioni subite.

Non sono molte, nel mondo, le città che, come Palermo, hanno conservato tante testimonianze della cultura dei conquistatori: dai Romani ai Bizantini, dagli Arabi ai Normanni, dagli Svevi ai Francesi, dagli Spagnoli agli Austriaci, tutti hanno lasciato l'inconfondibile traccia della loro permanenza; e quasi sempre si tratta di testimonianze di straordinario valore, in quanto la confluenza di forme e stili, dal Nord Europa all'Africa, dal Medioevo al Barocco, ha spesso dato vita ad originalissime creazioni artistiche, architettoniche e decorative.

Ed è questa l'altra particolarità di Palermo: che, nonostante la commistione di culture, la città ha conservato la sua identità. Un'identità di città capitale che ha saputo coniugare, in ogni tempo, il meglio delle altre genti con la propria vocazione di libertà.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
 Divisione di Didattica

## XIV Congresso Nazionale



**SICILIACHEM**  
 CHIMICA: DIDATTICA E FUTURO

PALERMO  
 8-11 DICEMBRE 2005

**Palazzo Steri, Univ. di Palermo**  
 Piazza Marina

**Convitto Nazionale di Stato "G. Falcone"**  
 Piazza Sett'Angeli



Università di Messina    Università di Palermo    Università di Catania  
 Associazione Insegnanti Scienze Naturali



**Chimica: didattica e futuro**

Il Convegno Nazionale della Divisione Didattica della Società Chimica Italiana si svolge, quest'anno, in un momento particolarmente travagliato in cui sia la Scuola sia l'Università sono interessate da profondi cambiamenti strutturali che possono essere determinanti nel definire il futuro sistema formativo del nostro Paese.

All'interno di questo contesto, le nuove prospettive didattiche della Chimica presentano caratteristiche analoghe a quelle di tutte le discipline scientifiche, ma anche rilevanti aspetti specifici.

Inoltre, nel recente passato, sono emersi diversi aspetti legati, per esempio, alla selezione dei contenuti chimici da offrire nei nuovi corsi di laurea triennali ed alle problematiche connesse con la formazione degli insegnanti, che hanno notevolmente incrementato l'interesse in ambito accademico nei confronti di un dibattito più ampio sulla didattica delle Scienze già ben consolidato nella Scuola.

Non a caso il convegno nazionale si svolge in Sicilia, culla delle più antiche civiltà, da sempre crocevia di culture, luogo strategico di transito e approdo di popoli, di razze, lingue e religioni diverse. Con lo stesso spirito il convegno si prefigge l'obiettivo di incoraggiare il confronto fra esperienze ed opinioni provenienti da tutti gli ambiti in cui la Chimica assolve al suo insostituibile ruolo culturale, dalla Scuola all'Università e al mondo del lavoro.

**Comitati**

Scientifico	Organizzatore
Rosarina Eleonora Mariano Fausta Giaccone Michele A. Daniela Livvia Leonello Tiziano Maria V. Giovanni	Carpignano Aquilini Calatrazzolo Carasso Mozzi Costa Floriano Lanfranco Mascitelli Paoloni Pera Masidda Villani
	Michele A. Floriano Vincenzo Amore Carlo Anna Caronia Dugo Pasquale Vincenzo Mario Domenico Lucia Maria Pia Angelo

**Programma**

**GIOVEDÌ 8 DICEMBRE**

Ore 15.00 Apertura del Congresso, Saluti delle Autorità

**Sessione I - Gli orizzonti della Chimica**

15.30 - 16.45 Conferenza su invito  
16.45 - 18.30 Conferenza su invito  
18.30 - 19.30 Discussione

**VENERDÌ 9 DICEMBRE**

**Sessione II - La didattica chimica nella scuola: tempi, contenuti, qualità**

9.00 - 12.20 Comunicazioni e discussione  
15.00 - 17.00 Comunicazioni e discussione  
17.15 - 19.00 ASSEMBLEA ANNUALE DEI SOCI

**SABATO 10 DICEMBRE**

**Sessione III - La didattica chimica nell'Università: tempi, contenuti, qualità**

9.00 - 12.20 Comunicazioni e discussione

**Sessione IV - La formazione dei docenti**

15.00 - 17.00 Comunicazioni e discussione

**Sessione V - Laboratori e poster**

17.15 - 19.30

**DOMENICA 11 DICEMBRE**

**Sessione VI - Testi e contesti della Chimica**

9.00 - 11.00 Editori e autori rispondono  
11.15 - 12.00 Conferenza su invito:  
I beni culturali in Sicilia  
12.00 Chiusura del Congresso

**Quote di iscrizione**

	€	€*
Insegnanti di scuola e personale universitario non strutturato (sect SCI)	30	40
Insegnanti di scuola e personale universitario non strutturato (non sect SCI)	60	80
Docenti universitari e altri (sect SCI)	100	130
Docenti universitari e altri (non sect SCI)	150	180

\* **Quote di iscrizione dopo il 30-09-05**

Le quote di iscrizione possono essere inviate tramite bonifico bancario a: Banco di Sicilia, Ag. 13 Messina - Filiale 8510 cc: 410123539 - intestato a Società Chimica Italiana - Sezione Sicilia, ABI 01020; CAB 16513; CIN O.

**Preregistrazione**

Al fine di poter meglio programmare le attività del convegno, coloro i quali siano interessati a partecipare sono invitati a compilare la scheda allegata alla presente comunicazione e ad inviarla per posta elettronica al prof. P. Petto [pasquale\\_fetto@uniibo.it](mailto:pasquale_fetto@uniibo.it). In alternativa, è anche possibile la registrazione on-line collegandosi al sito della Divisione [www.didichim.org](http://www.didichim.org).

**Contributi scientifici**

Gli interessati possono proporre contributi scientifici, sotto forma di comunicazioni, esercitazioni didattiche di laboratorio, poster. I riassunti dei contributi proposti (massimo una pagina A4) dovranno pervenire all'indirizzo [flor@uniipa.it](mailto:flor@uniipa.it) entro il 15-09-2005.

Il modello per i contributi scientifici si potrà scaricare dal Sito del Convegno [www.didichim.org](http://www.didichim.org).

Ulteriori informazioni saranno diramate via e-mail in Autunno, sul sito web in tempo reale o scrivendo a [flor@uniipa.it](mailto:flor@uniipa.it).



SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA  
DIVISIONE DIDATTICA

SEZIONE SICILIA

**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA  
DIVISIONE DI  
DIDATTICA CHIMICA**

**XIV CONGRESSO NAZIONALE**

**SICILIACHEM 2005  
CHIMICA DIDATTICA E FUTURO**

**PALERMO, 8-11 DICEMBRE 2005**

**Da inviare a Fetto Pasquale e-mail: [pasquale.fetto@unibo.it](mailto:pasquale.fetto@unibo.it)**

**Scheda di Pre-iscrizione - si prega di compilare tutti i campi**

L'iscrizione al Congresso comprende l'accesso ai lavori congressuali ed ai locali degli espositori, il fascicolo dei contributi, le pause caffè.

Cognome: \_\_\_\_\_

Nome: \_\_\_\_\_

Indirizzo: \_\_\_\_\_

Città, Provincia, CAP \_\_\_\_\_

E-mail \_\_\_\_\_

Tel., Fax, Cell.: \_\_\_\_\_

Istituto, Associazione o ente di appartenenza: \_\_\_\_\_

### **Quote di partecipazione \***

Indicare tipologia di appartenenza:

Insegnante di scuola e personale universitario non strutturato (soci SCI)	<b>30</b>
Insegnante di scuola e personale universitario non strutturato (non soci SCI)	<b>60</b>
Docente universitario e altri (soci SCI)	<b>100</b>
Docente universitario e altri (non soci SCI)	<b>150</b>

\* Per i versamenti effettuati dopo il 30 Settembre 2005 o direttamente all'arrivo nella sede del Congresso si applicano rispettivamente le seguenti quote: **40, 80, 130, 180 euro**.

### **MODALITÀ DI VERSAMENTO DELLA QUOTA DI PARTECIPAZIONE**

Bonifico Bancario effettuato a favore di: Società Chimica Italiana – Sezione Sicilia

Coordinate bancarie e n° conto corrente Banco di Sicilia Ag. 13 Messina -

CAB 16513; ABI 01020; CIN O; cc/ 410123539 causale: XIV Congresso Nazionale.

Indicare n° di riferimento dell'avvenuto bonifico (CRO): \_\_\_\_\_

Consenso trattamento dati personali ai sensi dell'ART. 11 legge 675/96

Firma

\_\_\_\_\_

## XI Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica

Torino 21-24 settembre 2005

Il Convegno è organizzato dal Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC) in collaborazione con DDC e ANISN. Gli inviti saranno estesi agli insegnanti di fisica rappresentati dall'AIF.

**Il Convegno si svolgerà a Torino presso i Dipartimenti Chimici dell'Università (via Pietro Giuria 7) e presso il Rettorato dell'Università (via Verdi 8).**

Per celebrare i 20 anni di attività del GNFSC l'XI Congresso sarà arricchito da sessioni tematiche dedicate alla storia dell'industria chimica italiana, all'apporto che storia ed epistemologia della chimica e della biologia possono dare all'educazione scientifica e ai rapporti storici ed epistemologici fra chimica e fisica.

Ogni sessione tematica avrà un suo specifico carattere culturale. La sessione sulla storia dell'industria chimica sarà aperta da relazioni tenute da imprenditori italiani sulla storia delle loro imprese, attivamente e positivamente presenti sul mercato internazionale. Seguiranno contributi di storici dell'industria di diversa provenienza culturale, 'scientifica' e 'umanistica'. Questa sessione avrà un forte rilievo pubblico perché sarà la sessione inaugurale.

Di grande interesse per le attività istituzionali delle associazioni degli insegnanti sarà la seconda sessione tematica. La cultura scientifica nella scuola italiana attraversa un periodo molto difficile; per cercare di rendere più interessanti per gli allievi i contenuti disciplinari, il comitato scientifico del Convegno porrà all'attenzione degli insegnanti l'impiego nella didattica della storia e dell'epistemologia delle scienze sperimentali.

La sessione sui rapporti fra chimica e fisica sarà tenuta a livello internazionale, in collaborazione con la Società Italiana di Storia della Fisica e dell'Astronomia. Il tema scelto è quello dei rapporti fra chimica e fisica, un tema assai vivo nella scienza contemporanea, ma che affonda le sue radici nell'intera storia delle due discipline. La sessione sarà tenuta ad inviti e vedrà la partecipazione degli studiosi più qualificati a livello europeo. La lingua d'uso sarà l'inglese, con un servizio di traduzione simultanea per favorire il più ampio dibattito fra gli intervenuti.

**Quote di partecipazione:** 60 euro quota intera  
30 euro quota ridotta per i soci del GNFSC, per gli insegnanti della scuola secondaria superiore e per il personale universitario non strutturato.

**È stato richiesto l'esonero dal servizio per gli insegnanti che parteciperanno al convegno.** La conferma dell'approvazione dell'esonero, così come ulteriori dettagli organizzativi saranno pubblicati sul sito Minerva. La scheda di iscrizione e le informazioni preliminari si trovano alla pagina <http://www.minerva.unito.it/SCI/GNFSC2005/ConvegnoTorino.htm>.

**Il termine per l'iscrizione è il 31 luglio**, dopo tale data le quote saranno aumentate del 50%. **Le modalità di pagamento e le indicazioni sulla sistemazione alberghiera verranno indicati sul sito entro fine giugno.**

Il Presidente del Comitato Organizzatore  
**Prof. Luigi Cerruti**



### La Scuola dell'apprendimento

Ezio ROLETTA

Vol. di pagg. 327

Edizioni Erickson 2005

prezzo 20,80 euro