

CnS

LA CHIMICA NELLA SCUOLA

**DIDATTICA
STORIA
EPISTEMOLOGIA
AGGIORNAMENTO
ETICA**

<http://www.soc.chim.it>
<http://www.didichim.org>



LA CHIMICA NELLA SCUOLA

Anno XXXII
Luglio - Settembre 2010

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
Via Carlo Iussi, 9
40068 San Lazzaro di Savena (BO)
Tel. 051463312 cell. 3280221434
e-mail: pasquale.fetto@didichim.org

Comitato di redazione

Liberato Cardellini, Marco Ciardi,
Valentina Domenici, Pasquale Fetto,
Silvano Fuso, Paolo Mirone, Fabio Olmi,
Pierluigi Riani, Silvia Ripoli,
Paolo Edgardo Todesco, Gianmarco Ieluzzi,
Giovanni Villani.

Comitato Scientifico

Aldo Borsese, Luigi Cerruti, Rinaldo Cervellati,
Giacomo Costa, Michele Antonio Floriano
(*Presidente della Divisione di Didattica*),
Franco Frabboni, Ezio Roletto, Giuseppe Valitutti,
Richard Zare.

Editing

Periodicità: Trimestrale (4 fascicoli all'anno)

Abbonamenti annuali

Italia euro 48 - Paesi comunitari euro 58
Fascicoli separati Italia euro 12
Fascicoli separati Paesi extracomunitari euro 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
Legge 662/96 Filiale di Bologna

Ufficio Abbonamenti

Manuela Mostacci
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 illustrazioni 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

Centro Stampa DE VITTORIA r.s.l.
Via Degli Aurunci, 19 - 00185 ROMA

SOMMARIO

EDITORIALE	127
Tempo di bilancio e di qualche riflessione di Pierluigi Riani	
Johannes Georg Bednorz di Gianmarco Ieluzzi	129
Cristalli liquidi "Un'introduzione critica" - Parte I di Alessandro Marchetti, Valentina Domenici	131
Possibile introduzione di modelli quantomeccanici a livello di scuola secondaria superiore. Avvicinamento al concetto di orbitale - Parte II di Roberto Soldà	142
Dalla "legge degli atomi" di Cannizzaro alle leggi della chimica classica di Giuliano Moretti	155
Bologna allo specchio: Scienza e Industria nella città dell'acqua, dei mulini, e dello Studio di Mariachiara Di Matteo	170
Giochi della Chimica 2010 di Mario Anastasia	187

RUBRICHE

VARIE ED EVENTUALI	191
di Ermanno Niccoli	
LIBRI IN REDAZIONE	
Recensione di Marco Taddia	193
Una precisazione dell'autore	193

Tempo di bilancio e di qualche riflessione

Sono quasi sette anni che lo scrivente dirige questa rivista, ed è arrivato il momento di passare la mano; vorrei quindi cogliere l'occasione per tracciare un bilancio del lavoro svolto.

Prima di tutto una serie di doverosi ringraziamenti:

- Al mio predecessore, Paolo Mirone, che mi ha consegnato una rivista in ottima salute;
- A tutta la redazione, che ha lavorato con impegno contribuendo fattivamente ai cambiamenti che sono stati apportati in questo periodo;
- A Pasquale Fetto, impegnato nel difficile lavoro di editing;
- A Ermanno Niccoli, redattore storico che ha recentemente rassegnato le dimissioni ma che continua la collaborazione attraverso la sua rubrica che di recente ha completamente rinnovato;
- A Francesca Turco, redattrice anche lei dimissionaria, che ha curato in tutto questo tempo la presentazione delle biografie relative alla copertina, e che viene sostituita da Gianmarco Ieluzzi.

Riassumiamo le novità che hanno caratterizzato il periodo 2004 – 2010.

Prima di tutto la pubblicazione di numeri speciali, a tema. Fino a ora sono stati cinque, dedicati alla Chimica nelle SSIS, al Laboratorio nella scuola, alla Storia della Chimica, al Piano ISS, alle Proposte della Divisione di Didattica della SCI per il curriculum di Chimica. Ritengo che si tratti di una buona idea, che in parte serve a fare il punto su situazioni più o meno contingenti (fra tutti il fascicolo dedicato alle SSIS), in parte produce fascicoli destinati a durare nel tempo (in particolare quello dedicato alla Storia della Chimica)

Le copertine sono state dedicate a chimici illustri, e a ogni copertina ha corrisposto un articolo di carattere biografico. Inizialmente sono state dedicate a chimici italiani, ma il limite è stato ben presto abolito.

Per l'impaginazione, partendo dalle tre colonne ereditate, siamo passati prima alle due colonne, poi alla pagina intera. Al di là di considerazioni sulla leggibilità, la semplificazione redazionale è evidente.

L'introduzione della sezione "La Chimica nella Storia", che di recente ha cambiato nome diventando "Chimica e Storia della Scienza", è stata una novità che ha fortemente caratterizzato l'impostazione della rivista. Il responsabile della sezione è Marco Ciardi, storico della Scienza, di cui sono noti (per limitarci al campo chimico) i lavori su Amedeo Avogadro. In questa sezione vengono proposti articoli rigorosi da un punto di vista sia scientifico, sia storico; è questo un risultato assai difficile da ottenere in quanto sono ben poche le persone in grado di controllare adeguatamente entrambe le metodologie, quella della scienza e quella della storia. Vorrei sottolineare un dato ben noto: Marco Ciardi è di formazione umanistica, e svolge il suo lavoro di ricerca presso il Dipartimento di Filosofia dell'Università di Bologna. La modifica del titolo della sezione ha un significato ben preciso: non possiamo limitarci a un'unica disciplina ma, sempre tenendo la Chimica come punto di riferimento, dobbiamo estendere l'interesse ad altre aree scientifiche che prima o poi con la Chimica hanno modo di interagire.

Nel 2009 è stato deciso un cambiamento piuttosto evidente nell'indirizzo generale: pur conservando la centralità della didattica, è stato fortemente sottolineato il carattere culturale della rivista. Come evidenziato nell'editoriale del n. 1/2009, si è voluto evitare di scivolare verso un carattere eccessivamente tecnicistico: la Chimica ha infatti aspetti tecnici di estrema importanza, ma poggia su una piattaforma culturale che, soprattutto nella scuola preuniversitaria, deve essere adeguatamente valorizzata.

Un problema che è stato sempre tenuto in considerazione è stato quello relativo all'introduzione di aspetti chimici nell'insegnamento delle scienze nella scuola di base (primaria e secondaria di primo grado); del resto tutto il progetto ISS è dedicato a questo tema. Purtroppo resta al riguardo un problema pressoché irrisolvibile: ben pochi docenti di scienze di questi livelli scolastici hanno accesso alla nostra rivista. Si era pensato alla pubblicazione di una rivista di didattica delle scienze appositamente indirizzata, realizzata da AIF (Associazione per l'Insegnamento della Fisica), ANISN (Associazione Nazionale Insegnanti di Scienze Naturali) e DD SCI, ma dopo qualche tentativo di discussione l'idea è purtroppo svanita nel nulla.

Per concludere, vorrei spendere qualche parola sullo stato della scuola, a tutti i livelli (compreso quindi quello universitario). Ho apprezzato molto l'editoriale scritto da Silvano Fuso per CnS 1/2010: nonostante tutto, andiamo avanti e cerchiamo di fare al meglio il nostro mestiere di insegnanti. Certo è che l'impegno diventa sempre più gravoso e sempre meno riconosciuto; la tendenza a declassare la scuola pubblica in favore di quella privata è ormai più o meno esplicitamente dichiarata.

Non intendo spendere troppe parole sullo stato dell'università, che è praticamente al collasso. La presa di posizione dei ricercatori universitari ha messo allo scoperto un dato poco noto: una parte consistente della didattica universitaria è sostenuta da persone che non hanno alcun obbligo di tenere corsi, ma hanno solo compiti di supporto alla didattica. Quindi, se la maggioranza dei ricercatori rifiuta l'affidamento di corsi, molti corsi di laurea vanno in crisi.

Voglio invece puntare l'attenzione su uno dei problemi più disattesi, quello della formazione degli insegnanti. Da qualche anno l'Italia si era dotata di strumenti al riguardo, costituiti dalla SSIS, Scuola di Specializzazione all'Insegnamento Secondario, e dal corso di laurea in Scienze della formazione primaria (con carattere abilitante) per la scuola dell'infanzia e la scuola Primaria. Ebbene, caso più unico che raro, dopo pochissimi anni di lavoro la SSIS è stata abolita, senza nessun controllo preventivo sulla sua effettiva funzionalità. Per la sua sostituzione il ministro ha recentemente riesumato il nuovo canale di formazione, del quale si era persa traccia: dopo la laurea triennale, una laurea magistrale (due anni) a numero chiuso seguita da un anno di tirocinio formativo attivo. In mezzo a tutte le riforme più o meno "epocali" di cui si è parlato e straparato, il percorso proposto può essere considerato (secondo chi scrive) quantomeno oggetto di discussione, a parte due punti ampiamente inaccettabili: la separazione fra laurea magistrale e tirocinio e la norma transitoria che permette la possibilità di accesso al tirocinio per coloro che hanno una laurea specialistica. È bene però cercar di avere un'idea dei tempi necessari per andare a regime: per ora tutto tace e, nonostante diverse classi di concorso siano già da tempo in sofferenza, non si intravede alcun segnale di prossimo inizio lavori. Ci dicono che c'è da smaltire l'arretrato, costituito da una valanga di insegnanti precari, dal ministro attribuiti alle precedenti amministrazioni. Ma come mai ci sono tanti precari? Si tratta di persone fino a ora pagate per non far nulla o di persone pagate per insegnare? È chiaro che le varie operazioni di aumento del numero di allievi per classe oltre ogni limite ragionevole sono destinate a produrre disoccupazione; mentre altre nazioni, di fronte alla crisi, investono fortemente nell'istruzione, il comparto viene considerato dal governo come uno dei settori sui quali tagliare e risparmiare.

E qui concludo; sono sicuro di aver detto, in questa ultima parte, cose ben note a tutti, e me ne scuso.

Johannes Georg Bednorz

16 maggio 1950

Gianmarco Ieluzzi

gianmarco.ieluzzi@unito.it



La figura di J. B. Bednorz divenne nota al grande pubblico grazie alla cosiddetta *rivoluzione svizzera*, ossia a quel formidabile lavoro di ricerca sperimentale che alla fine degli anni Ottanta del secolo scorso rivoluzionò il campo disciplinare della superconduttività. Insieme al fisico e suo mentore scientifico **Karl Alexander Müller** (20 aprile 1927), lavorando sugli ossidi perovskitici trovarono una nuova classe di materiali che presentano caratteristiche superconduttive a temperature critiche di transizione più alte e che vengono chiamati per tale motivo superconduttori ad alta temperatura critica.

Bednorz nacque a Neuenkirchen, North-Rhine Westphalia (allora parte della Repubblica Federale Tedesca) nel 1950, quarto figlio di una coppia originaria della Silesia. Il padre era maestro di scuola elementare e la madre una insegnante di pianoforte: il loro contributo educativo ed artistico lo stimolarono su più fronti e dopo un primo periodo di rifiuto verso la musica, si appassionò alla musica classica e imparò a suonare il violino. Con il passare degli anni il suo interesse si indirizzò verso le scienze naturali e in particolare, come afferma egli stesso, la chimica lo appassionò per il carattere sperimentale e per l'apprendimento che di essa gli venne impartito a partire dalla didattica laboratoriale. La fisica, dacché gli venne insegnata con una metodologia prettamente teorica, gli risultò indifferente ma, per quegli strani casi che la vita ci riserva, fu proprio uno dei luoghi sacri della fisica che egli rivoluzionò e che gli valse il conferimento del Premio Nobel per la Fisica. Nel 1968 si iscrive al corso di studi in Chimica presso l'Università di Münster, ma si risolve a cambiare studi preferendo la cristallografia a causa dell'ambiente impersonale che trovò nel suo corso. Pochi anni dopo i suoi insegnanti Wolfgang Hoffmann e Horst Böhm gli proposero uno stage estivo presso il centro di ricerca dell'IBM a Zurigo: fu così che il suo percorso si intrecciò con quello di Müller. Passò tre mesi lavorando sotto la supervisione di Hans Jörg Scheel ai differenti metodi di crescita cristallina e in genere nel campo della chimica dello stato solido. Tornò ancora successivamente a Zurigo a perfezionarsi e nel 1974 per sei mesi lavorò assiduamente alla sua tesi di laurea concernente la crescita e la caratterizzazione di SrTiO_3 . La libertà di ricerca che aveva a Zurigo e l'ammirazione per gli scienziati che incontrò durante il suo periodo universitario lo portarono a scegliere di fare il dottorato di ricerca sotto la supervisione di Heini Gränicher and K. Alex Müller presso il Laboratorio di Fisica dello Stato Solido dello *Swiss Federal Institute of Technology* (ETH) di Zurigo. Il suo lavoro di ricerca fu orientato allo studio di crescita di cristalli a struttura perovskitica a partire da soluzioni e allo studio delle proprietà strutturali, dielettriche e ferroelettriche di tali cristalli. Fu così che dopo dieci anni di avvicinamento e collaborazione divenne parte dello staff di ricerca dell'IBM di Zurigo: era il 1982. Müller allora era quasi prossimo alla pensione e si trovava nella posizione di fellow, posizione acquisita per meriti nel campo della fisica e che implicava una totale libertà di ricerca. Si risolse a spendere gli ultimi anni della sua vita da ricercatore studiando gli ossidi superconduttori, seguendo tuttavia un approccio del tutto differente da quello che era allora imperante nell'ambiente degli specialisti della superconduttività, ossia un programma di investigazione sistematica avviato e stimolato dall'autorevole Bernd Matthias, mirante all'analisi degli elementi e delle leghe con caratteristiche superconduttive. Inoltre erano in voga caratterizzazioni magnetiche, ottiche e termiche che portarono negli anni precedenti all'individuazione di composti intermetallici con la temperatura critica più alta mai osservata (23 K). Tali composti sono di formula A_3B , dove A sta per il Niobio e B per Stagno, Silicio

Dalla copertina

o Alluminio. Müller decise di discostarsi da questo grandioso programma sistematico e di partire invece dai risultati teorici più significativi e trascurati degli ultimi anni, in particolare ai risultati ottenuti dalla Dupont presso Wilmington (ove il gruppo di ricerca di A. W. Sleight studiò gli ossidi di formula $BaP_{(1-x)}Bi_xO_3$ -x variabile tra 0 ed 1- e cioè tutti quegli ossidi che potevano essere sintetizzati variando con continuità la composizione chimica compresi tra i due composti limiti $BaPbO_3$ e $BaBiO_3$, ed esibenti temperatura critica di 12 K) e dai risultati del fisico teorico di Grenoble Benoy K. Chakravarty (che aveva studiato i sistemi con forte interazione elettrone-fotone mostrando che alla temperatura critica un materiale superconduttore transisce dallo stato superconduttivo a uno stato non di normale stato conduttore ma ad uno stato *bipolaronico*). Muller e Bednorz iniziarono a collaborare decidendosi a partire dagli ossidi perovskitici, che Bednorz ben conosceva e aveva studiato come detto prima da diversi anni. In particolare il sodalizio scientifico nacque dall'esigenza di Muller di avere qualcuno che potesse sintetizzare gli ossidi da investigare.

La lettura di un articolo di un gruppo francese, a firma dei francesi Michel e Raveau, li spinse a sintetizzare ossidi misti perovskitici di Bario, Lantanio e Rame. Bednorz valutò che il metodo di crescita cristallina adeguato fosse il metodo della co-precipitazione a partire da una soluzione acquosa di nitrati di Bario, Lantanio e Rame cui far seguire l'aggiunta di acido ossalico; la conseguente formazione di ossalati, la loro precipitazione e il riscaldamento ad alte temperature condotto in atmosfera riducente erano le fasi finali della sintesi. Dopo il Natale del 1985, alla ripresa dell'attività, i due ricercatori svizzeri condussero le misure elettriche e registrarono la caratteristica curva di resistività: in funzione della temperatura, la curva registrava un lieve abbassamento ai 30 K e andava completamente a zero alla temperatura di 10 K. Era il 27 gennaio 1986. Il composto ottenuto presentava tuttavia sette differenti fasi, corrispondenti con molta probabilità a sette differenti composti, e dunque furono necessarie nuove sintesi e nuove misure di resistività. Ci vollero tre mesi e infine fu deciso di inviare un resoconto alla *Zeitschrift für Physik*, dove giunse il 17 aprile e nel giugno del 1986 vide la luce con il titolo, prudente ma euforico, *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*.

Il lavoro scientifico di Bednorz, unitamente a quello di Muller, fu riconosciuto dalla comunità scientifica come un grosso punto di svolta, anche per la sua importante implicazione tecnologica. Nel giro di pochi mesi nuovi materiali della stessa classe furono investigati e si registrarono temperature critiche ancora più alte. Fu una corsa scientifica e tecnologica che appassionò molto anche i media e il campo della superconduttività divenne familiare al grande pubblico; in campo politico si assistette a una corsa tra Stati per le importanti ed economicamente vantaggiose implicazioni che tale ricerca aveva aperto. Nel 1987 il premio Nobel fu loro assegnato con la motivazione: *"for their important break-through in the discovery of superconductivity in ceramic materials"*.

Note Bibliografiche

- J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", **64**, n. 2, pp. 189-193 (1986).
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987/bednorz-autobio.html#
- G. Ieluzzi, L. Cerruti, *Chimica, fisica e superconduttività Elementi per un'analisi epistemica della scienza dei materiali*, CnS, in fase di pubblicazione.

I cristalli liquidi.

Un' introduzione critica – Parte I

Alessandro Marchetti^{a,b}, Valentina Domenici^c

a. Scuola Normale Superiore, Piazza dei Cavalieri 7 56127, Pisa (Italia).

b. Centre de RMN à Très Hauts Champs 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne (Francia)

c. Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli studi di Pisa,
via Risorgimento 35, 56126 Pisa (Italia).

e-mail: a.marchetti@sns.it

Liquid crystal (LC) is nowadays a very commonly-used term but, like many other words imported from scientific literature into common life, it is poorly understood *in its deep meaning*. In fact, this name is more the product of an historical evolution and, although its composite form tends to suggest the concept of something between the two aggregation states, this idea is partially *ambiguous and sometimes* misleading. This is because firstly, liquid crystals are a peculiar and not an intermediate aggregation state, they are more precisely "mesophases"; secondly liquid crystals are not the only class of materials showing properties attributable to the liquid and solid states, but they are part of the wider class of so-called "soft materials"; thirdly "LC" *implicitly* refers to a "defined" type of substance (like an "alcohol", or a "base"), whilst it should be more correct to introduce the concept of "liquid crystalline properties", which are typical of pure substances as of mixtures, and specific of phases under a defined *narrow* or wide *interval of thermodynamic conditions*.

All these statements should be kept in mind when introducing the basic concepts of LC field to newcomers to the field: it is indeed very important to stress the principle that a popular explanation *for a general audience* is often differently targeted from a critical *introductory explanation* for people that really want to focus on the scientific aspects. According to these guidelines, in this didactic review we will try to provide to less expert readers some of the key concepts for the understanding of the LC "world". Our goal is not simply to list a series of definitions or to report some inevitably incomplete classification of all the types of mesophases that play a role in the natural sciences. We want here to provide a critical method for a correct contextualization of apparently simple concepts that can encompass very subtle undertones.

The key idea will be to focus attention on the microscopic-level of the description, which will have priority over every phenomenological property: emphasis will be put on the concepts of "*isotropic*", "*anisotropic*", "*ordered*" and "*disordered*", especially highlighting the limits of all the *modelisations and assumptions underlying them*. We will try, instead of giving a static picture of the status of the knowledge of these phases, to provide a more dynamic one, when progress clearly arises from attempts from the scientific community to overcome the limits of the previous models. In this way, we hope the right hierarchy will be introduced for a critical analysis of all the possible types of liquid crystalline mesophases;

Although this type of setting is only developed for the more important "definitions", we think that understanding the key concepts together with this "non static" view is a good way to fulfill the criteria both to popularize a concept to a non specific audience and to provide a formative view to people wishing to enter this field with simple but not simplified "building blocks".

In conclusion, in a very competitive world where the push for discovery of new and versatile liquid crystalline phases is a key target of basic and applied research, it is very important to provide a sound base on which to hierarchize all the aspects that can characterize mesophases, discriminating microscopic aspects to macroscopic ones and understanding the limits of the models that describe them. Firstly, because oversimplified or phenomenological-based explanations can be hard to overcome in a deeper understanding of the subject, secondly, because these concepts are relevant also in the understanding and the modelisation of all the possible aggregated phases composing soft matter (colloids, foams, émulsions ...), i.e. most part of living beings world: the more critical way they are introduced, the more they can be extended to other fields in a versatile way.

Parole chiave:

materiali, cristalli liquidi, fluidi, anisotropia, mesofasi, classificazione, nematico, colesterico, smettico, storia, applicazioni.

Sommario

In questo testo proveremo a fornire ai lettori meno esperti alcuni strumenti concettuali per un'analisi critica del mondo dei "cristalli liquidi" o più correttamente delle "mesofasi liquido-cristalline". Non si tratta solamente di elencare delle definizioni, né di riportare classificazioni (necessariamente incomplete) di tutte le tipologie di mesofasi possibili che

giocano un ruolo nelle diverse branche delle scienze naturali: l'obiettivo è fornire un metodo critico che permetta di contestualizzare un concetto, talvolta banalizzato, fino a coglierne le sfumature più rilevanti. In un mondo in cui, come accenneremo, la competizione tecnologica non cessa di sviluppare nuove fasi liquido cristalline sempre più esotiche e mutevoli, è importante individuare gli aspetti essenziali a livello microscopico per gestire in modo razionale una così vasta casistica e che non si limitano unicamente ai "cristalli liquidi" ma giocano un ruolo anche in tutte quelle fasi aggregate (le sospensioni, i colloid, le schiume, le emulsioni...) che costituiscono la *soft matter*, ovvero la maggior parte del mondo dei viventi.

1. Introduzione

"Cristalli liquidi" (in abbreviazione IUPAC[1]: LC),¹ è una parola diffusasi oramai da molti anni nella nostra vita quotidiana, alla quale probabilmente molti si sono abituati senza entrare nello specifico del suo significato. Apparentemente semplice nel suo "binomio", che rimanda a un'idea generica di stato "intermedio" della materia, è in realtà una parola "difficile" che, a un'analisi profonda, rivela sottigliezze non banali. Per la "doppia" natura che la contraddistingue, non dovremmo esitare a definire "cristalli liquidi" una parola a tutti gli effetti "ambigua". I "cristalli liquidi" devono il loro nome soprattutto alle vicende storiche che hanno portato alla loro scoperta, tuttavia questo nome suggerisce al pubblico non specializzato alcuni concetti non del tutto corretti, in particolare:

- in conseguenza di questo nome, quando si tenta di contestualizzare il settore dei cristalli liquidi, lo si fa accentuando spesso la sua "collocazione" intermedia fra la fase liquida e quella cristallina della materia condensata, ma i cristalli liquidi non sono una semplice "via di mezzo". Come vedremo nella **Sezione 2** (Parte I) di questo articolo, la stessa comunità accademica internazionale, sulla falsariga di questa semplicistica interpretazione, si è divisa per molti anni prima di dare al settore dei "cristalli liquidi" una propria connotazione riconoscendo la sua "peculiarità".
- la definizione di "cristalli liquidi" fa erroneamente credere che essi siano l'unica tipologia di aggregazione intermedia fra lo stato cristallino e quello liquido, mentre questo, come accenneremo nella **Sezione 3** (Parte I), non è corretto. I cristalli liquidi appartengono infatti alla categoria assai più vasta dei materiali "soffici", dall'inglese "*soft materials*".
- il termine "cristalli liquidi" fa pensare che essi siano una categoria di sostanze, mentre sarebbe più corretto parlare di proprietà liquido-cristalline, che si manifestano non solo in sostanze pure ma anche in miscele e soluzioni.²

Esploreremo meglio questo concetto nelle **Sezioni 1 e 2** della **PARTE II** di questo lavoro.

Oggigiorno le "mesofasi liquido-cristalline" sono presenti in modo crescente in molti ambiti sia teorici che tecnologici: dai diagrammi di fase ai termometri, dalle membrane cellulari ai farmaci, dalle vernici agli schermi della telefonia mobile.... Proprio per questo motivo, ciò che è importante è acquisire un metodo critico nel rapportarsi a una così vasta varietà di sistemi.

In sintesi, in questo lavoro, suddiviso in Parte I e Parte II, esporremo alcuni dei concetti più importanti sulle proprietà chimiche e fisiche dei cristalli liquidi (in particolare le interpretazioni modellistiche utilizzate per spiegarne il comportamento sia macroscopico che microscopico), ripercorreremo brevemente le tappe principali della loro storia, ci addenteremo in parte nella loro classificazione e nelle loro principali applicazioni.

2. Sviluppo storico

La ricerca nel settore dei cristalli liquidi, dalla loro fortuita scoperta fino alle odierne applicazioni tecnico-industriali, può essere suddivisa in tre fasi storiche:[2]

1. Il periodo che va dalla loro scoperta, nel 1888, fino al 1922,[3] anno in cui fu pubblicato il primo articolo contenente un primo tentativo di classificazione razionale di queste sostanze. Questa data segnò il passaggio da un iniziale scetticismo nei riguardi di questo settore a un interesse vivo e partecipato da parte della comunità scientifica per quello che stava divenendo un nuovo ambito delle scienze dei materiali.

2. Il periodo che va dal 1922 ai primi anni Sessanta del Novecento, durante il quale le ricerche in ambito accademico, anche se temporaneamente frenate dagli eventi bellici, portarono a una profonda razionalizzazione dei modelli teorici per l'interpretazione delle mesofasi (proprietà dei mesogeni, natura delle forze in gioco, proprietà di simmetria) ponendo le basi della scienza dei cristalli liquidi come è oggi conosciuta.

3. Il periodo che va dagli anni Sessanta del secolo scorso fino ai giorni nostri, durante il quale lo sviluppo delle ricerche ha avuto un impulso notevole a causa delle applicazioni tecnologiche, con finanziamenti sempre maggiori da parte di industrie, un numero crescente di brevetti e una marcata interdisciplinarietà.

Vediamole adesso con più dettaglio, anche se è doveroso avvertire che molti dei termini usati saranno definiti in un secondo momento.

1. Sebbene il suo uso non sia IUPAC, "LX" sarebbe meno ambiguo di "LC", che indica la cromatografia in fase liquida; la formula LC nell'accezione di "cristalli liquidi" compare in molte sigle composte (ad es. PLC per i polimeri liquido cristallini). Molte sigle sono ancora in corso di standardizzazione da parte della IUPAC, alla quale si rimanda per un corretto impiego dei termini.

2. Una frase come "il composto X è un cristallo liquido" non ha alcun significato se non si specifica in quale ambito si manifesta questa sua proprietà, ma viene spesso utilizzata per accentuare il fatto che tale composto la può possedere a differenza di altri.

Dalla scoperta fino al 1922

La storia dei cristalli liquidi viene fatta tradizionalmente iniziare con la scoperta ad opera di Reinitzer nel 1888 del fenomeno di “doppia fusione” negli esteri del colesterolo.[4] Friedrich Reinitzer era un botanico austriaco dell’Università di Graz, che studiava i colesteroli di origine vegetale (**Figura 1**).

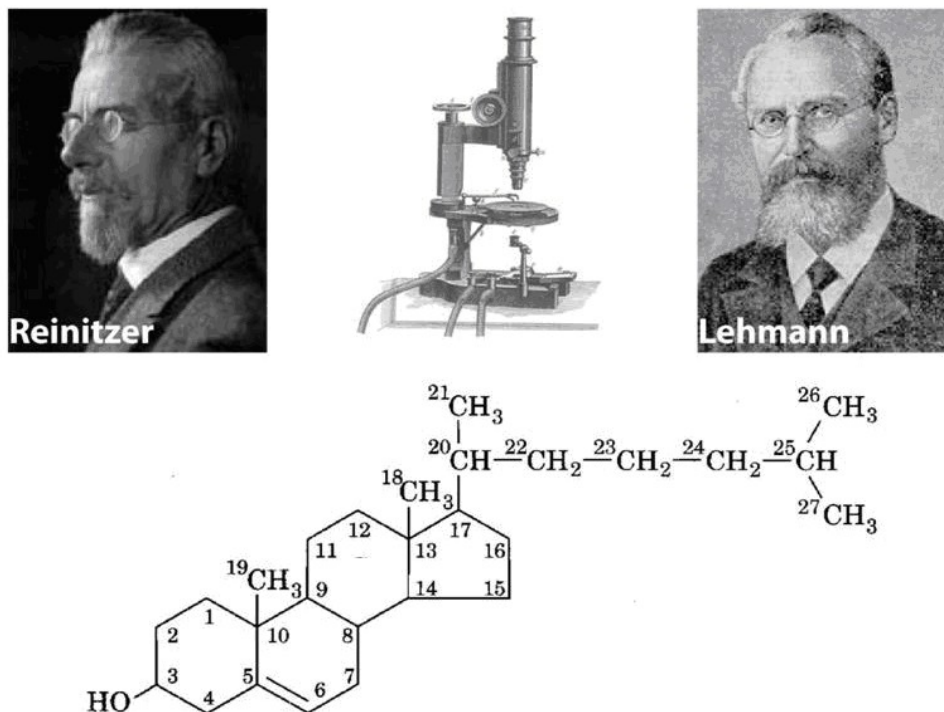


Figura 1: La molecola di colesterolo il cui derivato estereo fu studiato da Friedrich Reinitzer e da Otto Lehmann; al centro, disegno del microscopio con piastra riscaldante utilizzato da quest’ultimo.

All’inizio del 1888 aveva appena sintetizzato un estere di colesterolo che oggi ha nome IUPAC di benzoato chiamato oggi colesterico (o colesteril-benzoato o benzoato di colesterina), quando, analizzandolo, si imbatté nelle sue bizzarre proprietà fisiche. Per caratterizzarlo univocamente ed essere certo della sua purezza Reinitzer tentò infatti di determinarne l’intervallo di fusione, ma fu allora, sottoponendolo a riscaldamento, che si accorse della presenza di quello che in apparenza sembrava essere un duplice fenomeno di fusione: dallo stato solido i cristalli passavano, a 145.5 °C, ad uno stato di liquido viscoso e opaco e, solo in seguito, ad una seconda ma comunque anch’essa ben riproducibile temperatura di 178.5 °C, si otteneva un liquido trasparente. Fra i due punti di fusione si notava la presenza di colori iridescenti bluastri e di chiari fenomeni di birifrangenza. Reinitzer provò inizialmente ad attribuire questo fenomeno alla presenza di impurezze, ma il persistere di transizioni a temperature riproducibili anche in seguito a purificazioni successive lo fece ben presto scartare questa ipotesi. I risultati di Reinitzer furono pubblicati lo stesso anno in un articolo del 3 maggio. Va detto che fenomeni analoghi erano già stati notati in passato senza però destare particolare interesse e attenzione. Ad esempio, questo peculiare “comportamento cromatico” era già stato notato da Planar in Russia, da Raymann a Parigi, da Heintz studiando la stearina e, sempre in Germania, da Lobisch, che aveva notato la fluorescenza blu violacea della colesterilammia. Tuttavia, se escludiamo Heintz, fu Reinitzer a studiare nello specifico il comportamento di “doppia fusione” e soprattutto fu lui ad intraprendere nell’ambiente accademico il dibattito con cui nacque questa nuova branca della ricerca scientifica. Non sapendo infatti come procedere nello studio, Reinitzer ne parlò con un importante cristallografo di Praga, Van Zepharovich, il quale altrettanto stupito dalla natura di questo fenomeno, suggerì al giovane ricercatore di comunicarla a Otto Lehmann, un fisico che lavorava in Germania, al *Sächsisches Polytechnikum* di Dresda, una vera autorità sui fenomeni di transizione di fase. Si considera la “pietra miliare” della ricerca sui cristalli liquidi proprio la prima lettera che Reinitzer scrisse nello stesso anno a Lehmann, di cui riportiamo un breve estratto: ³

3. Dalla lettera spedita da Reinitzer a Lehmann il 14 marzo 1888.

“(appena al di sotto della seconda temperatura di fusione,⁴ 178.5°C) [. . .] appaiono i colori blu e violetto che rapidamente svaniscono appena il campione diventa più torbido, lattiginoso, ma pur sempre fluido. Se si raffredda ulteriormente, i colori blu e viola riappaiono per poi sparire di nuovo quando la sostanza solidifica a formare una massa bianca.”

Otto Lehmann era appassionato di microscopia e si era costruito un microscopio che lui stesso aveva chiamato “microscopio da cristallizzazione”. Quest’ultimo permetteva, grazie all’aggiunta di una apposita piastra riscaldante, di estendere una tecnica fino ad allora utilizzata dai biologi a temperatura ambiente all’analisi delle transizioni di fase. Lehmann poté così confermare le affermazioni del collega austriaco e si convinse ben presto di avere davanti a sé un nuovo stato della materia, con un ordine caratteristico, seppur inconsueto, ben diverso da quello tipico dei solidi cristallini. Lo stato, o fase, compreso fra le due temperature individuate da Reinitzer nel colesterilbenzoato non era né solido né liquido, pur conservando alcune delle caratteristiche di entrambi gli stati della materia e mostrandone di particolari del tutto nuove come la birifrangenza.

Un anno dopo fu Lehmann a coniare per primo la definizione di **cristalli liquidi** per descrivere questo nuovo stato intermedio,[5] anche se non fu l’unico: tra i vari termini adoperati dal fisico tedesco possiamo leggere *Fließende Kristalle* (cristalli che scivolano), *Schlemigflüssige Kristalle* (cristalli liquidi scivolosi) e anche *Kristalline Flüssigkeiten* (fluidi cristallini). Dal 1890 al 1910 Lehmann pubblicò altri lavori, fra cui nel 1907 il libro *Die scheinbar lebenden Krystalle* (“I cristalli apparentemente viventi”), in cui riassunse le sue osservazioni sul colesterilbenzoato e su altre sostanze che mostravano una o più temperature di transizione, riportando numerose immagini e spiegazioni. La sua attività di ricerca continuò fino al 1922, l’anno della sua morte, e si concentrò anche su materiali esclusivamente sintetici fra cui gli azossietteri sintetizzati da Gattermann e Ritschke, l’acido p-metossicinnamico e il p-azossibenzoato di etile, il primo cristallo liquido *smettico*, sintetizzato da Meyer e Dahlem (si veda la **Figura 2** per uno schema delle fasi termotropiche studiate e caratterizzate per prime, su cui torneremo con dettaglio nella Parte II del lavoro).

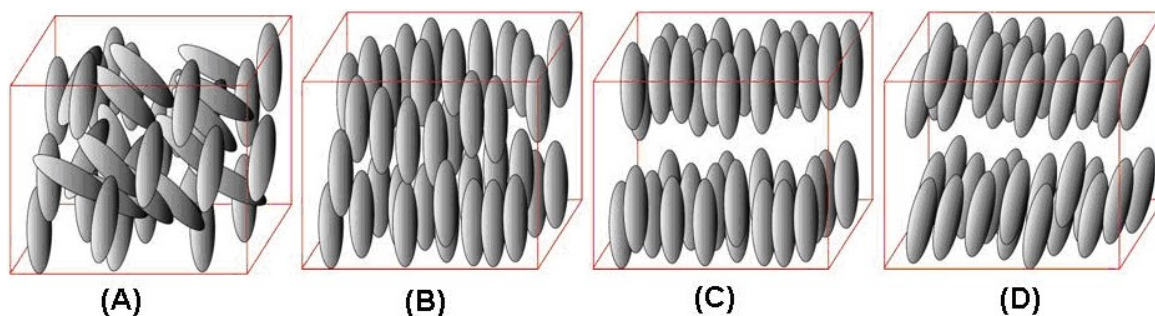


Figura 2: Principali tipi di mesofasi liquido cristalline termotropiche di un mesogeno calamitico “standard”, ordinate da sinistra a destra in funzione del crescente ordine al loro interno (temperatura decrescente): (A) fase liquida isotropa (I), (B) fase nematica (N), (C) fase smettica A (SmA) e (D) fase smettica C (SmC).

Come spesso avviene con le grandi scoperte anche in questo caso molti scienziati e studiosi dell’epoca rimasero scettici e sminuirono gli studi di Lehmann.[5] In particolare il mondo accademico si divise fra coloro che ritenevano questi sistemi semplici sospensioni colloidali e coloro che li reputavano vere e proprie nuove fasi omogenee. Non mancarono tuttavia altri scienziati, che oltre a Lehmann apportarono novità sia trovando altri sistemi (F. Grandjean) sia migliorando i metodi di studio (F. Wallerant).

Dal 1922 al 1959

Il 1922 fu un anno cruciale non solo per la morte di Lehmann ma anche perché fu pubblicato allora il saggio con cui si pose fine a questa prima lunga fase gestatoria dello studio delle sostanze liquido cristalline.[6] Tale famosa pubblicazione apparve sugli *Annales de Physique* col titolo *Les États mésomorphes de la Matière* ad opera di uno dei fisici (esperto in mineralogia) che più studiarono e caratterizzarono i cristalli liquidi, Georges Friedel⁵. Oltre a chiarire definitivamente la natura omogenea delle fasi liquido cristalline, egli imputò in parte allo stesso Lehmann le cause di una certa confusione nel mondo accademico nel raffrontarsi a questo nuovo fenomeno, e quindi dell’iniziale scetticismo al suo interno. Così, infatti, scriveva nel suo saggio:

4. Come si può vedere il giovane botanico utilizzava ancora impropriamente il termine temperatura di fusione, che descrive correttamente solo il passaggio netto da solido cristallino a liquido. In questo caso si dovrebbe più parlare correttamente di temperature di transizione.

5. Georges Friedel (1865-1933), era il figlio di Charles Friedel (1832-1899), anch’egli chimico e noto invece per la famosa reazione di Friedel-Crafts.

“Designerei sotto questo termine [mesomorfico] quegli stati della materia osservati da Lehmann negli anni seguenti al 1889, e per i quali lui inventò i nomi di cristallo liquido o liquido cristallino. Stando a queste denominazioni, assai sfortunate ma ripetute ininterrottamente da trent’anni, molti si immaginano che i corpi così curiosi su cui Lehmann ha avuto il gran merito di attirare l’attenzione, ma che ha avuto il torto di nominare male, non siano altro che delle sostanze cristallizzate, differenti semplicemente da quelle note in precedenza dal loro più o meno elevato grado di fluidità. In realtà si tratta di tutt’altra cosa, e di qualcosa di infinitamente più interessante rispetto al caso in cui fossero dei semplici cristalli più o meno fluidi.”

Friedel parlava con cognizione di causa essendo un esperto di mineralogia di grande livello. Applicò pertanto al mondo dei cristalli liquidi lo stesso scrupolo classificatorio che è impiegato nello studio dei cristalli naturali. Fu grazie a lui che nacquero i termini *mesofase*, per descrivere una fase liquido cristallina (oltre agli aggettivi *mesofasico* e *mesomorfico*) e *mesogeno* per indicare un componente di tale fase. Gli apporti di Friedel non furono gli unici in questo periodo. Negli anni Venti vennero scoperti nuovi composti liquido cristallini che possedevano un numero sempre più grande di transizioni mesofasiche, permettendo l’elaborazione delle prime teorie di relazione struttura-proprietà. Vorlander e il suo gruppo di Halle misero in luce per la prima volta come una struttura molecolare allungata (che definiremo in seguito calamitica) fosse particolarmente adatta alla formazione di mesofasi. Il lavoro di Vorlander si protrasse fino agli anni Cinquanta trovando compimento nelle ricerche sistematiche di Weygand e Gabler (1948) che chiarificarono le componenti principali di un mesogeno. Questi furono gli anni in cui furono formulate le prime ipotesi riguardanti la natura delle mesofasi e le loro proprietà termodinamiche, cinetiche e fisiche: Freedericksz negli anni ‘30 studiò l’effetto dei campi elettrici nell’indurre fenomeni di deformazione a valori critici, mentre gli studi di Zucher e Oseen, del 1938, segnarono l’inizio della moderna teoria del continuo; lavori poi riesaminati e portati avanti da Ericksen, Leslie, de Gennes, e dal gruppo di Orsay in Francia. Negli anni Cinquanta, Chatelain e Falgueirettes, usando tecniche di allineamento superficiale, misurarono gli indici di rifrazione di un gran numero di mesofasi nematiche, proponendo anche un trattamento teorico dei valori ordinari e “straordinari” trovati in queste ultime. In sintesi, in questo periodo, malgrado il numero limitato dei fondi e delle persone che vi lavorarono, furono sviluppati fondamentali aspetti del settore dei cristalli liquidi, quali:

1. proprietà fisiche anisotrope come la viscosità, il modulo elastico, la suscettività elettrica e magnetica;
2. l’effetto dei campi esterni (elettrici e magnetici);
3. classificazione e relazione struttura/proprietà mesomorfe;
4. teorie e modelli sulle proprietà caratterizzanti le mesofasi;
5. tecniche di microscopia ottica per l’identificazione delle tessiture caratteristiche delle fasi (**Figura 3**).

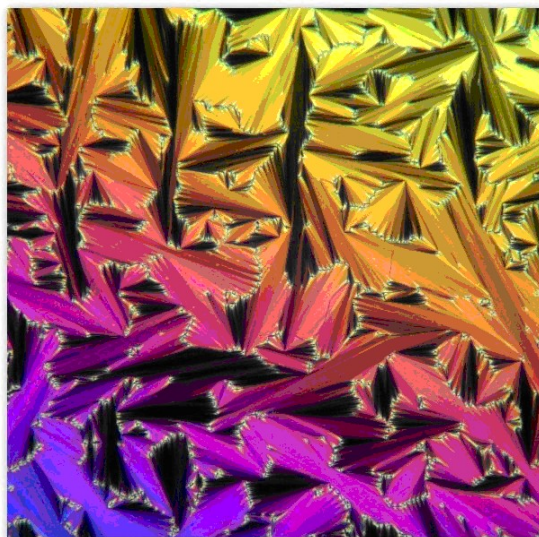


Figura 3: Esempio di tessitura osservata al microscopio ottico in presenza di un doppio polarizzatore per selezionare la lunghezza d’onda della luce polarizzata che attraversa un campione di cristallo liquido smettico.

Dal 1960 a oggi

Sebbene inizialmente la crescita nel campo dei cristalli liquidi fosse stata tumultuosa, dal dopoguerra alla fine degli anni ‘50 il ritmo sembrò rallentare notevolmente: i cristalli liquidi non erano ancora parte dei libri di testo o dei corsi di base, e il loro futuro ruolo tecnologico era ancora lontano da manifestarsi. Verso la fine del decennio, tuttavia, alcune

I cristalli liquidi – Un'introduzione critica. Parte I

reviews monografiche rivitalizzarono l'interesse per il settore: una fu pubblicata nel 1958 in America da Glenn Brown dell'Università dell'Ohio sul *Chemical Reviews*, mentre un'altra è il libro *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals* del tedesco Demus del 1962. Se queste date possono essere viste come la "fine" di un primo periodo di indagine, tramite un'organica razionalizzazione, un'altra alternativa potrebbe essere invece considerare come un inizio di una fase successiva il primo convegno internazionale sui cristalli liquidi (ILCC, *International Liquid Crystals Conference* nel 1965 al *Kent State University*), organizzato dallo stesso Glenn Brown e che prosegue ancora oggi. Fra i più importanti avanzamenti nel campo della ricerca teorica è doveroso citare il modello statistico Maier-Saupe (elaborato per il lavoro di tesi dottorale di Wilhelm Maier e Alfred Saupe), che chiarificò il ruolo delle forze di dispersione, e il modello di Gelbart e Cotter, che unificò tale modello e quello precedente (a bastoncini lunghi e rigidi) nelle teorie di Van der Waals. A livello pratico invece molto importanti furono gli articoli sempre di Saupe dei primi anni Sessanta:[7] nel 1962 si gettarono i semi dello studio NMR in fasi liquido cristalline parzialmente orientate, che produsse fin da subito un filone ricco di risultati nel giro di pochi anni.[8] Sempre in ambito sperimentale sono da citare gli studi di spettroscopia a raggi X condotti da de Vries e Diele sulle fasi smettiche. Con il contributo di Levelut in Francia e Leadbetter in Inghilterra, negli anni Ottanta si arrivò a una chiara classificazione strutturale delle mesofasi conosciute sino allora. Altri, come Kleman e Cladis, focalizzarono l'attenzione sulle tessiture microscopiche delle fasi, sui loro difetti, sulle forme e i colori: grazie al loro contributo si individuarono per la prima volta le fasi rientranti e quelle frustrate. Blumstein e Finkelmann inaugurarono invece il settore di ricerca nel settore dei cristalli liquidi polimerici. Altri campi di sviluppo successivo furono lo studio dei mesogeni discotici e dei metallomesogeni, fino ai più "esotici" mesogeni "a banana" e ai dendrimeri liquido cristallini. Nel 1991 la definitiva consacrazione di questa branca della scienza fu sancita dall'attribuzione al fisico teorico francese Pier-Gilles de Gennes del premio Nobel per la Fisica per la sua quarantennale attività sulle analogie fra cristalli liquidi e materiali magnetici e superconduttori:⁶ i "cristalli liquidi" non erano più una curiosità accademica, ma erano divenuti un vero e proprio campo delle scienze dei materiali. A inizio secolo si contano ormai più di 7000 specie con proprietà liquido cristalline,[9] un elenco a cui ogni giorno non cessano di aggiungersi nuove fasi liquido cristalline sempre più esotiche e particolari, mutevoli e versatili.

3. Soft matter e cristalli liquidi: definizioni

Definire non è mai semplice, soprattutto nel caso di concetti complessi e in divenire. Nel caso delle scienze sperimentali le chiavi di lettura spesso abbondano e le definizioni sono fluide, portate a evolversi con la complessità della visione del mondo che possiamo cogliere, e quindi più che la nozione in sé vale soprattutto il metodo critico: ricordiamo che il lettore deve sempre accertarsi che nella fonte la parola utilizzata sia ben definita, e che molte associazioni internazionali, come la IUPAC, lavorano costantemente per dirimere purismi lessicali.⁷

"Soft matter" è un termine che ne racchiude molti altri, e in questo paragrafo proveremo a presentarne i principali, partendo ovviamente dai mattoncini più semplici della nostra definizione: quegli aggettivi "solido", "liquido" e "gassoso" che conosciamo o pensiamo di conoscere fin dall'infanzia. Vediamo quindi di "dare un nome" ai nostri concetti, senza mai dimenticare che la natura spesso rifugge le classificazioni più nette, e che in quella zona "grigia" di materiali e sostanze che non sembrano appartenere a uno stato specifico sono passati secoli di sviluppi tecnologici e, soprattutto, prospera la vita.

Definizioni fenomenologiche: cristallino, liquido e solido

Fino alla fine del XIX secolo era universalmente accettata nel campo delle scienze naturali la classificazione degli stati di aggregazione della materia in base a due distinzioni di tipo fenomenologico:

- Una prima distinzione si ha fra stati fluidi e stati coesi. Per stato fluido si intende uno stato di aggregazione che ha bassa viscosità e pertanto assume in tutto o in parte la forma del recipiente che lo contiene.
- Una seconda distinzione si ha fra stati condensati e stati espansi. Per stato condensato si intende uno stato di aggregazione che ha forze di aggregazione interne sufficientemente elevate da occupare un preciso volume, mentre uno stato espanso tende a occupare tutto lo spazio a sua disposizione.

La combinazione di queste distinzioni porta a definire tre differenti stati di aggregazione della materia per una sostanza pura: cristallino, liquido e gassoso. Come spesso avviene, la definizione "scientificamente rigorosa" ha ormai solo alcuni punti di contatto con l'originale etimo che si perde nella storia dell'alchimia.

- **stato cristallino**: stato d'aggregazione coeso (e quindi anche condensato). La parola originale proverrebbe dal greco χρυσταλλωζ, "corpo rappreso o congelato";

- **stato liquido**: stato d'aggregazione fluido e condensato. Dal latino *liquidus* "scorrevole";

- **stato gassoso**: stato d'aggregazione espanso (e quindi anche fluido). "Gas" è forse la parola più affascinante di tutte.

6. Curiosamente, anche Lehmann fu a partire dal 1912 un pretendente al premio Nobel, ma pur essendo nominato per oltre dieci anni fino alla sua morte, non lo ottenne mai.

7. anisotropo, ad esempio, nella nostra trattazione viene usato per indicare qualcosa di microscopicamente ordinato e macroscopicamente omogeneo, intendendo per "isotropo" qualcosa di microscopicamente disordinato e macroscopicamente omogeneo. Altri autori preferirebbero indicare anisotropo come qualcosa di macroscopicamente disomogeneo.

Assai più recente, venne riportata per la prima volta dall'alchimista fiammingo Jean Baptiste Van Helmont (1577-1644) nel 1630, per indicare il vapore che si sviluppava nella fermentazione vinosa. L'etimo è incerto: sembra derivi, come spiegò Leo Meyer, dalla trascrizione della sua pronuncia della parola greca $\chi\alpha\omega\zeta$ (caos) che Van Helmont avrebbe fatto diventare con gusto alchemico *Geist* ("spirito"), ma se ne sospetta anche un'origine onomatopeica, quanto una provenienza dal Tedesco, dallo Slavo o dall'Ebraico. Per arrivare comunque al concetto di gas come noi lo utilizziamo oggi si deve giungere al chimico irlandese Robert Boyle (1627-1691). Lo stato gassoso è quindi una delle ultime allegorie dell'alchimia e allo stesso tempo uno dei primi concetti della chimica-fisica moderna.

Il limite della descrizione fenomenologica che abbiamo riportato risiede nella sua natura intrinsecamente macroscopica, fatto questo che era già chiaro nel XIX secolo, quando si iniziò lo studio di stati di aggregazione eterogenei più complessi quali per esempio i colloidi, le sospensioni, gli aerosol o le polveri. Ciascuno di essi fu distinto in base a proprietà anch'esse macroscopiche e fenomenologiche (l'assenza di effetto Tyndall per le soluzioni o il processo di dialisi di Graham per i colloidi), tuttavia non sufficienti a caratterizzarli in un modo soddisfacente per gli sviluppi successivi delle scienze naturali. Si riteneva comunque che un impianto di tipo fenomenologico fosse sufficiente almeno per la caratterizzazione degli stati di aggregazione delle sostanze pure (un esempio tipico: l'acqua, che è anche presente come ghiaccio o vapore). Questo rimase vero finché a fine secolo comparvero due "quarti stati" anche per le sostanze pure: lo stato liquido cristallino, che ci proponiamo di introdurre, e lo stato di plasma, di cui in questa sede non parleremo.

Definizioni strutturali: proprietà microscopiche (mesoscopiche) e macroscopiche

A questo punto è necessario addentrarsi nel cuore della materia per comprendere meglio come essa sia strutturata. Possiamo ritenere caratterizzante per lo studio degli stati di aggregazione quella porzione di materia compresa fra il nanometro, subito sopra le dimensioni molecolari, e il micrometro, ovvero al limite della risoluzione di un microscopio ottico (ca. 0.1-1 μm), di fatto il limite inferiore di qualunque descrizione fenomenologica. Questa dimensione può essere definita "microscopica" o più correttamente, per metterne in risalto la natura intermedia fra il mondo visibile e macroscopico e l'infinitamente piccolo delle molecole e degli atomi, *mesoscopica*, ed è una porzione sufficiente per avere un numero statisticamente rilevante di particelle (da 10^3 a 10^6 in funzione della loro dimensione), nonché sufficientemente estesa da garantire che il raggio d'azione delle forze chimico-fisiche in gioco vi sia pienamente contenuto. Infatti, in questa regione:

- 1) le proprietà chimico-fisiche possono essere modellizzate in modo soddisfacente: si possono predire proprietà termodinamiche, proporre interpretazione per i passaggi di stato e determinare gli elementi di simmetria più caratteristici sia della fase che delle molecole che la compongono;
- 2) i sistemi eterogenei possono essere trattati correttamente perché diviene possibile quantificarne l'eterogeneità su base statistica;
- 3) le situazioni macroscopiche possono comunque essere descritte espandendo i modelli su scala maggiore.

Questo terzo punto è particolarmente critico, anche per il tipo di descrizione qualitativa che ci accingiamo a fare nei prossimi paragrafi. Abbiamo detto, infatti, che la descrizione deve essere microscopica per essere realmente discriminante. Ovviamente questa visione microscopica deve comunque essere estesa su una scala maggiore, ed è a questo punto che compaiono proprietà fenomenologiche di interesse: queste proprietà sono conseguenza della situazione microscopica che abbiamo descritto che è spesso necessaria perché esse sussistano, ma la natura microscopica di per sé non è una condizione sufficiente perché queste proprietà macroscopiche si manifestino: non sempre una proprietà a livello microscopico permane a livello macroscopico e diviene "fenomenologicamente" rilevante.

In sintesi, abbiamo due passaggi nella nostra descrizione: il primo definisce la situazione a livello dei microdomini di base, il secondo estende o integra le proprietà dei suddetti microdomini su larga scala. A livello scientifico si hanno modelli distinti per la descrizione delle due situazioni, e stabilirne il limite di validità nonché far "comunicare" questi due livelli della descrizione è la vera chiave di lettura e la vera "sfida". A livello microscopico o mesoscopico in genere si ha una caratterizzazione di tipo strutturale che porta a distinguere gli stati d'aggregazione in due grandi famiglie in base alla presenza o meno di ordine a lungo raggio relativamente alle ridotte dimensioni delle particelle che costituiscono la materia (gli atomi e le molecole): fasi disordinate e fasi ordinate. A livello macroscopico invece si hanno due tipi di fasi: quelle omogenee, in cui le proprietà di ordine o di disordine del dominio vengono riprodotte a livello macroscopico, e quelle non omogenee, in cui a livello macroscopico appare un effetto "statistico" di situazioni diverse fra un microdominio e l'altro.

In genere la natura a livello microscopico è indotta da forze intrinseche della materia sotto l'effetto di fattori di tipo termodinamico (la temperatura, la pressione o la composizione), mentre quella a livello macroscopico da agenti e forze prettamente esterni (attriti, campi elettromagnetici, modalità di formazione,...). Intersecando le due "visioni" si arriva quindi a "caratterizzare" quattro tipologie fondamentali di fasi di aggregazione.

Le proprietà chimico-fisiche apparenti sono quindi un prodotto finale di equilibri differenti ed è sempre meglio usarle con giudizio per caratterizzare una fase, perché esse racchiudono informazioni parziali di entrambi questi livelli: fasi

I cristalli liquidi – Un'introduzione critica. Parte I

intimamente diverse possono quindi comportarsi in modo identico, e fasi “simili” microscopicamente in modo assai differente. Immaginate quindi di avere una fase mai comparsa prima: nessuna proprietà sperimentale vi potrà dire da sola la sua natura: ne serviranno parecchie per farsi un'idea esatta. L'isotropia di una proprietà ad esempio è peculiare tanto di fasi disordinate omogenee che di fasi ordinate disomogenee, anche se per queste ultime essa si manifesta solo per determinate proprietà. Quello che stiamo presentando in fondo è il concetto alla base dell'evoluzione delle scienze dei materiali: constatando l'inadeguatezza di caratterizzazione fenomenologiche e accettando la necessità di nuove metodologie di indagine e/o di modelli più raffinati, avanza la nostra comprensione del mondo naturale.

Per riassumere, definire la natura di una fase non è solo collocarla in una specifica casella, ma inevitabilmente chiedersi che cosa può determinare analogie di comportamento con altre fasi, come individuarla rispetto a fasi in apparenza simili, come modularne le proprietà, come indurne la presenza e infine capire a quali altre fasi essa è più affine, in particolare se è di nuova o recente scoperta.

Definizioni strutturali: il livello microscopico

- **fasi disordinate**: sono fasi in cui l'ordine, se presente, è a corto (< 1 nm) o a medio raggio (1-1000 nm) e includono: gas (puri e miscele), liquidi isotropi (puri e soluzioni), colloidi, dispersioni, vetri e amorfi. Nel caso di fasi omogenee si possono misurare proprietà chimico-fisiche isotrope.

- **fasi ordinate**: sono fasi in cui l'ordine è a lungo raggio (> 1000 nm) e includono: solidi cristallini di varia natura, cristalli liquidi e cristalli plastici. L'ordine può essere limitato a piccole porzioni (dell'ordine del μm), o estendersi anche “all'infinito”, come nel caso di fasi omogenee, in cui le proprietà misurate macroscopicamente sono talvolta caratterizzate da anisotropia, ovvero dipendono dalla direzione lungo la quale sono misurate. In termini matematici questo equivale a dire che le proprietà chimico-fisiche hanno natura tensoriale.

Principali fasi disordinate

Per quanto riguarda le fasi non ordinate si possono suddividere ulteriormente in questo modo:

a) Vetri e sostanze amorfe: fasi solide prive di ordine, descrivibili come liquidi isotropi ad elevata viscosità. Sono composti di atomi o molecole che in normali condizioni ambientali sarebbero solidi cristallini, e sono, di fatto, strutture metastabili, termodinamicamente meno stabili di strutture cristalline ordinate, ma cineticamente inerti. I vetri sono ottenuti da rapida solidificazione (non cristallizzazione) di un liquido, gli amorfi in qualunque altra maniera (reazione chimica, radiazioni, rapida rimozione di solvente . . .).

b) dispersioni: sistemi eterogenei di componenti distinguibili al microscopio ottico, quindi in cui il mezzo disperso è facilmente separabile dalla fase continua “disperdente” con mezzi meccanici. Ne sono esempio le sospensioni liquide, trattabili per filtrazione, o le polveri più grandi con diametro compreso fra 0.25 e 500 μm . (**Tab. 1**)

c) colloidi: sostanze che si trovano in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione omogenea e la dispersione eterogenea. Questo stato microeterogeneo consiste quindi di due fasi: una sostanza di dimensioni microscopiche non rivelabili al microscopio ottico (diametro da 10^{-9} a 10^{-6} m) e una fase continua, in cui la prima è dispersa. Entrambe possono essere solide, liquide o gassose e assumere nomi differenti.

Tabella 1: Principali tipologie di dispersioni colloidali.

fase dispersa	fase continua	nome	esempio
Liquido	gas	aerosol liquido	nebbia, spray liquidi
Solido	gas	aerosol solido	fumo, particolato, polvere sottile
Gas	liquido	schiuma	schiuma da barba, panna montata
Liquido	liquido	emulsione	latte, maionese
Solido	liquido	sol	pasta dentifricia, Au e AgI colloidali
Gas	solido	schiuma solida	aerogel, polistirene, poliuretano espansi
Liquido	solido	gel	opale, formaggio
Solido	solido	sospensione solida	plastiche pigmentate, vetro, leghe metalliche

d) gas e liquidi isotropi: valgono le definizioni fenomenologiche viste nel paragrafo precedente, specificando unicamente che la fase in esame deve essere omogenea.

Principali fasi ordinate: cristalli liquidi e cristalli plastici

Per quanto concerne le fasi anisotrope bisogna chiarire meglio cosa si intende con la parola “ordine”: esso è ovviamente di natura statistica (le particelle salvo che a $T = 0$ K si muovono sempre) e può essere di due tipi principali: ordine posizionale e ordine orientazionale. Il primo riguarda la disposizione relativa dei centri di massa delle unità-base (atomi o molecole o aggregati) componenti la fase, ovvero le coordinate cartesiane di queste ultime, ed è caratterizzato da specifici elementi di simmetria (piani, assi, punti di inversione,...) che ne “sintetizzano” la regolarità spaziale. Il secondo si ha quando le unità-base non sono approssimabili a punti e riguarda le coordinate azimutali: le molecole possono ad esempio essere allineate con i loro assi lungo una direzione preferenziale dello spazio, chiamata direttore[10] e spesso indicata con \mathbf{n} .

Possiamo allora distinguere, oltre allo stato solido cristallino, due altre categorie di fasi anisotrope e parzialmente ordinate:

• Cristalli plastici

In questo tipo di sistemi le molecole non hanno ordine orientazionale, ma solo posizionale. Il motivo dell'esistenza dei cristalli plastici può esser fatto risalire alla temperatura di congelamento dei vari gradi di libertà di una molecola: se questa temperatura è la stessa per ogni grado di libertà, si ha la formazione di un cristallo (o di un vetro), ma quando i gradi di libertà traslazionali si “congelano” prima dei gradi di libertà rotazionali si forma una fase solida caratterizzata da ordine traslazionale per i centri di massa, ma disordine orientazionale.[11] Le molecole che la compongono devono essere globulari, ad esempio tetraedriche (come il neopentano o il tetraclorometano), ottaedriche (i.e. tetrametilbutano), cicliche (i.e. ciclobutano) o a ponte (i.e. canfora e adamantano). Questi cristalli hanno proprietà ottiche isotrope e molto spesso possono essere tagliati con facilità.

• Cristalli liquidi

Nelle fasi liquido cristalline si mantiene l'ordine orientazionale, mentre può non mantenersi quello traslazionale. Tuttavia quest'ultimo, a differenza di quello orientazionale per i cristalli plastici, può comunque essere presente parzialmente, divenendo sempre più spiccato avvicinandosi alla cristallizzazione e determinando una gran varietà di mesofasi.

Le mesofasi liquido cristalline nel contesto della soft matter

Col termine *soft matter* (materia soffice) si indica per praticità l'insieme di tutti quegli stati d'aggregazione che spaziano dai colloidi ai cristalli polimerici alle fasi liquido cristalline e che pur nella sostanziale differenza strutturale sono tutti condensati anche se né liquidi né solidi.[12] Si tratta dunque di una descrizione fenomenologica, mentre “cristallo liquido” è un termine basato su una descrizione strutturale. I cristalli liquidi possono essere visti fenomenologicamente come fluidi altamente anisotropi che esistono fra la fase solida cristallina e quella liquida: se a prima vista le molecole di cristallo liquido sembrano mantenere una libertà tale da conferire loro le proprietà meccaniche e reologiche caratteristiche dei liquidi (essere fluidi seppure con una certa viscosità, formare gocce, assumere la forma del recipiente che le contiene), a un esame più accurato presentano contemporaneamente proprietà fisiche analoghe a quelle dei solidi cristallini (resistività e permittività dielettrica/indice di rifrazione anisotropi). Ovviamente conviene sempre puntualizzare come a queste proprietà si aggiungano caratteristiche peculiari dei cristalli liquidi che non ne fanno una semplice “via di mezzo”. Quando l'ordine mesoscopico diviene macroscopico si hanno importanti ripercussioni sulle proprietà fisiche decisive per le applicazioni tecnologiche.[13] Tra queste vedremo la possibilità di variarne il grado di ordine orientazionale e l'allineamento delle molecole per mezzo di stimoli esterni come forze elettromagnetiche o forze di contatto o di ancoraggio (ad esempio si possono orientare i cristalli liquidi confinandoli in strutture porose o sfregando i cristalli liquidi su superfici rugose). La velocità di questi processi di allineamento e di orientazione macroscopica dipende dal tipo di fase e dalle dinamiche molecolari, più o meno veloci, che permettono dunque non solo di indurre un determinato ordine in un microdominio, ma anche di unificare tra loro i microdomini e ricondurre il campione ad un ordine macroscopico.

Classificazione di mesofasi termotropiche e liotropiche

Ci stiamo addentrando nel cuore dei cristalli liquidi, ma, prima di proseguire, dobbiamo fare un ultimo sforzo concettuale: fino ad ora infatti non siamo entrati nel dettaglio “chimico” di un cristallo liquido. Sappiamo che la definizione dell'ordine microscopico è cruciale, ma come si lega questo agli atomi e alle molecole che compongono la materia? Se stessimo trattando un cristallo, ci riferiremmo al concetto di cella elementare (la cella primitiva di Wigner-Seitz attorno ad un punto di un reticolo di Bravais) come “unità” di base, ma questo approccio non è del tutto compatibile con le nostre mesofasi. Questo concetto infatti è intrinsecamente statico e le energie di legame “chimico” prevalgono su tutti gli altri termini primo fra tutti l'energia cinetica. In un cristallo liquido un modello statico che ignori questi fattori non ha senso, perché il cristallo liquido origina proprio dall'equilibrio fra questi ultimi.

L'unità di base della mesofase, “l'unità mesogenica” che contribuisce alla “nascita” della mesofase stessa può quindi essere molto difficile da definire, soprattutto in certi sistemi meno convenzionali, perché non deve solo essere un modello delle molecole che contribuiscono a creare la fase, ma anche di tutti i possibili agenti esterni (a livello micro-

I cristalli liquidi – Un'introduzione critica. Parte I

scopico, principalmente termodinamici) che ne possono indurre la (s)comparsa. Questa unità non si definisce solo perché si ripete nello spazio, ma per le interazioni che stabilisce con altre unità simili: l'ordine del microdominio è dato dal carattere medio di tali interazioni.

Nel quadro di questo modello, ci sono quindi tre modi possibili a livello microscopico di caratterizzare o classificare una mesofase, tra loro molto intrecciati:

- in base alla forma o alla natura delle unità mesogeniche;
- in base all'ordine posizionale e orientazionale che le caratterizza microscopicamente;
- in base agli agenti termodinamici che regolano la comparsa della mesofase liquido cristallina perché agiscono sulla formazione dell'unità mesogenica o sull'interazione fra unità mesogeniche distinte.

Questo ultimo punto è il più critico, perché suggerisce implicitamente, dato che la loro comparsa dipende talvolta dagli stessi parametri, che i due aspetti separati in cui scomponiamo il problema (unità mesogenica e ordine microscopico) sono puramente modellistici, pertanto come tutti i modelli devono confrontarsi con un mondo fisico "dinamico". Non mancano certo casi più semplici in cui questi aspetti sono ben distinti, ma è proprio nei casi più complessi e nella loro comprensione che i modelli devono, con i loro "limiti", valere. Spesso come in molti ambiti sono possibili definizioni più semplici e definizioni più sofisticate, che tentano di inglobare quanti più tipologie di casi possibile. Nella Parte II di questo lavoro proveremo a presentare le cose proprio ponendo l'attenzione sul fatto che le definizioni si sono "modificate" o "ampliate" nel corso del loro sviluppo storico. Per ulteriori approfondimenti indichiamo anche alcuni testi [14,15,16] e i siti web riportati a fondo pagina.

Il caso più semplice da cui partiremo per questa classificazione è quello in cui l'unità mesogenica è una molecola semplice: in quel caso essa prende il nome di "mesogeno" e la mesofase altro non è che il prodotto dello scioglimento del "cristallo" ordinato del mesogeno indotto dal semplice aumento di temperatura, come il caso visto col colesterilbenzoato da Reinitzer. Questo tipo di cristallo liquido è detto termotropico, ed è lo "standard" su cui i primi studi sono partiti. Solo in seguito questa visione fu ampliata a casi più complessi, come le miscele, in cui al diminuire della temperatura potrebbero manifestarsi solidi amorfi e non cristallini, o addirittura separazioni di fase. Sono proprio questi tipi di fase che ci fanno capire come un cristallo liquido non sia una semplice "via di mezzo", ma uno stato di aggregazione peculiare frutto di molteplici equilibri.

Nella Parte II del lavoro prenderemo in esame le fasi termotropiche, che manifestano comportamento liquido cristallino al variare della temperatura. Di queste vedremo le caratteristiche generali e i principali tipi di mesogeni con particolare attenzione per i mesogeni calamitici, di cui vedremo la struttura generale e le principali mesofasi. Accenneremo anche alle mesofasi liquido cristalline ottenute da mesogeni discotici, da dendriti e da policatenari, da cristalli liquidi "banana" e da cristalli liquidi polimerici. L'ultima Sezione della PARTE II tratterà il settore dei liotropici, che manifestano comportamento liquido cristallino al variare della composizione di una miscela, di cui la **Figura 4** riporta alcune delle fasi più comuni.

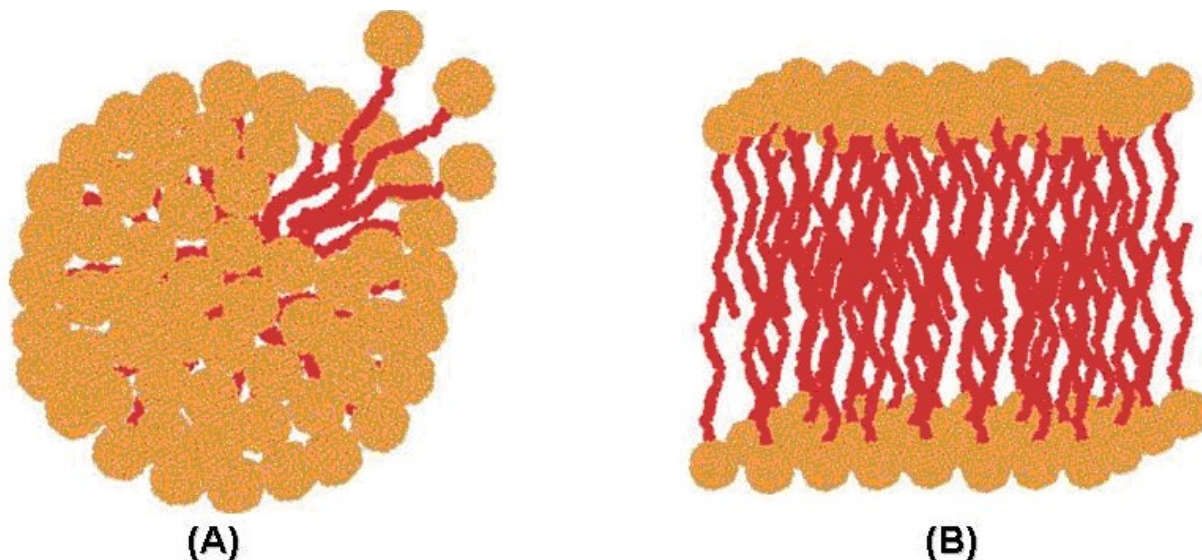


Figura 4: Rappresentazione schematica di due dei principali stati di aggregazione di tensioattivi in ambiente acquoso (costituenti le mesofasi liotropiche): (A) micella, (B) doppio strato.

Siti web consigliati:

<http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7403x0493.pdf>
<http://www.mc2.chalmers.se/pl/lc/engelska/tutorial/contents.html>
http://nobelprize.org/educational_games/physics/liquid_crystals/history/
<http://www.fyslab.hut.fi/kurssit/Tfy-3.363/lectures/lecture09a.pdf>
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>
http://www.personal.kent.edu/~mgu/LCD/discovery_lc.htm
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm>
http://www.eng.ox.ac.uk/lc/introduction_1.html
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm>
<http://bly.colorado.edu/lcphysics/lcintro/>
<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/IPSE/educators/activities/supplements/lcSensors-Transparencies.pdf>
http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_dlc/node9.html
<http://www.uh.edu/~chembi/liquidcrystals.pdf>
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid_crystals/intro.php
<http://tetide.geo.uniroma1.it/ottimet/did-cristalli%20liquididi.htm>
http://euromin.w3sites.net/Nouveau_site/histoire/20eme/20_2i.htm

Riferimenti bibliografici

- [1] M. Barón, R. F.T. Stepto, *Pure App. Chem.*, 2002, 74, 493.
- [2] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray., H.W. Spiess, V. Vill, *Physical Properties of Liquid Crystals, Chapter I: Introduction and Historical Development*, , p. 5–16. Wiley-VCH, New York: 1999.
- [3] V. Domenici. *L'affascinante mondo dei cristalli liquidi*, in *Ulisse, la rete della Scienza*, Biblioteca dei 500, 2007: ulisse.sissa.it/biblioteca/saggio/2005/Ubib050401s003/atdownload/file/Ubib050401s003.pdf.
- [4] F. Reinitzer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1909, p. 213–224.
- [5] O. Z. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, p. 462–472.
- [6] G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)*, 1922, 18, 273.
- [7] H. Pleiner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 292, 1.
- [8] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.*, 1963, 11, 462; G. R. Luckhurst, *Rev. Chem. Soc.*, 1968, 22, 179; C. S. Yannoni, G. P. Ceasar, B. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2833.
- [9] P. Silvestroni. *Fondamenti di Chimica. C.E.A. - Zanichelli*, 6^a Edizione, Milano: 1999.
- [10] M. Hird, P. J. Collings, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Ltd, London: 1997.
- [11] <http://www.chim.unifi.it/~cardini/plastic.html>.
- [12] I. W. Hamley. *Introduction to Soft Matter*. John Wiley & Sons Inc., London: 2000.
- [13] Kumar S., "Liquid Crystals", Cambridge University Press, Cambridge: 2001.
- [14] Y. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, London: 1992.
- [15] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, New York: 1995.
- [16] J. A. Castellano, *Liquid Gold: The Story Of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*, World Publisher, London: 2005.

Possibile introduzione di modelli quantomeccanici a livello di scuola secondaria superiore.

Avvicinamento al concetto di orbitale - Parte II

Roberto Soldà
roberto.solda@libero.it

Riassunto

Dopo che nella prima parte del presente articolo sono state discusse le difficoltà e le opportunità che si possono incontrare nell'affrontare gli aspetti fondamentali della meccanica quantistica a livello di insegnamento secondario, nella presente, seconda parte viene proposto un possibile approccio sperimentale, a partire da concetti fisici di base ed esperimenti relativamente semplici alla portata di qualsiasi scuola che sia dotata di attrezzature elementari o comunque facilmente reperibili. L'articolo si propone di aprire la strada per un approccio al concetto di orbitale.

1. Premessa

Alcuni anni fa in questa rivista, si è osservato[1] che il concetto scientifico d'orbitale viene presentato, nei testi di chimica per la scuola media superiore ed anche in quelli universitari, secondo due opposte visioni:

- come una cosa “molto reale”, un ente materiale, cioè la regione di spazio in cui la probabilità di trovare l'elettrone è uguale ad un numero fissato (per esempio il 99%);

- o come una cosa “molto astratta”, una specie di ente matematico detto funzione d'onda.

Questi due modi di vedere portano a confondere il concetto di orbitale:

- con la sua rappresentazione “spaziale” (ad esempio, a quest'idea “spaziale” dell'orbitale è collegato l'errore apparso in un articolo riportato in un'importante rivista scientifica ove si è affermato di aver visto “l'orbitale” invece della “densità di carica”);

- con la relazione matematica che lo descrive, cioè con la funzione d'onda.

Infatti, come è stato sottolineato da Villani, la definizione di orbitale è intermedia tra le due opposte concezioni, in quanto l'orbitale “non è né un ente materiale né un ente matematico, ma un ente astratto che descrive scientificamente lo stato dinamico stazionario possibile o reale di uno o due elettroni in un atomo, secondo la teoria della meccanica quantistica”.

E proprio perché ad ogni orbitale è associata una distribuzione di probabilità reale, interpretata come nuvola di probabilità elettronica, si può dire che: “...gli orbitali sono reali nel senso che al sistema elettronico di un atomo si può associare un insieme di orbitali che consentono di dare una descrizione relativamente semplice e sufficientemente accurata dello stato elettronico globale dell'atomo stesso”. [2]

Pertanto l'itinerario didattico proposto in questo articolo ha come scopo principale di condurre gli allievi a ricostruire i fondamenti della meccanica quantistica, evitando il rischio della confusione accennata sopra e, nello stesso tempo, aiutandoli a formularla come sintesi concettuale con un significato culturale e non come insieme di parole da memorizzare.

2. Obiettivi specifici

a) Fare acquisire agli allievi:

- il comportamento ondulatorio degli elettroni, cioè che gli elettroni si comportano come se fossero “guidati” da un'onda;

- il significato da attribuire all'ampiezza di questa onda e al “tipo” di onda, ossia che l'ampiezza dell'onda associata all'elettrone è **un'ampiezza di probabilità** e l'onda è **un'onda di probabilità** fondamentale in prospettiva per la distinzione fra “**nuvola di probabilità elettronica**” e **orbitale**;

- la relazione di indeterminazione, come conseguenza del comportamento ondulatorio degli elettroni.

b) Aiutare gli allievi a “costruire” la definizione di orbitale, proponendola come problem solving e riconducendo tale problema a quello, familiare ai ragazzi, delle onde di risonanza, stazionarie.

c) fornire a tutti gli studenti un'informazione delle grandi idee della meccanica quantistica e, in particolare, di come si possono applicare gli strumenti concettuali di tale teoria agli elettroni nell'atomo.

3. Prerequisiti.

Per poter conseguire i suddetti obiettivi è necessario che gli allievi conoscano

- i modelli atomici di Thomson, di Rutherford e di Bohr e oltre al modello atomico a gusci;

- i concetti più elementari relativi alla probabilità e alla statistica;
- i concetti basilari e le grandezze fondamentali relative ai fenomeni ondulatori e alla luce;
- i fenomeni dell'interferenza e della diffrazione;
- le nozioni elementari sull'elettricità e sul magnetismo;
- il significato dei termini: sistema, stato di un sistema, grandezze determinate e indeterminate;
- sapere assemblare un semplice circuito elettrico e utilizzare un tester per misure di voltaggio e intensità di corrente.

Inoltre gli allievi dovrebbero padroneggiare, seppure in modo elementare, i concetti relativi a:

- natura corpuscolare delle radiazioni elettromagnetiche e il concetto di spin elettronico ricavati attraverso l'osservazione di esperienze spettroscopiche.

In ogni caso prima di iniziare l'introduzione alla meccanica quantistica è necessario verificare ed eventualmente ricostruire i suddetti concetti.

Inoltre è importante sottolineare che sperimentare con un fascio di elettroni equivale ad eseguire un grande numero di misure e che, in tali condizioni, come con i sistemi costituiti da un numero molto elevato di elementi, assume importanza la statistica e, appunto, il concetto di probabilità.

Infine per conseguire l'obiettivo più ambito e cioè condurre gli allievi a dare la definizione di orbitale, è necessario anche richiamare ed approfondire adeguatamente i concetti di sistema, stato di un sistema fisico e di grandezze determinate e indeterminate.

Per il concetto di **sistema fisico**, si può fare riferimento, ad esempio, alle conoscenze dei ragazzi relativamente al concetto di sistema, come porzione di materia che s'intende studiare.

E, per il **concetto di stato di un sistema fisico**, si può ricorrere alla definizione di stato di un gas, come situazione o condizione caratterizzata dai valori di un insieme di grandezze fisiche.

Mentre, per fare comprendere ai ragazzi il significato del termine **indeterminato**, si può fare ricorso alle loro conoscenze di matematica, facendo l'esempio del quoziente indeterminato nel caso di una divisione, in cui dividendo e divisore sono entrambi uguali a zero.

Se consideriamo una grandezza indeterminata A, allora uno stato fisico generico "contiene" qualsiasi valore di A, ossia tutte le possibilità relative ai valori che tale grandezza può avere.

4. Sequenza operativa.

Affinché l'apprendimento sia significativo, esso deve avvenire non in modo dogmatico bensì, anche in questo caso, mediante un approccio sperimentale-induttivo e lavoro di gruppo.

Premesso ciò, il comportamento ondulatorio degli elettroni, la relazione fra l'ampiezza di probabilità e la probabilità e la definizione del concetto di orbitale potrebbero essere appresi dai ragazzi, sulla base di facili esperimenti uguali o simili a quelli qui indicati e seguendo la sequenza: interferenza della luce, effetto fotoelettrico e simulazione dell'interferenza degli elettroni al PC.

A titolo di esempio, di seguito viene riportata tale sequenza con alcune considerazioni.

> **Interferenza della luce** ottenuta, con luce laser (una livella o una penna laser, reperibili facilmente in commercio) attraverso una doppia fenditura su cartoncino (due fenditure ottenute per interposizione di un filo di cotone in una fessura di un cm).

Dopo l'esperimento, si forniscono agli allievi una figura con le frange d'interferenza e il grafico dell'intensità corrispondente.

I ragazzi, osservando e confrontando il grafico dell'intensità con quello corrispondente delle frange chiare e scure d'interferenza, concludono che un raggio luminoso è tanto più intenso quanto maggiore è l'ampiezza della vibrazione del campo elettromagnetico. L'insegnante, durante la discussione, può eventualmente fare notare che, come l'intensità del suono di un violino dipende dall'ampiezza della vibrazione della corda, così in termini classici (onda), l'intensità della luce dipende dall'ampiezza della vibrazione. E può precisare che, se l'ampiezza di un'onda luminosa viene raddoppiata, la sua intensità si quadruplica (il raggio diventa quattro volte più luminoso), adducendo l'esempio dell'area di un quadrato che quadruplica se si raddoppia il lato.

Si può concludere quindi che l'intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda elettromagnetica (altezza dallo zero delle creste dell'onda). Cioè: $I = K \cdot (A)^2$.

> **Effetto fotoelettrico**, mediante misura di intensità di corrente (tester usato come amperometro) ottenuta per effetto fotoelettrico con una fotocellula o meglio con un fotodiodo, più facilmente reperibile nei negozi di surplus elettronici.

In questo modo si può introdurre sperimentalmente:

1- la natura corpuscolare della luce (fotoni). Si fa quindi osservare che l'intensità della luce è proporzionale alla densità dei fotoni (nel caso dell'interferenza con la doppia fenditura l'intensità è proporzionale al numero di fotoni per unità di superficie e di tempo).

Avvicinamento al concetto di orbitale – Parte II

Ma, in termini quantistici (fotoni), l'intensità nell'intorno di quel dato punto, è una misura della probabilità che un singolo fotone si trovi in quel punto ovvero:

$$\text{Intensità} = \text{Probabilità}$$

(Intuitivamente è facile comprendere che dove vi è un'intensità elevata, vi è anche una probabilità proporzionalmente elevata di presenza di un fotone; viceversa, dove c'è un'intensità modesta, vi è una probabilità proporzionalmente piccola di presenza di un fotone).

Quindi, tramite la relazione precedente, si ha che, in generale, si può dedurre che: la probabilità di trovare un fotone in un certo punto dello spazio è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda elettromagnetica, ossia:

$$P = K \cdot (A)^2$$

2- il metodo di determinazione dei livelli energetici dell'atomo non perturbato mediante la spettroscopia fotoelettronica basata sull'effetto fotoelettrico (facoltativo).

> *Simulazione al PC dell'esperimento relativo all'interferenza degli elettroni.*

Dopo avere effettuato l'esperimento ed avere osservato che la figura d'interferenza viene ottenuta anche usando un fascio di elettroni di intensità così debole da avere un solo elettrone per volta in volo dalla sorgente verso il rivelatore, i ragazzi comprendono che **ogni elettrone singolo** (come le altre particelle microscopiche, a differenza dei corpi con massa più rilevante e a parità di condizioni sperimentali) si comporta, ad esempio nel volo dalla sorgente verso il rivelatore nell'esperimento alla Young, inequivocabilmente come onda.

Inoltre, mettendo a loro disposizione le opportune figure, dall'osservazione delle figure delle frange d'interferenza e d'intensità degli elettroni e dal confronto con quelle corrispondenti della luce, gli allievi deducono facilmente che anche per gli elettroni vale:

$$P = K \cdot (A)^2$$

Ovvero: **la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dello spazio è proporzionale al quadrato dell'ampiezza d'onda elettronica.**

A questo punto, tramite domande ed esercizi proposti nella scheda di laboratorio o durante la discussione, gli allievi si rendono conto abbastanza facilmente che il comportamento ondulatorio esclude la conoscenza dell'esatta posizione di un elettrone (o di qualsiasi altra particella microscopica) e hanno la consapevolezza che si deve dire non dove è, ma dove è probabile che si trovi una particella.

Discussione:

- viene messa in crisi la natura corpuscolare degli elettroni e il modello atomico proposto da Bohr; l'interferenza degli elettroni evidenzia il comportamento ondulatorio degli elettroni e della materia e conferma l'ipotesi di De Broglie e il principio d'indeterminazione di Heisenberg.

- si osserva la differenza fra onde dell'acqua, acustiche, di una corda (onde che si propagano in un mezzo) e onde della luce e degli elettroni (onde che non si propagano in un mezzo).

Quindi, sulla base delle risposte fornite dai ragazzi relativamente alle domande e agli esercizi proposti, si può giustificare la relazione:

$$\text{Probabilità} = K \cdot A^2$$

anche per l'ampiezza delle onde associate agli elettroni.

E in questo modo sono abbastanza comprensibili l'onda di probabilità e l'ampiezza di un'onda di probabilità.

In particolare, per quanto riguarda il concetto di funzione d'onda, il suo comportamento come ampiezza di probabilità di un'onda e il riferimento all'equazione di Schroedinger e alle funzioni d'onda (come soluzioni di tale equazione), si possono "sfruttare" anche le conoscenze elementari di fisica e matematica in possesso dei ragazzi, definite dal prof. Paoloni *cognizioni presupposte*. [3]

Infatti gli allievi hanno acquisito, in fisica, il concetto di equazione per il moto dei "corpi" e, in matematica, i concetti di: soluzione/i di un'equazione, funzione e rappresentazione grafica di una funzione. Conoscono fin dalla scuola media, ad esempio, le funzioni di proporzionalità diretta, inversa e quadratica, le loro espressioni matematiche ed i relativi grafici.

> **Analisi dei risultati e discussione sulla relazione di indeterminazione.**

Poiché, come è noto, dal comportamento ondulatorio deriva anche la relazione d'indeterminazione, è possibile affrontare a livello elementare il discorso su tale relazione facendo ricorso alla relazione di proporzionalità inversa e ad alcuni concetti fisici elementari.

È abbastanza comprensibile che se un'onda elettronica ha lunghezza d'onda definita, cioè una quantità di moto perfettamente fissa, essa deve essere infinitamente estesa e perciò la particella deve avere una posizione completamente indeterminata. D'altra parte, se si vuole fissare la posizione, quanto più la posizione diventa strettamente definita (quanto più ristretto il pacchetto d'onda in cui l'ampiezza oscilla) tanto più la quantità di moto risulta indistinta. In questo modo ne deriva che, indicando con Δx l'incertezza che accompagna la misura di posizione e con $\Delta(mv)$ l'incertezza nella misura della quantità di moto, se si cerca di ottenere la

minima incertezza nella misura della velocità (quantità di moto), diventa massima l'incertezza nella misura della posizione e viceversa. Ossia: la relazione di indeterminazione, approssimativamente espressa mediante la formula:

$$\Delta x = K/\Delta(mv)$$

dove $K = h/4\pi$, è una conseguenza diretta della natura ondulatoria delle particelle, oltre che una conseguenza dell'inevitabile perturbazione dello stato di un sistema causata dall'operazione di misura di una grandezza.

A tale proposito, se si ritiene opportuno, si potrebbe anche introdurre il concetto di pacchetto d'onda facendo osservare che in un treno d'onde la posizione di una particella è definita male e la quantità di moto è definita bene, mentre in un pacchetto d'onda accade il contrario.

A questo punto, collegandosi agli esperimenti effettuati ed alla relazione di indeterminazione, si può fare notare che, nella meccanica quantistica, esistono grandezze fisiche tra loro incompatibili (ad esempio la posizione e la quantità di moto) e che in ogni stato fisico di un sistema "quantistico" qualche grandezza è necessariamente indeterminata, cioè può avere qualsiasi valore.

Ossia i sistemi "quantistici" (atomi, elettroni, quanti di luce, ecc.), a causa della relazione d'indeterminazione a cui sono vincolate le grandezze fisiche, sono caratterizzati da stati fisici in cui non tutte le grandezze hanno un valore definito.

La differenza fra meccanica classica e quantistica viene riassunta nello schema che segue.

Meccanica classica	Meccanica quantistica
Non esiste la relazione di indeterminazione	Esiste la relazione di indeterminazione
Tutte le grandezze fisiche sono tra loro compatibili, ossia possono essere determinate simultaneamente.	Esistono grandezze fisiche tra loro incompatibili, ossia grandezze fisiche che non possono essere determinate simultaneamente.
In ogni stato fisico ogni grandezza fisica è determinata.	In ogni stato fisico solo alcune grandezze fisiche possono essere determinate e quelle incompatibili rimangono indeterminate.
In ogni stato fisico tutte le grandezze hanno un valore definito, ossia per nessuna grandezza esistono simultaneamente diverse possibilità.	In ogni stato fisico, in cui una grandezza A è determinata, sono presenti tutte le possibilità relative ai valori delle grandezze fisiche B, C, ecc., indeterminate.
Nello svolgimento di un processo la legge evolutiva è quella della meccanica newtoniana.	Nello svolgimento di un processo avviene l'interferenza tra le possibilità simultaneamente presenti relative alle grandezze indeterminate. Ed essendoci interferenza, la legge evolutiva è di tipo ondulatorio.
In ogni istante si può prevedere con certezza il risultato della misura di ogni grandezza fisica.	In ogni istante si possono prevedere con certezza le probabilità dei risultati della misura di ogni grandezza fisica.

> Applicazione degli strumenti concettuali della teoria quantomeccanica agli elettroni nell'atomo.

Si forniscono agli allievi le note figure con le "forme" di risonanza delle vibrazioni permesse e non permesse di una corda fissata agli estremi, di una membrana di tamburo e di una sfera, facendo trarre dalle loro osservazioni, (ma naturalmente anche aiutandoli specialmente per le vibrazioni relative alla membrana di tamburo e alla sfera), l'interpretazione delle onde stazionarie.

Si sottolinea che le onde vincolate, a differenza di quelle libere, sono soggette a risonanza, cioè sono stazionarie, perché la lunghezza d'onda non può assumere valori qualsiasi, ma tali da stare in una relazione bene definita rispettivamente con la lunghezza della corda, le dimensioni della membrana di tamburo e della sfera.

E' importante evidenziare che le espressioni matematiche relative a tali onde stazionarie, con le corrispondenti reali forme di risonanza, si possono ottenere tramite la risoluzione di opportune equazioni d'onda.

E, tramite domande, simili a quelle riportate nella sezione per gli studenti, gli allievi dovrebbero essere in grado di comprendere che, analogamente, in un atomo, le onde associate agli elettroni, essendo vincolate dalla forza attrattiva del nucleo, hanno solo determinate lunghezze d'onda e quindi solo determinate energie e sono onde di risonanza stazionarie.

A tale proposito, ho sempre notato che è molto stimolante per i ragazzi porre la domanda:
 - Provate a sostituire la relazione di De Broglie : $\lambda = h / (mv)$ nella relazione valida per la condizione di risonanza delle onde: $n\lambda = 2\pi r$.
 Quindi confrontate la relazione da voi ottenuta con la relazione di Bohr:
 $mvr = nh/2\pi$.
 Che cosa notate?
 Infatti i ragazzi "scoprono" così abbastanza facilmente la spiegazione logica (e, di solito, provano un certo entusiasmo!) delle orbite stabili di Bohr e la quantizzazione dell'energia e dei livelli energetici nell'atomo.

Avvicinamento al concetto di orbitale – Parte II

A questo punto si può introdurre il discorso degli orbitali atomici:

- facendo notare che lo **stato dinamico stazionario** (ossia la situazione, cioè la condizione) dell'elettrone in un atomo, dipende non solo dalla forza attrattiva del nucleo, ma anche dalla regione entro cui si muove prevalentemente l'elettrone;

- ponendo la domanda: secondo voi, se fosse possibile formulare un'equazione valida anche per l'onda dell'elettrone nell'atomo, si potrebbero trovare le possibili forme di risonanza dell'elettrone nell'atomo, risolvendo tale equazione?

Discussione: si può dire che, in questo caso, come in quello delle vibrazioni della corda, della membrana di tamburo e della sfera, anche per il comportamento ondulatorio dell'elettrone nell'atomo, ciò è stato reso possibile grazie allo scienziato Schroedinger che, mettendo in relazione le coordinate spaziali, l'energia potenziale e l'energia totale dell'elettrone, riuscì a elaborare un'equazione (detta appunto equazione d'onda di Schroedinger).

E, risolvendola, Schroedinger scoprì che le soluzioni, dette **funzioni d'onda**, permettono di determinare i diversi stati possibili dell'elettrone nell'atomo d'idrogeno.

Inoltre con altri metodi matematici, che tengono conto delle repulsioni tra gli elettroni e del loro comportamento magnetico, si è potuto stabilire che in qualsiasi atomo multielettronico, ogni stato possibile è valido, oltre che per un elettrone, anche per due elettroni con spin opposto.

Ora, sfruttando il fatto che i ragazzi sanno che ciò che non può essere misurato non ha significato, nel prosieguo della discussione si può fare osservare che ogni funzione d'onda:

- è un'espressione matematica che, di per se stessa, non ha significato fisico perché non è misurabile e nemmeno osservabile né direttamente né indirettamente. Infatti sperimentalmente si può determinare solo la densità elettronica globale, alla quale ogni orbitale fornisce un contributo che dipende dal quadrato dell'ampiezza di probabilità.

- è detta funzione, perché il valore di questa grandezza varia in dipendenza della posizione dell'elettrone nello spazio.

- è detta funzione d'onda, perché tale funzione si comporta come l'ampiezza di un'onda, nel senso che come due onde propagantisi in un mezzo interferiscono costruttivamente o distruttivamente dando origine ad un'onda la cui ampiezza è la somma o la differenza delle ampiezze delle prime due, così due funzioni d'onda possono combinarsi generando una nuova funzione d'onda data dalla loro somma algebrica.

- è molto importante in quanto permette di calcolare la probabilità di trovare l'elettrone nelle varie posizioni dello spazio atomico. Infatti, come i ragazzi hanno appreso precedentemente, il quadrato della funzione d'onda, calcolato in una data posizione è uguale alla probabilità di trovare l'elettrone in quella data posizione.

- ad ogni funzione d'onda corrisponde una **forma data dal grafico corrispondente** e **uno stato dinamico** possibile per uno o due elettroni (con spin opposto) caratterizzato da un'energia ben definita.

Quindi, dopo avere ben sottolineato la differenza tra ampiezza e probabilità, si può passare alla rappresentazione grafica spaziale della distribuzione di probabilità, limitandosi, ad esempio, a considerare i diagrammi punteggiati e le mappe di probabilità corrispondenti alla densità di probabilità per le funzioni d'onda s e p .

Nella fase conclusiva del lavoro svolto si aiuteranno gli allievi a "fissare", usando parole del lessico a loro familiare e sfruttando le loro osservazioni in un clima di collaborazione e condivisione, la definizione del concetto di orbitale, facendo "emergere" che **l'orbitale è una descrizione scientifica del possibile stato dinamico fisico di uno o due elettroni nell'atomo quantomeccanico, da non confondere con la rappresentazione spaziale e nemmeno con la funzione d'onda che lo descrive matematicamente.**

Inoltre, dopo avere fornito il diagramma semplificato dei livelli d'energia di un atomo multielettronico, ricavato dalla teoria quantomeccanica, si invitano gli allievi a confrontarlo con quello basato sul modello a gusci.

Infine, per collegare il modello a gusci con quello orbitalico, è opportuno anche fare osservare il collegamento fra la distanza dal nucleo di ogni sottoguscio con la massima probabilità di trovare gli elettroni in quel dato sottoguscio.

A conclusione dell'argomento sul modello quanto-meccanico dell'atomo, si può proporre eventualmente una mappa concettuale sui modelli atomici da Dalton a quello quanto-meccanico.

5. Sezione per gli studenti

Materiale e strumenti

1. Livella laser o penna laser (attenzione: non si deve mai puntare il raggio laser negli occhi!)
2. Cartoncino
3. Filo di cotone, seta o nailon
4. Nastro adesivo
5. Tubo (o scatola) di cartone con "finestre" circolari alle estremità e fenditura sulla parte superiore per inserire rispettivamente una torcia elettrica, un fotodiodo e un filtro colorato (v. figura)
6. Sorgente di luce (torcia elettrica)
7. Filtri di cellofane (o altra sostanza trasparente) rosso, arancio, giallo, verde, viola
8. Fotodiodo
9. Pila da 9 V

- 10. Materiale elettrico per assemblare un circuito elettrico
- 11. Tester
- 12. Computer

Prima fase: esperimento della doppia fenditura con luce laser.

- Nel centro di un cartoncino praticate una fenditura lineare, lunga circa 5 cm e larga circa 1 mm. Mediante un nastro adesivo fissate nella parte superiore e inferiore della fenditura il filo in modo da formare due fenditure come in figura 1.
- Disponete il cartoncino con la doppia fenditura verticale davanti al raggio laser della livella o della penna. Osservate la figura ottenuta su uno schermo (come schermo si può usare eventualmente anche la parete della stanza) a distanza di almeno 1 m dalla sorgente di luce.
- Osservate ora la figura 2, con le frange d'interferenza e il grafico d'intensità corrispondente ottenuti con un esperimento simile al vostro.

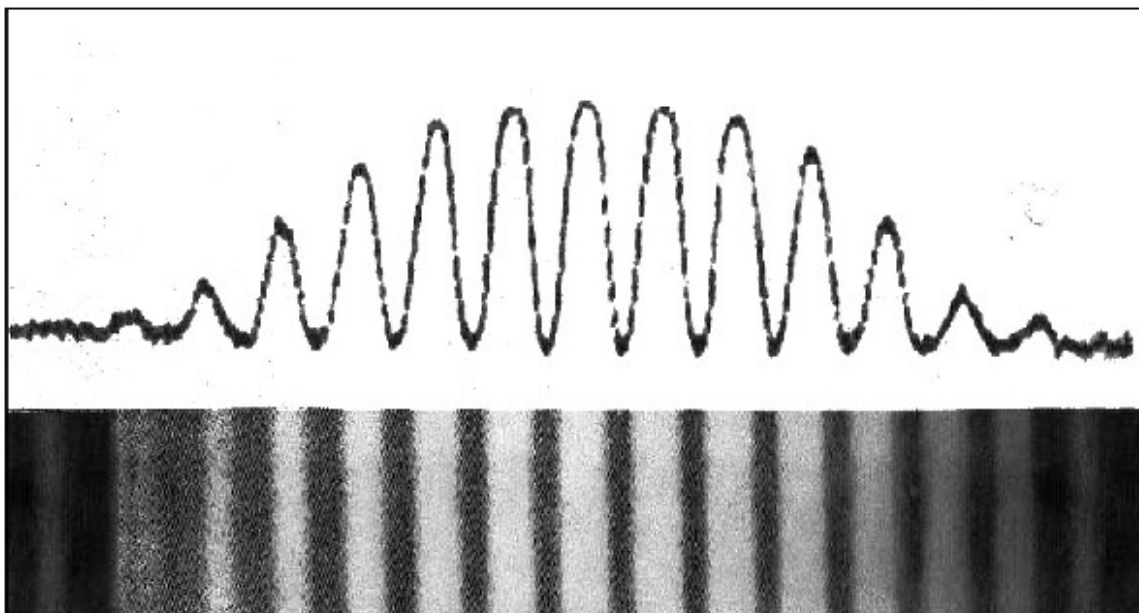
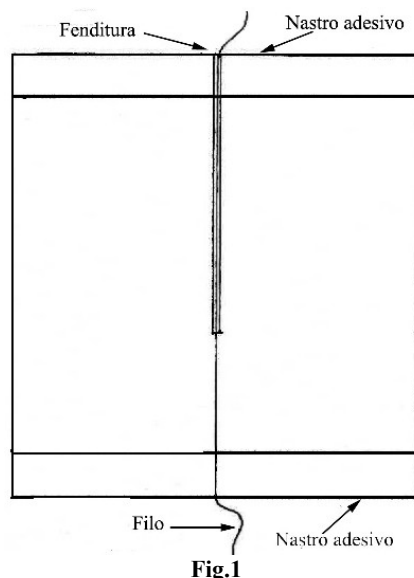


Fig.2

- Completate quindi il testo seguente.
 Quando due onde interferiscono, le loro ampiezze si.....nei punti dello schermo in cui esse arrivano in fase, mentre le loro ampiezze si.....nei punti in cui arrivano in opposizione di fase.
 Nel primo caso si ha interferenza....., nel secondo caso si ha interferenza

Nei punti in cui le onde interferiscono costruttivamente, l'ampiezza risultante è data dalla
 Nei punti in cui le onde interferenti hanno uguale ampiezza, l'ampiezza risultante è.....e l'intensità è.....

Nei punti in cui le onde interferiscono distruttivamente, l'ampiezza risultante è data dalla..... e l'intensità è.....

Nei punti in cui le onde interferenti hanno uguale ma opposta ampiezza, l'ampiezza risultante è..... e l'intensità è.....

Perciò si può dire che un raggio luminoso è tanto.....intenso quanto maggiore è l'ampiezza della vibrazione della luce e tantointenso quanto minore è l'ampiezza della vibrazione.

Ora si è potuto constatare che, come l'area di un quadrato quadruplica quando si raddoppia il lato, così l'intensità di un'onda luminosa si quadruplica se la sua ampiezza viene raddoppiata.

Avvicinamento al concetto di orbitale – Parte II

Basandovi su ciò, si può affermare che l'intensità di un'onda luminosa è proporzionale al quadrato della sua ampiezza?

Indicando con I l'intensità e con A l'ampiezza dell'onda, come esprimete la relazione fra intensità e ampiezza con una formula matematica adeguata?

Seconda fase: effetto fotoelettrico

Avendo l'avvertenza di usare il tester come amperometro e facendovi aiutare dal vostro insegnante per quanto riguarda la scelta del fondo scala più opportuno, assemblate il circuito come nello schema indicato in figura 3. Quindi misurate l'intensità di corrente:

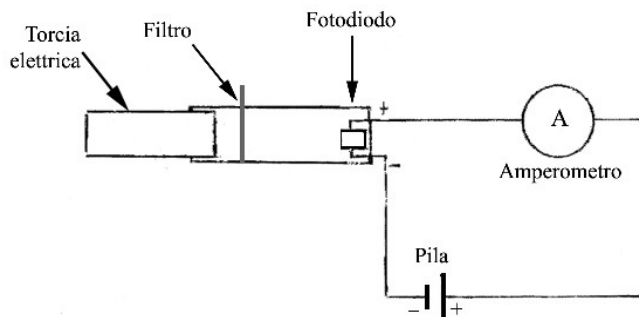


Fig.3

a) quando al posto del fotodiodo viene inserito un filo di metallo, sia al buio che in condizioni normali di luce;

b) quando, al posto del filo, viene inserito il fotodiodo al buio e poi con luce. Inserite poi i filtri e misurate le corrispondenti intensità di corrente, riportandole nella tabella 1 seguente.

Tabella 1

filtro colorato	λ (nm)	ν (Hz)	Intensità di corrente (mA)
violetto	420	$7.14 \cdot 10^{14}$	
blu	470	$6.38 \cdot 10^{14}$	
verde	515	$5.82 \cdot 10^{14}$	
giallo	570	$5.26 \cdot 10^{14}$	
arancio	600	$5.00 \cdot 10^{14}$	
rosso	680	$4.41 \cdot 10^{14}$	

Quindi, in base ai dati sperimentali ottenuti, costruite il grafico che rappresenta la variazione dell'intensità di corrente al variare della lunghezza d'onda.

Inoltre, avvalendovi delle vostre osservazioni e conoscenze, completate il testo seguente:

Il circuito usato illustra il principio dell'effetto fotoelettrico. Quando nel circuito, al posto del fotodiodo, è inserito il filo di metallo, allora l'amperometro rivela sempre la stessa intensità di corrente sia **in condizioni normali di luce che al buio**. Ed il flusso di corrente elettrica avviene perché elettroni vanno dal terminale collegato al polo negativo della pila al terminale collegato al polo positivo della pila.

Quando, al posto del filo, è inserito il fotodiodo, in condizioni di luce, allora l'amperometro
Ciò significa che deglipassano dal terminale del fotodiodo collegato al polo negativo della pila al terminale collegato al polo positivo della pila.

Quando invece si ripete l'operazione precedente con il **fotodiodo al buio**, allora l'amperometro.....

Quando è inserito il filo, inserite la luce il inserito un filo di metallo dalla luce, allora l'gato al polo positivo della pila.....

Questo significa che la luce, quando colpisce un materiale fotosensibile.....

A questo punto, utilizzando i filtri colorati e con le vostre misure, avete ricavato un grafico parzialmente simile a quello riportato in figura 4, ottenuto in un laboratorio molto attrezzato, in cui è stato possibile misurare anche la λ_c , ossia la lunghezza d'onda massima che la radiazione incidente non deve oltrepassare per poter ottenere intensità di corrente.

Comunque il vostro esperimento ha dimostrato che **l'intensità di corrente dipende dalla lunghezza d'onda, cioè dalla frequenza della luce incidente**, perché

Ora, disponendo di maggior tempo e di strumenti adeguati, usando radiazioni elettromagnetiche di **diversa intensità di luce e frequenza**, si potrebbe anche constatare (come è stato dimostrato) che:

- ogni sostanza fotosensibile ha un suo caratteristico **valore di soglia** $\nu_c = c/\lambda_c$;

- se la frequenza della radiazione incidente non supera il valore di soglia, essa non può produrre emissione di elettroni qualsiasi sia l'intensità della radiazione incidente;

- se la frequenza della radiazione incidente è maggiore del valore di soglia, l'intensità di corrente elettrica aumenta all'aumentare dell'intensità luminosa e, anche se l'intensità della radiazione è minima, non occorre attendere molto tempo prima di avere l'emissione di qualche elettrone;

- l'energia cinetica dei fotoelettroni non dipende dall'intensità delle radiazioni incidenti, ma solo dalla frequenza secondo la relazione:

$$\text{Energia cinetica} = h \cdot \nu - h \cdot \nu_c$$

in cui, qualunque sia la sostanza del materiale fotosensibile e la radiazione incidente, **h** è la costante di Planck, a voi già nota.

Tali evidenze sperimentali sono in contrasto con il modello ondulatorio della luce, secondo il quale sarebbe fondamentale l'intensità invece che la frequenza. Perciò i risultati sperimentali mettono in crisi.....

Tali risultati si possono spiegare, come fece Einstein, ammettendo che la luce, nell'interazione con la materia, manifesti non il comportamento ondulatorio, ma quello già noto a voi dal modello atomico di Bohr, cioè il comportamento.....

Infatti in tale modo ogni elettrone emesso dal materiale fotosensibile deriva, come accade negli urti tra palle su un tavolo da biliardo, dall'urto tra un fotone, con un'energia $E = \dots\dots\dots$ alla frequenza della luce, e un elettrone del materiale.

Quandocolpisce un elettrone, gli trasmette questa energia; una parte viene spesa per vincere la forza che lega alla sostanza del materiale fotosensibile e uscire, il resto è l'energia che è collegata alla velocità con cui l'elettrone viene emesso.

Dunque all'elettrone rimane un'energia cinetica data da:

$$\text{Energia cinetica} = h \cdot \nu - \text{energia spesa per uscire}$$

Dal confronto con la relazione trovata sperimentalmente, risulta che:

$$h \cdot \nu_c = \dots\dots\dots$$

Per quanto riguarda l'intensità della radiazione, essa va intesa non in riferimento all'energia dei fotoni, ma al loro numero. Pertanto un fascio di radiazioni di grande intensità è costituito dafotoni, la cui energia è grande se la frequenza....., mentre è piccola se

Ciò spiega il motivo per cui, se la frequenza della radiazione incidente, essa non può produrre emissione di elettroni **qualsiasi sia l'intensità della radiazione incidente**.

Infine rispondete alle seguenti domande e completate le frasi successive.

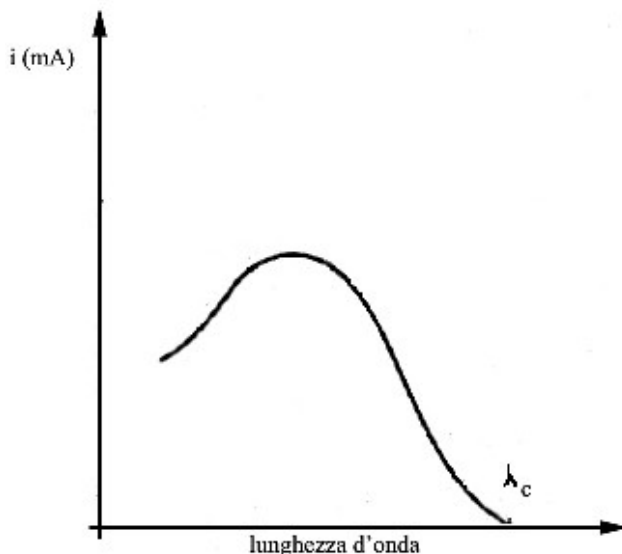


Fig.4

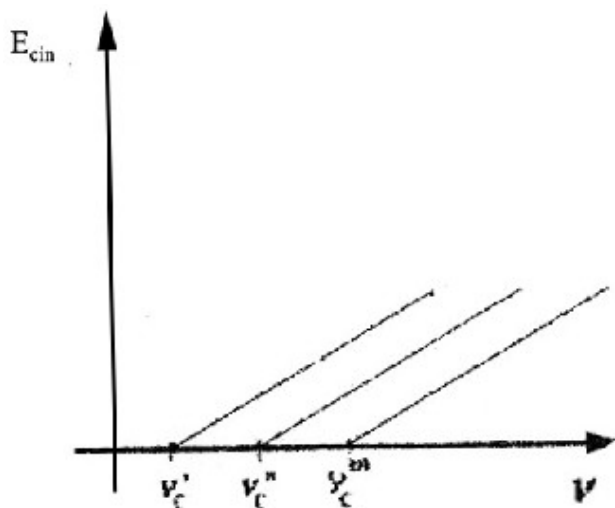


Fig.5

- Nel sistema di assi cartesiani riportato in figura 5 è riportata l'energia cinetica degli elettroni emessi da tre metalli diversi in funzione della frequenza della radiazione incidente.

I grafici ottenuti sono tre rette, in cui: ν'_c , ν''_c e ν'''_c sono i corrispondenti valori soglia. Come è evidente, le tre rette sono parallele perché hanno la stessa inclinazione, dalla quale si ricava il valore $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ che, come vi è noto dal modello atomico di Bohr, è il valore della costante di Planck.

Si può dire che la comparsa della costante di Planck h , rivela la natura quantica e la natura corpuscolare nell'effetto fotoelettrico? Motivate la risposta.

- Si sa che nel caso della luce, intesa in termini classici (onde), la sua intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda in un dato punto dello spazio.

Cioè vale la relazione:

$$\text{Intensità} = K \cdot A^2$$

Ma l'intensità della luce, intesa in termini quantistici (fotoni), nell'intorno di quel dato punto, è una misura della probabilità che un singolo fotone si trovi in quel punto.

Ossia: Intensità = Probabilità. Stabilite se si può anche scrivere:

$$\text{Probabilità} = K \cdot A^2$$

Motivate la vostra risposta ed esprimete tale relazione con parole vostre.

- Se l'ampiezza di un'onda luminosa viene raddoppiata, la sua intensità Il raggio luminoso diventa volte più luminoso e si ha una probabilità volte maggiore di trovare un fotone in una regione particolare.

- Se una funzione d'onda ha, in un certo punto A, un'ampiezza due volte maggiore che in un altro punto B, la probabilità di trovare la particella nel primo punto A è volte maggiore che nel secondo punto B.

Terza fase: esperimento della doppia fenditura con elettroni (simulazione al computer).

Non è possibile eseguire tale esperimento nel vostro laboratorio, tuttavia esso può essere effettuato da voi virtualmente tramite l'ausilio del computer. Per il procedimento, seguite le indicazioni fornite durante l'interazione con il computer.

Annotate, con vostre parole, le osservazioni relative ai risultati ottenuti con una sola fenditura aperta e con entrambe le fenditure aperte.

Poi confrontate la figura 2 delle frange di interferenza e il grafico dell'intensità della luce con la figura 6 (sotto riportata) relativa all'esperimento della doppia fenditura con **elettroni** (il grafico d'intensità è ottenuto con schermo fluorescente, in cui l'arrivo di ogni elettrone è rivelato da un impulso di luce).

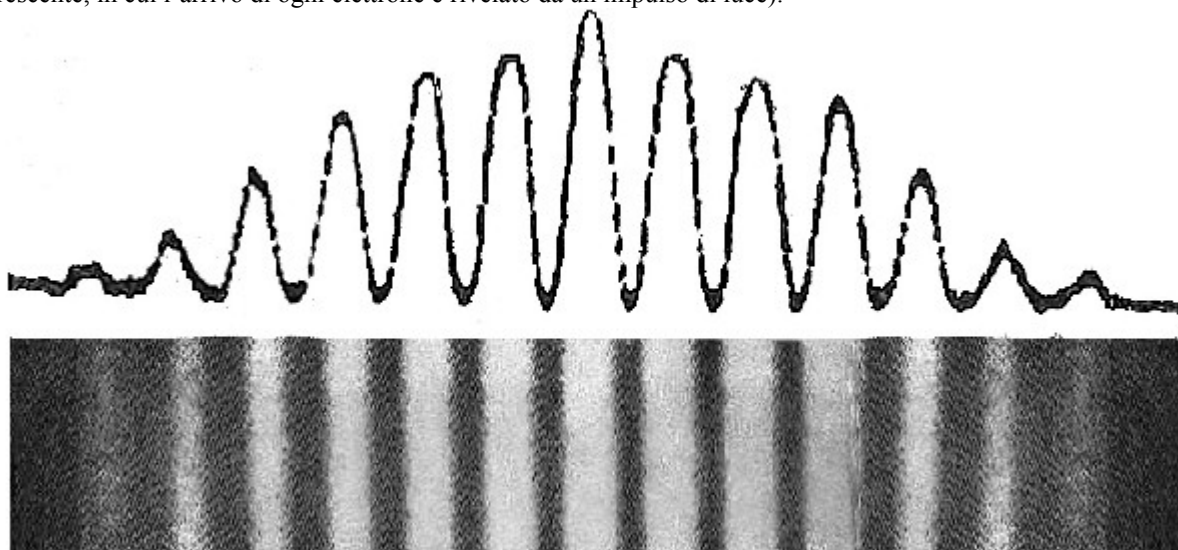


Fig.6

Quindi rispondete alle seguenti domande e risolvete gli esercizi proposti.

- Dopo l'esperimento dell'interferenza della luce e dopo la visione al PC dell'esperimento dell'interferenza degli elettroni attraverso la doppia fenditura, confrontando le figure delle frange d'interferenza e della distribuzione dei fotoni e degli elettroni ottenute rispettivamente:

- con un fascio di luce

- con un fascio di elettroni,

si può dire che.....

- Se l'elettrone e le altre particelle microscopiche si muovono come onde, è possibile dire che si può determinare, ad ogni istante, la posizione di una particella nello spazio?

Motivate la vostra risposta.

- Come voi sapete dalla fisica, per i corpi è valida la relazione per la quantità di moto: $q = mv$, mentre per le onde è valida la relazione:

$$v = c/\lambda.$$

Si può dire che la relazione di De Broglie, $\lambda = h/mv$ pone in evidenza la doppia natura della materia? Motivate la vostra risposta.

- La relazione d'indeterminazione di Heisenberg può essere scritta nella forma: $\Delta x = K/\Delta(mv)$. Che tipo di proporzionalità c'è tra Δx (errore nella misura della posizione x) e $\Delta(mv)$ (errore nella misura della quantità di moto mv)? Basandovi su tale relazione di proporzionalità, esprimete con parole vostre la relazione di Heisenberg.

- Dopo avere letto il seguente testo, commentatelo.

"...Molti, compresi i padri fondatori della meccanica quantistica, ritengono che il principio di Heisenberg limiti la nostra conoscenza del mondo, nel senso che, poiché non possiamo rilevare contemporaneamente posizione e momento di una particella, possiamo giungere solo a una conoscenza incompleta del suo stato..

*...Quello che ci dimostra la meccanica quantistica, e in particolare il principio di indeterminazione, è che un'aspettativa del genere, una descrizione nei termini di entrambi gli attributi, è **ipercompleta**.*

...Ci sono, implica il principio di Heisenberg, due linguaggi con cui parlare del mondo: il linguaggio della posizione e il linguaggio del momento.

*...La fisica classica tende a una inaccettabile e fuorviante conoscenza ipercompleta del presente: questa è l'interpretazione corretta del principio, ed essa ci dice che il momento **da solo** o, in alternativa, la posizione **da sola** sono sufficienti per una conoscenza **completa** del presente."*[4]

- Tenendo presente la relazione d'indeterminazione di Heisenberg, cosa si può affermare circa le orbite del modello atomico di Bohr.

- In un esperimento d'interferenza con una sorgente di elettroni e doppia fenditura si è ottenuto il grafico d'intensità riportato in figura 7, dove ogni punto corrisponde ad un elettrone.

-

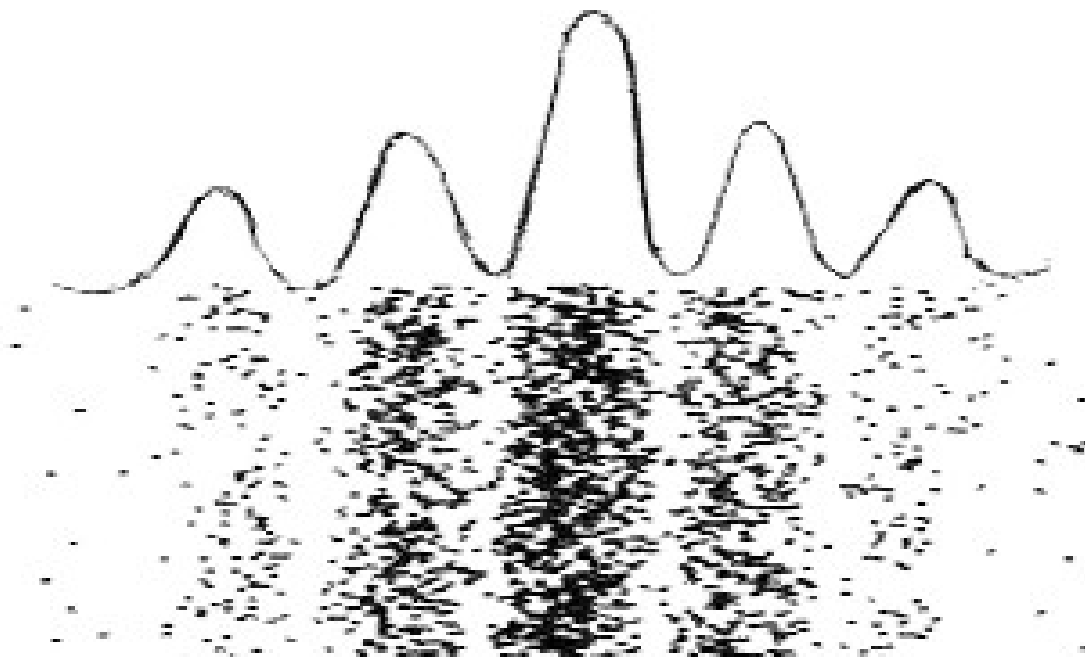


Fig.7

Basandovi su tale grafico d'intensità compilare la tabella 2 seguente.

Tabella 2

Distribuzione probabilistica degli elettroni sul rivelatore.		
N. Picco	Area di picco = b . h *	Probabilità % di trovare un elettrone
1	A ₁ =	(A ₁ / A _T) .100 =
2 = =
3 = =
4 = =
5 = =

*b = ampiezza del picco a metà altezza; h = altezza del picco dalla gola alla cresta dell'onda:

$$A_{T} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5$$

- Secondo voi, si può dire che il grafico dell'intensità rappresenta approssimativamente anche l'andamento della probabilità di trovare un elettrone nei vari punti dello schermo? Motivare la risposta.

- Completare le frasi nella tabella 3:

Tabella 3

Nella meccanica classica le grandezze fisiche non sono vincolate dalla relazione di indeterminazione.	Nella meccanica classica ogni stato di un sistema fisico è caratterizzato da grandezze fisiche che hanno un valore....., cioè le grandezze sono determinate.
Nella meccanica quantistica le grandezze fisiche Sono vincolate dalla relazione di indeterminazione.	Nella meccanica quantistica ogni stato di un sistema fisico è caratterizzato da grandezze fisiche che hanno un valoree da altre grandezze fisiche che non hanno un valore....., cioè solo grandezze sono determinate.

Quarta fase: applicazione dei nuovi concetti della meccanica quantistica all'atomo

Osservate le figure con le “forme” delle vibrazioni permesse e non permesse di una corda fissata agli estremi, di una membrana di tamburo e di una sfera e, facendovi aiutare quando è necessario dall'insegnante, completate il seguente testo.

Le onde vincolate, a differenza di quelle libere, sono soggette a risonanza, cioè sono stazionarie, perché la lunghezza d'onda assumere valori qualsiasi, ma tali da stare in una relazione bene definita rispettivamente con la lunghezza della corda, le dimensioni della membrana di tamburo e della sfera.

Tali onde sono stazionarie perché, per esempio riferendoci alla corda fissata agli estremi, se si pizzica la corda in vicinanza di un'estremità, un'onda si propaga verso l'altra estremità (**onda progressiva**), ma qui essa viene riflessa e costretta a ritornare indietro (**onda retrograda**) e interferisce con l'onda progressiva.

In certi punti in cui l'interferenza è costruttiva, l'ampiezza di vibrazione è....., mentre in altri punti in cui l'interferenza è distruttiva, l'ampiezza è.....

Quindi un'onda stazionaria è data dall'interferenza di un'ondae di un'onda.....e, in ogni caso (corda, membrana di tamburo, sfera), si ha solo quando la lunghezza d'onda assume non valori , ma valori che stanno in una relazione bene definita con le dimensioni della corda, della membrana e della sfera.

Le espressioni matematiche relative a tali onde stazionarie, con le corrispondenti reali forme di risonanza, si possono ottenere tramite la risoluzione di opportune equazioni d'onda. Analogamente, in un atomo, poiché le onde associate agli elettroni sono vincolate dalla forza attrattiva del nucleo, esse non hannolunghezza d'onda, ma solo valori di lunghezza d'onda, ossia solo frequenze e quindi solo energie e sono onde di risonanza, stazionarie.

- Provate a sostituire la relazione di De Broglie $\lambda = h / (mv)$ nella relazione valida per la condizione di risonanza delle onde:

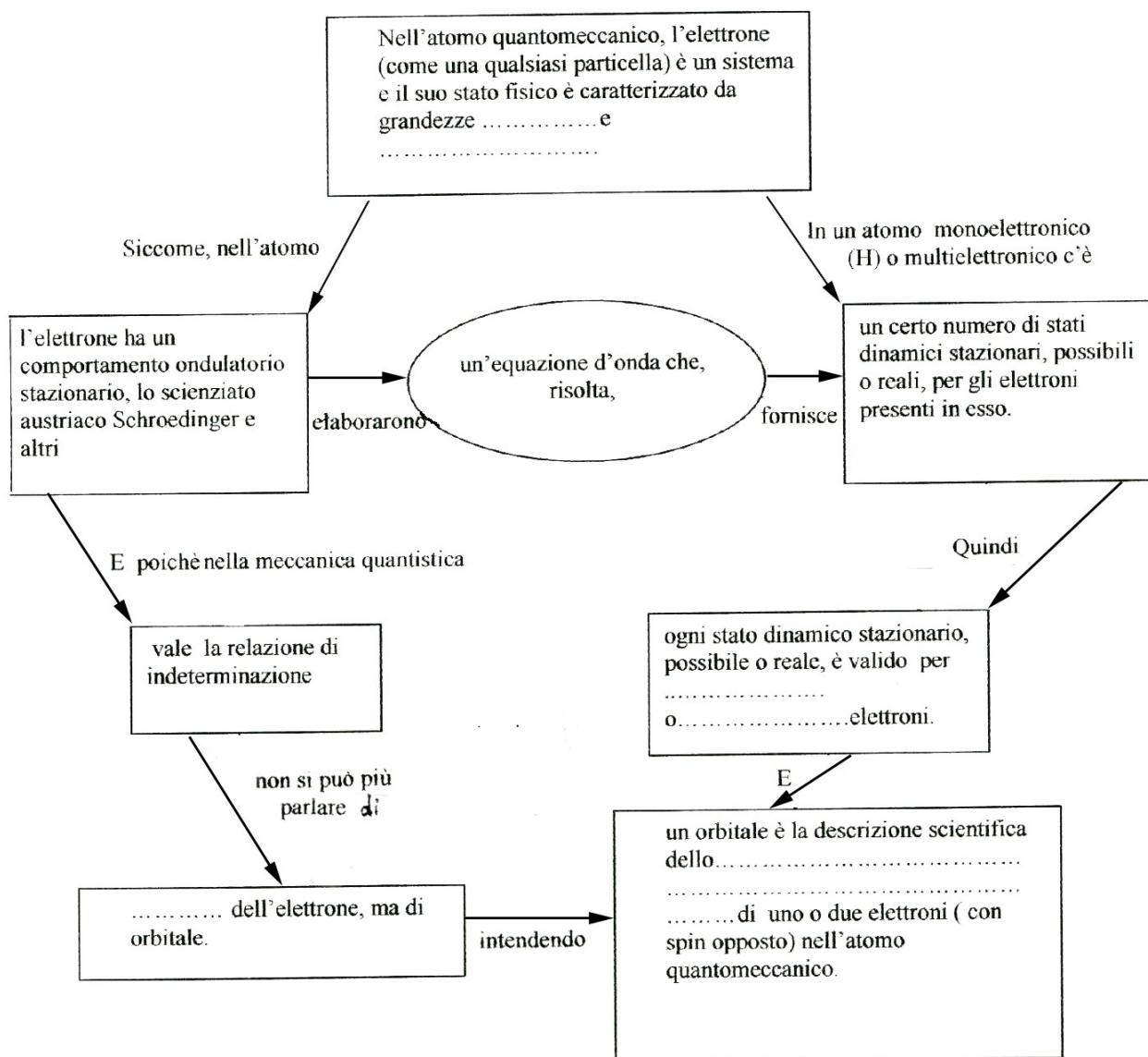
$$n\lambda = 2 \pi r.$$

Quindi confrontate la relazione da voi ottenuta con la relazione di Bohr:

$$mvr = nh/2\pi.$$

Che cosa notate?

- In base alla risposta precedente, spiegate con parole vostre la stabilità delle orbite di Bohr, la quantizzazione dell'energia e i livelli energetici nell'atomo di Bohr.
- Secondo voi, se fosse possibile formulare un'equazione valida anche per l'onda dell'elettrone nell'atomo, si potrebbero trovare le possibili "forme di risonanza" dell'elettrone nell'atomo, risolvendo tale equazione?
Questa domanda porge all'insegnante lo spunto per avviare una lezione dialogata sull'equazione di Schroedinger e sull'orbitale, di cui, nella sezione per l'insegnante, è stata data una possibile traccia di discussione.
- Alla fine, se l'insegnante lo ritiene opportuno, si possono proporre le seguenti domande.*
- Che differenza esiste fra le onde degli elettroni liberi e quelle degli elettroni vincolati in un atomo?
- In quale mezzo vibrano le onde elettroniche in un atomo? Secondo voi, si può dire che le onde nell'atomo sono onde stazionarie di probabilità? Motivate la risposta.
- Basandovi sul modello atomico quanto- meccanico, come spiegate la quantizzazione dell'energia nell'atomo ed i livelli energetici?
- Completate i testi della seguente mappa concettuale:



- Confrontate il diagramma semplificato dei livelli di energia di un atomo multielettronico, ricavato dalla teoria quantomeccanica, con quello basato sul modello a gusci. Che cosa si può osservare ? - Utilizzando quanto avete appreso, si può dire che, in un atomo, la massima probabilità di trovare un elettrone 2s si verifica ad una distanza media dal nucleo, corrispondente al raggio del sottoguscio 2s? Motivate la vostra risposta.

Avvicinamento al concetto di orbitale – Parte II

- In alcuni testi le onde associate agli elettroni (e anche alle altre particelle microscopiche) vengono dette onde di probabilità e la funzione d'onda è definita ampiezza di probabilità. Quali domande e quali riflessioni fanno nascere in voi queste definizioni?

- Alcuni anni fa, in una rivista di divulgazione scientifica, è stata riportata la notizia dell'osservazione sperimentale diretta, con relativa immagine, della forma complessa di un orbitale in una sostanza. Da ciò che avete appreso riguardo al concetto di orbitale, quali dubbi e perplessità suscita in voi tale notizia? Quali concetti avete dovuto considerare con attenzione (ed eventualmente farvi rispiegare) per dissipare i vostri dubbi?

- Nel libro: *Alice nel paese dei quanti* di Gilmore,[5] viene descritto in forma romanzata l'esperimento dell'interferenza con elettroni.

Leggendo le pagine relative a tale esperimento riportate nelle fotocopie che vi sono state fornite, provate a rilevare se la descrizione di tale esperimento è espressa correttamente secondo ciò che avete appreso, oppure è esposta in modo pittoresco.

- Nella meccanica quantistica vengono usate spesso le espressioni: onda di probabilità, nuvola di carica, nuvola di probabilità, ampiezza di probabilità, nebbia quantistica, collasso della funzione d'onda. Effettuate una ricerca su Internet e, con l'ausilio del vostro insegnante, cercate di chiarire il significato di tali espressioni.

Conclusione

Come ho detto all'inizio, ritengo che il migliore metodo per affrontare la struttura atomica ed il legame chimico, a livello di chimica di base, sia quello induttivo sperimentale con il modello atomico a gusci fondato su dati sperimentali. Tuttavia, per le motivazioni accennate, sono anche convinto che attualmente sia necessario un approccio alla meccanica quantistica ed un avvicinamento all'orbitale.

Riconosco che ciò implica un impegno notevole da parte dei docenti, soprattutto perché i concetti relativi alla meccanica quantistica sono senz'altro di difficile apprendimento da parte di ragazzi della scuola secondaria di secondo grado.

In ogni caso credo che l'unica via percorribile sia quella sperimentale, del tipo proposto in questo articolo.

Ringraziamenti

Un ringraziamento è dovuto a Giovanni Villani e a Ermanno Niccoli per gli utili suggerimenti.

Riferimenti Bibliografici

[1] G. Villani, *CnS, La chimica nella scuola*, 2003, **25**,123.

[2] G. Del Re, *CnS, La chimica nella scuola*, 2007, **29**,145.

[3] L. Paoloni, *Nuova didattica della chimica*, Bracciodieta Editore, Bari, 1982, pag. 119.

[4] P. Atkins, *Il dito di Galileo – Le dieci grandi idee della scienza*, Raffaello Cortina Editore, Milano, 2004, 286.

[5] R. Gilmore, *Alice nel paese dei quanti*, Raffaello Cortina Editore, Milano, 1996.

Dalla “legge degli atomi” di Cannizzaro alle leggi della chimica classica*

Giuliano Moretti

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma
(giuliano.moretti@uniroma1.it)

From Cannizzaro's law of atoms to the laws of classical chemistry. Summary

In this contribution Avogadro's hypothesis and the law of atoms proposed by Cannizzaro are presented as a new teaching approach to help our students to gain a better understanding of the laws of classical chemistry. We avoid the very common error to attribute to Avogadro the writing of the correct formula of water, and also suggest a possible explanation of Cannizzaro's hypothesis regarding the diatomic formula of molecular hydrogen. We show that Cannizzaro's method is at the heart of all the laws of classical chemistry and demonstrate this by means of an analytical expression of the law of atoms, to be quoted as the Cannizzaro's equation of the law of atoms. The laws of definite proportions (Proust), of multiple proportions (Dalton), of equivalent proportions (Richter), and other stoichiometric correlations, are all demonstrated by the Cannizzaro's law of atoms.

Riassunto

L'ipotesi di Avogadro e la legge degli atomi di Cannizzaro vengono presentate come un nuovo strumento didattico per insegnare le leggi della chimica classica. Viene messo in evidenza che Avogadro non riportò in nessuno scritto la formula corretta per la molecola d'acqua e si presenta un'ipotesi relativa all'assunzione da parte di Cannizzaro della natura diatomica per la molecola di idrogeno. L'espressione analitica della legge degli atomi di Cannizzaro, posta a fondamento della chimica classica, viene utilizzata per ricavare la legge delle proporzioni definite (Proust), la legge delle proporzioni multiple (Dalton), la legge delle proporzioni equivalenti (Richter) ed altre relazioni stechiometriche.

Introduzione

È fortemente consigliato nell'insegnamento di alcune parti del programma di Chimica generale ed inorganica un approccio storico-epistemologico. Come più volte ricordato tale approccio facilita gli allievi verso una comprensione della logica della disciplina: gli ostacoli epistemologici nei quali si sono imbattuti gli scienziati possono risultare analoghi agli ostacoli cognitivi incontrati dagli studenti. Inoltre modelli ormai superati possono essere molto utili dal punto di vista didattico poiché essi aiutano ad evidenziare limiti che troveranno risposte nei modelli successivi.

Tali approfondimenti storici devono seguire comunque una prima spiegazione introduttiva dell'argomento. Infatti il discorso storico risulta utile e comprensibile solo se rivolto a chi già possiede una ragionevole padronanza dell'argomento scientifico di cui si vuole tracciare il percorso storico.

Per facilitare l'apprendimento della struttura atomico-molecolare della materia e delle leggi che governano gli aspetti quantitativi delle reazioni chimiche, è logico introdurre in sequenza: i) l'esistenza degli atomi (immagini della densità elettronica di atomi in molecole o solidi ottenute con un microscopio a effetto tunneling a scansione o mediante diffrazione di elettroni o di raggi X); ii) il concetto di mole: definizione delle grandezze fondamentali del sistema internazionale di unità di misura (SI); iii) la risoluzione di calcoli chimici relativi a reazioni chimiche, preferibilmente quelle realmente utilizzate nell'analisi chimica quantitativa, per proiettare sin dall'inizio nella mente degli studenti un'immagine positiva della chimica quale scienza fondamentale per il miglioramento della salute dell'uomo e delle sue condizioni di vita.

Questo è in effetti l'approccio seguito nell'ottimo manuale universitario *Principi di Chimica* di R.E. Dickerson, H.B. Gray e G.P. Haight (edizione originale 1979, edizione italiana a cura di C. Pedone e E. Benedetti, 1988, Grasso-Zanichelli, Bologna). Dopo un'introduzione sperimentale al concetto di atomo, alle principali reazioni chimiche ed ai calcoli di base della chimica (concetto di mole) si introduce al Cap.6 (“Esistono realmente gli atomi? Da Democrito a Dulong e Petit”, pp.186-210) un interessante resoconto storico dello sviluppo delle principali idee della chimica. Purtroppo alcuni argomenti, tra cui l'importante ipotesi di Avogadro, sono riportati secondo un metodo storico-epistemologico di scarsa validità didattica. (Vogliamo segnalare anche il Cap.7, “La tabella periodica”, pp.211-228, interamente dedicato all'evoluzione storica della tabella periodica degli elementi.) Tali ricostruzioni generano molta confusione e sono pericolose in quanto possono essere riprese da divulgatori scientifici molto affermati nel mondo

* Una parte del presente contributo dal titolo *Avogadro, Cannizzaro e la “legge degli atomi”* è stata presentata al “XIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica” svoltosi a Roma dal 23 al 26 Settembre 2009 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma “La Sapienza”.

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

letterario. Ad esempio, Oliver Sacks nella sua autobiografia chimica *Zio Tungsteno. Ricordi di un'infanzia chimica* (2001, Adelphi, Milano) afferma che Avogadro, come riportato in *Principi di Chimica*, utilizzando la legge dei volumi di Gay-Lussac determinò la corretta formula della molecola dell'acqua scrivendola H_2O e non HO come suggeriva Dalton sulla base della sua regola di semplicità.

In altri manuali argomenti di storia della chimica sono assenti, oppure sono presentati in modo superficiale e non corretto. Il concetto di atomo precede quello di molecola e viene introdotto soltanto attraverso i postulati della meccanica quantistica. Come esempio limite citiamo il diffuso manuale universitario italiano *Fondamenti di Chimica* di P. Silvestroni (X edizione 1996, 1999 CEA-Zanichelli, Bologna), per altri aspetti sicuramente un manuale di ottimo livello, in cui però il nome di Cannizzaro non compare neppure ...

In generale possiamo affermare che nei libri di testo si tende ad esporre la teoria e la sua storia secondo una trama logica svincolata dalla realtà dei fatti storici, quale si può cogliere una volta completata la sua costruzione. Come conseguenza accade allora che un giovane laureato in chimica non conosca la legge degli atomi di Cannizzaro o affermi che Avogadro determinò la formula della molecola dell'acqua scrivendola correttamente H_2O ... [A titolo di esempio recente si veda il Rif.1]. La motivazione del presente contributo è chiara: vogliamo ricordare ai nostri studenti di chimica che non conosciamo approfonditamente la nostra scienza se non ne conosciamo anche la storia. Cercheremo di riportare correttamente le idee di Avogadro e di Cannizzaro, e di dimostrare la centralità di queste idee da cui si possono derivare tutte le leggi fondamentali della Chimica classica.

La regola di semplicità di Dalton

Dalton cerca di determinare le masse atomiche degli elementi partendo dai dati sperimentali relativi alla composizione delle sostanze. Questi dati forniscono i rapporti di combinazione, cioè i grammi di elemento che si combinano con “1 grammo di idrogeno e 6 grammi di ossigeno”. Dalton nel 1802 ritiene che l'unico composto contenente solo idrogeno e ossigeno, certamente conosciuto, è l'acqua e utilizza i seguenti dati analitici che ne descrivono la composizione:

$O\% = 85$ e $H\% = 15$. Egli assume per la molecola la formula binaria, la più semplice, e calcola la massa dell'atomo di ossigeno rispetto a quella dell'atomo d'idrogeno: $85/15 \approx 6$ (la massa dell'idrogeno rappresenta l'unità di massa atomica). È probabile che l'acqua sia stata la prima sostanza a cui Dalton abbia applicato la sua regola di semplicità [2]. La regola di semplicità è essenzialmente un insieme di regole per determinare la formula molecolare minima. Tale regola fu così enunciata da Dalton [2]:

<< Se ci sono due elementi, A e B, che possono formare uno o più composti, essi si combineranno secondo il seguente schema, iniziando con il più semplice:

in particolare,

1 atomo di A + 1 atomo di B = 1 atomo (= molecola) di C, binario

2 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo di D, ternario

1 atomo di A + 2 atomi di B = 1 atomo di E, ternario

1 atomo di A + 3 atomi di B = 1 atomo F, quaternario

3 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo G, quaternario

...

Le seguenti regole generali si possono adottare come guida in ricerche relative alla sintesi chimica.

1. Quando è nota solo una combinazione dei due elementi, si deve presumere che il composto sia binario, a meno di diverse evidenze per il contrario.
2. Se si osservano due combinazioni si deve presumere l'esistenza di un composto binario e di uno ternario.
3. Se si osservano tre combinazioni si deve presumere l'esistenza di un composto binario e di due ternari.
4. Se si osservano quattro combinazioni si deve presumere l'esistenza di un composto binario, due ternari e uno quaternario.
5. Un composto binario dovrebbe sempre avere una densità maggiore del semplice miscuglio dei suoi due elementi costitutivi.
6. Un composto ternario dovrebbe sempre avere una densità maggiore del semplice miscuglio di un composto binario ed un elemento da cui esso potrebbe essere costituito.
7. Le regole esposte sopra e le relative osservazioni si applicano egualmente se reagiscono due corpi composti, come C e D, D e E, ecc.>>

Dalton scrive quindi la formula dell'acqua HO (usando simboli moderni, non i suoi)



La massa molecolare dell'acqua rispetto a quella dell'idrogeno risulta uguale a 7 (6 + 1). È stato già riportato che effettivamente la regola di semplicità di Dalton è operativa solo nel caso si debba determinare la formula minima di composti binari, cioè quando due elementi formano un'unica sostanza [2]. Quando più combinazioni sono possibili non siamo in grado di decidere in maniera univoca la formula minima partendo dalla composizione chimica. Dopo aver introdotto la legge degli atomi di Cannizzaro dimostreremo che la legge delle proporzioni multiple che emerge dalla regola di semplicità non è applicabile operativamente.

L'ipotesi di Avogadro

Molti studi recenti hanno messo in una luce corretta i diversi livelli particellari utilizzati da Avogadro per interpretare la legge dei volumi di Gay-Lussac [3].

Avogadro riconosce valida la legge dei volumi di Gay-Lussac e spiega il rapporto tra i volumi dei gas idrogeno ed ossigeno reagenti ed il volume d'acqua formato (nelle stesse condizioni di pressione e temperatura) facendo l'ipotesi che volumi uguali di gas diversi misurati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

Avogadro (1811) definisce, in un modo poco chiaro e diretto, i concetti di *molecole integranti*, *molecole costituenti* (delle molecole integranti) e *molecole elementari* [4]. Se facciamo riferimento alla sintesi dell'acqua da idrogeno ed ossigeno possiamo definire le molecole coinvolte con le seguenti formule le quali, crediamo, rispecchiano gli intendimenti di Avogadro :

- a) *molecole integranti* : idrogeno (H_n), ossigeno (O_m) e acqua ($H_n O_{m/2}$);
- b) *molecole costituenti* : idrogeno (H_n), ossigeno (O_m), essendo queste le molecole costituenti della molecola integrante acqua ($H_n O_{m/2}$);
- c) *molecole elementari* : idrogeno (H_n), ossigeno ($O_{m/2}$)

Possiamo scrivere la reazione di sintesi dell'acqua (due volumi di idrogeno reagiscono con un volume di ossigeno per dare due volumi di vapor acqueo), in accordo con i risultati di Gay-Lussac e con le definizioni di Avogadro nel seguente modo:



Dopo l'aggregazione di idrogeno ed ossigeno la reazione porta alla formazione della molecola integrante dell'acqua. Poiché non erano noti i valori dei coefficienti m ed n, Avogadro non ha mai scritto la formula H_2O per rappresentare l'acqua. Secondo l'ipotesi di Avogadro la densità relativa dell'ossigeno rispetto all'idrogeno rappresenta anche il rapporto tra le masse delle due molecole integranti:

$$\text{densità } O_m / \text{densità } H_n = \text{massa } O_m / \text{massa } H_n \approx 15 \quad (2')$$

Per Avogadro la massa della molecola d'acqua, avendo scelto come unità di massa la massa dell'idrogeno (H_n), ha il seguente valore:

$$\text{massa } H_n O_{m/2} = [2 \cdot \text{massa } H_n + \text{massa } O_m] / 2 = 17/2 = 8.5 \quad (2'')$$

La composizione percentuale dell'acqua sarà quindi:

$$\begin{aligned} H\% &= 1 \cdot 100 / 8.5 \approx 11.8 \\ O\% &= (15/2) \cdot 100 / 8.5 \approx 88.2 \end{aligned} \quad (2''')$$

Valori molto prossimi a quelli oggi stabiliti con notevole precisione.

(In **Appendice 1** si riportano altre note informative sull'ipotesi di Avogadro.)

La "legge degli atomi" di Cannizzaro

La formula dell'acqua viene scritta HO oppure H_2O per altri 58 anni, generando così molta confusione, come risulta dalle contraddittorie tabelle delle masse atomiche pubblicate. Cannizzaro, nel *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* pubblicato nel 1858 [5], ed ancora nel suo intervento al congresso internazionale di Karlsruhe (3-5 settembre 1860) introduce una chiara distinzione tra il concetto di molecola e quello di atomo. Secondo le stesse parole di Cannizzaro [6], il congresso di Karlsruhe era stato convocato con il preciso scopo di discutere i seguenti argomenti:

"Definizione delle nozioni chimiche importanti - come quelle che sono espresse dalle parole atomo, molecola, equivalente, atomico-basico. Esame della questione degli equivalenti e delle formule chimiche. Stabilimento d'una notazione o nomenclatura uniforme."

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

Come il primo congresso internazionale che si tenne a Parigi nel 1798 per discutere gli standard dei pesi e misure da adottare nei vari paesi europei, il convegno internazionale di Karlsruhe del 1860 intendeva stabilire un insieme di standard terminologici e scientifici relativi alla definizione dell’atomo e della molecola. Comunque, a differenza del congresso di Parigi, il congresso di Karlsruhe divenne per la natura dei temi trattati la vera sede della ricerca scientifica [7]. La disciplina chimica subì una svolta significativa, sollevando un dibattito sulla struttura della materia che si estese rapidamente in tutti i paesi europei.

Cannizzaro considera valida l’ipotesi di Avogadro, distingue chiaramente i concetti di molecola e atomo ed assume per l’idrogeno la formula diatomica H_2 , cioè fissa il valore $n=2$ nelle formule riportate nell’Eq.(2) :



La densità dell’acqua e dell’ossigeno relative all’idrogeno, circa uguali rispettivamente a 9 e 16, danno come massa molecolare dell’acqua e dell’ossigeno (nella scala massa $H = 1$ unità di massa atomica) il valore massa $H_2O_{m/2} = 18$ (cioè $2 \cdot 9$) e massa $O_m = 32$ (cioè $2 \cdot 16$). Da ciò si deduce che $m = 2$, da cui le formule corrette H_2O ed O_2 .

Appare quindi evidente come per tutte le sostanze di cui è misurabile la densità gassosa si possa facilmente calcolare il valore della massa molecolare nella scala massa $H = 1$ uma. Da questi valori, e dalla composizione delle sostanze ottenute dall’analisi chimica, Cannizzaro arrivò a stabilire attraverso la “legge degli atomi” valori corretti sia per le masse atomiche degli atomi costituenti le molecole sia per le formule molecolari.

Prima di tradurre in un linguaggio moderno il metodo di Cannizzaro per determinare le masse atomiche e le formule chimiche delle sostanze, riportiamo il brano del *Sunto* dove viene enunciata “la legge degli atomi” [Nuovo Cimento, Vol.7, 1858, pp.328-331 riportato anche nel Rif.5]:

“... le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.

... La legge sopra enunciata, da me detta legge degli atomi, contiene in sé quella delle proporzioni multiple e quella dei rapporti semplici tra i volumi; il che dimostro ampiamente nella mia lezione.”

Per illustrare la legge degli atomi prendiamo in esame diverse sostanze gassose o liquide facilmente vaporizzabili. Ci proponiamo di ottenere le masse atomiche degli atomi presenti nella molecola e la formula molecolare. I dati sperimentali di partenza, riportati in Tab.1, sono le densità delle sostanze relative all’idrogeno e la composizione qualitativa e quantitativa ottenute dall’analisi chimica.

Tab. 1. Sostanza analizzata (indice *j*-esimo), sua densità relativa rispetto all’idrogeno (d_j/d_{H_2}) e composizione atomica percentuale (per gli elementi indice *i*-esimo : $i = C, H, O, Cl, N, S$; $i \% \equiv p_{ij} \% \equiv p_{ij} \cdot 100$).

Sostanza <i>j</i>	d_j/d_m	C %	H %	O %	Cl %	N %	S %
idrogeno	1.00	-	100	-	-	-	-
metano	8.02	74.87	25.13	-	-	-	-
alcol metilico	15.9	37.48	12.58	49.93	-	-	-
alcol etilico	22.9	52.11	13.13	34.73	-	-	-
glicole etilico	30.8	38.70	9.74	51.55	-	-	-
etere etilico	36.8	64.82	13.60	21.59	-	-	-
ossigeno	15.9	-	-	100	-	-	-
acqua	9.01	-	11.19	88.81	-	-	-
acqua ossigenata	16.9	-	5.93	94.07	-	-	-
cloro	35.5	-	-	-	100	-	-
cloruro di idrogeno	18.2	-	2.76	-	97.24	-	-
diclorometano	42.5	14.14	2.37	-	83.49	-	-
cloroformio	59.7	10.06	0.84	-	89.09	-	-
tetracloruro di carbonio	76.9	7.81	-	-	92.19	-	-
solfo di idrogeno	17.0	-	5.91	-	-	-	94.09
ammoniaca	8.51	-	17.76	-	-	82.24	-

Secondo la nostra esperienza, l'argomento non è affatto semplice da spiegare e lo studente del 1° anno potrà capirlo pienamente solo se si applicherà con impegno. Si noti anche che la quasi totalità dei manuali di Chimica generale ignorano la legge degli atomi di Cannizzaro e quindi la correlazione di tale legge con le altre leggi della Chimica classica. In effetti, uno degli obiettivi della presente comunicazione è quello di dimostrare che la legge degli atomi di Cannizzaro è la legge fondamentale della Chimica classica. Proprio in virtù di questo, secondo noi, la legge degli atomi deve essere insegnata nel corso di Chimica generale del 1° anno dei corsi universitari, in special modo in quello rivolto ai chimici.

Al congresso di Karlsruhe Cannizzaro, oltre ad esporre le sue idee, rese disponibili ai congressisti l'estratto del Sunto di un corso di filosofia chimica, l'unica pubblicazione che in quel momento aveva una connessione diretta con i dibattiti che si erano aperti durante il convegno. Questa strategia risultò molto efficace poiché l'opuscolo - che in condizioni normali, sia per la lingua sia per la rivista dove era stato pubblicato, non avrebbe probabilmente attirato grande attenzione - suscitò un enorme interesse. Kekulé e Meyer affermarono di essere stati fortemente impressionati dalla ricchezza teorica dell'opera di Cannizzaro, trovando nell'opuscolo la dimostrazione delle ipotesi esposte al congresso [7].

Ora passiamo dal mondo macroscopico della sostanza (dati in Tab.1) al mondo microscopico delle molecole e degli atomi. Applichiamo la legge degli atomi, e come primo passo determiniamo le masse molecolari delle sostanze ($M_j = g$ /molecola) rispetto alla massa atomica dell'idrogeno presa come riferimento ($m_H = g$ /atomo di idrogeno). Secondo l'ipotesi di Avogadro, assumendo diatomica la molecola d'idrogeno (ipotesi di Cannizzaro), possiamo scrivere la densità relativa della sostanza j-esima rispetto all'idrogeno

$$d_j/d_{H_2} = M_j / 2 m_H = M_j / 2 \quad (4)$$

Riportiamo in Tab.2 le masse molecolari delle sostanze calcolate utilizzando l'Eq.(4) ($M_j / m_H \equiv M_j$ (uma)). Indicando con $m_i / m_H \equiv m_i$ le masse atomiche (uma) degli elementi i-esimi presenti nella molecola j-esima, le masse molecolari M_j si calcolano con la formula $M_j = \sum_i m_i v_{ij}$, dove i coefficienti v_{ij} rappresentano il numero di atomi i-esimi per molecola j-esima.

Tab. 2. Sostanza analizzata, densità relativa rispetto all'idrogeno e massa molecolare (molare) in uma (g/mol) calcolata utilizzando l'equazione $d_j/d_{H_2} = M_j / 2$.

Sostanza j	d_j/d_H	M_j
idrogeno	1.00	2.00
metano	8.02	16.0
alcol metilico	15.9	31.8
alcol etilico	22.9	45.8
glicole etilenico	30.8	61.6
etere etilico	36.8	73.6
ossigeno	15.9	31.8
acqua	9.01	18.0
acqua ossigenata	16.9	33.7
cloro	35.5	71.0
cloruro di idrogeno	18.2	36.4
diclorometano	42.5	85.0
clorofornio	59.7	119.4
tetracloruro di carbonio	76.9	153.8
solfuro di idrogeno	17.0	34.0
ammoniaca	8.51	17.0

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

La composizione percentuale dell'elemento nella sostanza ($p_{i/j} \% = p_{i/j} \cdot 100$), ottenuta con l'analisi chimica operando su quantità macroscopiche di materia, è uguale a quella della singola molecola; possiamo quindi scrivere la seguente equazione generale, che suggeriamo di definire come "l'equazione della legge degli atomi" di Cannizzaro

$$M_j \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j} \quad (5)$$

Utilizzando l'Eq.(4) possiamo scrivere

$$2 (dj/d_{H_2}) \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j} \quad (5')$$

Riportiamo in Tab. 3 per gli elementi $i = C, H, O, Cl, N$ e S , presenti nelle sostanze j -esime, i valori del prodotto $m_i \cdot v_{i/j}$ ottenuti con i dati della Tab.1.

Tab. 3. Sostanza analizzata e massa degli atomi presenti per molecola ottenuta con l'equazione della legge degli atomi: $M_j \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j}$. Dai valori minimi di $m_i \cdot v_{i/j}$ (corrispondenti a $v_{i/j} = 1$) si ottengono le masse atomiche in uma (o per mole di atomi in g/mol) (riportate in grassetto), il numero di atomi per molecola e le formule molecolari. Per l'idrogeno abbiamo $m_H \cdot v_{H/j} = v_{H/j}$ ($m_H \equiv 1$ uma $\equiv 1$ g/mol.)

Sostanza <i>j</i>	$m_C \cdot v_{Cj}$	v_{Hj}	$m_O \cdot v_{Oj}$	$m_{Cl} \cdot v_{Clj}$	$m_N \cdot v_{Nj}$	$m_S \cdot v_{Sj}$
idrogeno: H_2	-	2	-	-	-	-
metano: CH_4	12.0	4	-	-	-	-
alcol metilico: CH_3OH	12.0	4	16.0	-	-	-
alcol etilico: C_2H_5OH	24.0	6	16.0	-	-	-
glicole etilenico: $(CH_2)_2(OH)_2$	24.0	6	32.0	-	-	-
etere etilico: $(C_2H_5)_2O$	48.0	10	16.0	-	-	-
ossigeno: O_2	-	-	32.0	-	-	-
acqua: H_2O	-	2	16.0	-	-	-
acqua ossigenata: H_2O_2	-	2	32.0	-	-	-
cloro: Cl_2	-	-	-	71.0	-	-
cloruro di idrogeno: HCl	-	1	-	35.5	-	-
diclorometano: CH_2Cl_2	12.0	2	-	71.0	-	-
cloroformio: $CHCl_3$	12.0	1	-	107	-	-
tetracloruro di carbonio: CCl_4	12.0	-	-	142	-	-
solfo di idrogeno: H_2S	-	2	-	-	-	32.1
ammoniaca: NH_3	-	3	-	-	14.0	-

In accordo con la legge degli atomi, l'esame della Tab.3 permette di definire le masse atomiche di C, O e Cl, e quindi di ottenere la formula molecolare delle sostanze esaminate, tranne ammoniaca e solfo di idrogeno. **Le masse atomiche si ottengono dai valori minimi della quantità $m_i \cdot v_{i/j}$ assumendo per questi casi $v_{i/j} = 1$.** Esse risultano: $m_C = 12.0$ uma, $m_O = 16.0$ uma e $m_{Cl} = 35.5$ uma. Per l'idrogeno abbiamo fissato $m_H = 1$ uma ed il valore $m_H \cdot v_{H/j}$ fornisce direttamente il numero di atomi di idrogeno per molecola (v_{Hj}).

L'alcol etilico (C_2H_6O) ed il glicole etilenico ($C_2H_6O_2$) contengono 2 atomi di carbonio per molecola mentre l'etere etilico ($C_4H_{10}O$) ne contiene 4.

La molecola di ossigeno è diatomica, 2 atomi di ossigeno sono anche presenti nella molecola di acqua ossigenata (H_2O_2) e nel glicole etilenico.

La molecola del cloro è diatomica, 2 atomi di cloro sono anche presenti nel diclorometano (CH_2Cl_2), ce ne sono 3 nel cloroformio ($CHCl_3$) e 4 nel tetracloruro di carbonio (CCl_4).

Dall'esame della Tab.3 risulta anche evidente che per determinare le masse atomiche di zolfo e azoto e stabilire le formule delle molecole contenenti tali elementi, abbiamo bisogno di un numero maggiore di dati sperimentali. Ovviamente risulterà che $m_N = 14.0$ uma con un atomo di azoto per molecola di ammoniaca, e $m_S = 32.1$ uma con un atomo di zolfo per molecola di solfuro di idrogeno.

[Si noti che le quantità M_j e m_i sono espresse rispettivamente in g/molecola e g/atomo. I rapporti M_j/m_H e m_i/m_H sono in unità di masse atomiche ma rappresentano anche, rispettivamente, le masse molari in g/mol_{molecole} e le masse atomiche in g/mol_{atomi}. Infatti, $M_j/m_H = N_A \cdot M_j \equiv M_j$ (in g/mol_{molecole}), essendo $(1/m_H) =$ atomi di idrogeno per grammo di idrogeno $= N_A =$ costante di Avogadro in atomi(molecole)/mol, avendo definito la mole come la quantità di sostanza che contiene un numero di atomi o molecole pari al numero di atomi presenti in 1 g di idrogeno (nello stato atomico). (Vedi approfondimenti in **Appendice 1.**)

L'equazione della legge degli atomi di Cannizzaro è in diretta relazione con l'analisi elementare di una sostanza. Dalla composizione percentuale dell'elemento nella sostanza, $p_{i/j} \% \equiv p_{i/j} \cdot 100$, possiamo scrivere $\mathcal{M}_j \cdot p_{i/j} = m_i$, essendo \mathcal{M}_j la massa di sostanza j-esima, $p_{i/j}$ i grammi di elemento i-esimo per grammo di sostanza, ed m_i i grammi di elemento i-esimo contenuti nella massa \mathcal{M}_j di sostanza. Considerando che $\mathcal{M}_j = N_j \cdot M_j$ e $m_i = N_j \cdot v_{i/j} \cdot m_i$, con $N_j =$ numero di molecole della sostanza j-esima, possiamo scrivere

$N_j \cdot M_j \cdot p_{i/j} = N_j \cdot m_i \cdot v_{i/j}$, cioè l'equazione della legge degli atomi di Cannizzaro, Eq.(5).]

La molecola di idrogeno diatomica (la mezza molecola di idrogeno come unità di massa atomica)

Un aspetto centrale della legge degli atomi che merita di essere approfondito riguarda l'assunzione di Cannizzaro relativa alla natura diatomica della molecola di idrogeno. Alcuni ritengono tale assunzione un colpo di genio [8], altri la conclusione logica delle esperienze condotte da Gay-Lussac sulla combinazione tra sostanze gassose [9].

Scrivere la formula H_2 per l'idrogeno molecolare è un punto focale della legge degli atomi di Cannizzaro. Abbiamo dimostrato che questo non è una conseguenza diretta dell'applicazione della legge dei volumi di Gay-Lussac e dell'ipotesi di Avogadro a reazioni chimiche quali la formazione di acqua da idrogeno e ossigeno o la formazione di cloruro di idrogeno da idrogeno e cloro.

Possiamo supporre che Cannizzaro abbia applicato la legge degli atomi e la regola di semplicità ai suoi dati riguardanti le sostanze contenenti idrogeno. Prendiamo i dati in questione dalla Tab.3 e li riportiamo nella Tab.4.

Tab. 4. Sostanza analizzata contenente idrogeno e numero di atomi di idrogeno nella molecola j-esima calcolati assumendo che

$$v_{H/HCl} / v_{H/Hn} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/Hn} = 0.5 \text{ comporti } v_{H/HCl} = v_{H/CHCl_3} = 1, \text{ cioè } v_{H/Hn} = 2 \text{ (vedi Eq. 6, 7, 8).}$$

Sostanza j	$v_{H_j} / v_{H/Hn}$	v_{H_j}
idrogeno: H_2	1	2
metano: CH_4	2	4
alcol metilico: CH_3OH	2	4
alcol etilico: C_2H_5OH	3	6
glicole etilenico: $(CH_2)_2(OH)_2$	3	6
etere etilico: $(C_2H_5)_2O$	5	10
acqua: H_2O	1	2
acqua ossigenata: H_2O_2	1	2
cloruro di idrogeno: HCl	0.5	1
diclorometano: CH_2Cl_2	1	2
clorofornio: $CHCl_3$	0.5	1
solfuro di idrogeno: H_2S	1	2
ammoniaca: NH_3	1.5	3

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

Nel caso relativo all’analisi dell’idrogeno nella sostanza j-esima le Eq. (4) e (5) diventano rispettivamente le Eq. (6) e (7), dove con H_n abbiamo indicato la molecola di idrogeno, essendo n il numero di atomi di idrogeno per molecola ($v_{H/Hn} \equiv n$):

$$dj/d_{Hn} = M_j / (v_{H/Hn} \cdot m_H) = M_j / v_{H/Hn} \quad (6)$$

$$M_j \cdot p_{Hj} = v_{Hj} \quad (7)$$

Combinando le Eq.(6) e (7) possiamo scrivere

$$(dj/d_{Hn}) \cdot p_{Hj} = (v_{Hj} / v_{H/Hn}) \equiv v_{Hn/j} \quad (8)$$

Il rapporto ($v_{Hj} / v_{H/Hn}$) $\equiv v_{Hn/j}$ rappresenta il numero di volte che un’intera molecola di idrogeno è contenuta nella molecola j-esima.

Per Cannizzaro il numero più piccolo della quantità ottenuta sperimentalmente $(dj/d_{Hn}) \cdot p_{Hj} = v_{Hj}/v_{H/Hn} = 0.5$, relativo nel nostro esempio alle sostanze j = cloruro di idrogeno e j = cloroformio (Tab.4), corrisponde alla molecola contenente un atomo di idrogeno, cioè $v_{Hj} = 1$. Da questo deriva direttamente che $v_{H/Hn} = n = 2$.

Ora risulta evidente che si ottiene lo stesso rapporto $v_{H/HCl} / v_{H/Hn} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/Hn} = 0.5$ anche se moltiplichiamo numeratore e denominatore per 2, per 3, per 4, ecc., cioè consideriamo molecole di idrogeno contenenti 4, 6, 8, ecc. atomi di idrogeno, e molecole di cloruro di idrogeno e cloroformio contenenti 2, 3, 4, ecc. atomi di idrogeno.

In effetti, la legge dei volumi di Gay-Lussac applicata alla sintesi di cloruro di idrogeno da idrogeno e cloro molecolari (1 volume di idrogeno + 1 volume di cloro = 2 volumi di cloruro di idrogeno)



elimina la possibilità di avere un numero dispari di atomi di cloro per molecola. È quindi ragionevole assumere che Cannizzaro si sia convinto della natura diatomica della molecola di idrogeno applicando alle sostanze contenenti idrogeno la legge degli atomi e la regola di semplicità. Quindi $v_{H/Hn} = 2$, invece di $v_{H/Hn} = 4, 8, 12, \dots$, ugualmente accettabili dal punto di vista matematico. (Se per assurdo fosse $v_{H/Hn} = 4$ le masse atomiche risulterebbero la metà del valore riportato poiché l’unità di massa atomica sarebbe $2 m_H$.)

Notiamo, infine, che nel caso di sostanze solide e di liquidi alto bollenti, non facilmente vaporizzabili, Cannizzaro utilizza la “legge dei calorigi specifici dei corpi semplici e dei composti” per confermare le masse atomiche di elementi pesanti ottenuti utilizzando la legge degli atomi, o stimare nuovi valori [Nuovo Cimento, Vol.7, 1858, pp.338-349, riportato anche nel Rif.5]. La “capacità calorifica per atomo” allo stato solido (circa $6 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{atomo}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, nella scala $m_H = 1 \text{ g mol}^{-1}$) non cambia in prima approssimazione passando dall’elemento ai suoi composti. Indicando con c_j il “calorico specifico” dell’unità di massa della sostanza, possiamo scrivere la legge di Dulong e Petit con la seguente equazione:

$$c \cdot M_j / (\sum_i v_{ij}) \approx 6 \quad (10)$$

con $M_j = \sum_i m_i v_{ij}$ = massa molecolare della sostanza. Combinando la legge di Dulong e Petit con misure chimiche di massa equivalente (massa dell’elemento che si combina con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno) è possibile ottenere masse atomiche abbastanza precise, essendo queste uguali o multiple della massa equivalente.

Vale la pena ricordare che nel *Sunto* la legge di Dulong e Petit pubblicata nel 1819 non viene espressamente menzionata. Come commentato da Cerruti [5] si tratta di un’assenza singolare se si tiene conto sia del ruolo che lo studio dei calorigi specifici dei solidi svolge nell’argomentazione di Cannizzaro sia dell’uso magistrale che egli fa dell’approccio storico-critico.

Le leggi delle proporzioni definite (Proust), delle proporzioni multiple (Dalton) e delle proporzioni equivalenti (Richter) alla luce della legge degli atomi di Cannizzaro.

Per una sostanza pura la legge degli atomi di Cannizzaro è il legame tra mondo macroscopico e mondo microscopico. Dalton con la regola di semplicità e con i valori p_{ij} %, prendendo come riferimento la quantità di elemento che reagisce con “1 g di idrogeno e 6 g di ossigeno”, riporta la prima scala delle masse atomiche (per Dalton l’idrogeno ha formula

H e la sua massa è presa come riferimento uguale a 1 una) e le prime *formule empiriche* delle sostanze, inevitabilmente non corrette nella maggior parte dei casi. Ciò appare subito evidente se consideriamo la legge degli atomi di Cannizzaro, Eq.(5). Se due elementi, ad esempio rame e cloro, possono formare due composti, che oggi sappiamo essere CuCl e CuCl₂, il rapporto tra la percentuale dei due elementi fornirà la quantità di grammi di rame per grammo di cloro nel composto considerato

$$(p_{Cu/j}) / (p_{Cl/j}) = (m_{Cu} \cdot v_{Cu/j}) / (m_{Cl} \cdot v_{Cl/j}) = (m_{Cu} / m_{Cl}) \cdot v_{Cu/Cl(j)} \quad (11)$$

Notiamo che l' Eq.(11), valida in generale per tutte le sostanze, rappresenta la legge delle proporzioni definite di Proust: "In ogni composto gli elementi costituenti sono combinati sempre nelle stesse proporzioni in massa, indipendentemente dall'origine o dalla procedura di preparazione". Infatti, nei casi in questione, i rapporti $(p_{Cu/j}) / (p_{Cl/j})$ valgono $0.642/0.358 = 1.79$ per $j = \text{CuCl}$ e $0.473/0.527 = 0.898$ per $j = \text{CuCl}_2$, e dipendono solo dalla natura chimica del composto attraverso il rapporto atomico $v_{Cu/Cl(j)}$ (1 per $j = \text{CuCl}$ e 0,5 per $j = \text{CuCl}_2$), essendo costante il rapporto tra le masse atomiche.

Non conoscendo il rapporto atomico $v_{Cu/Cl(j)}$ saremo indotti ad assegnare le formule Cu₂Cl e CuCl.

Se consideriamo le quantità inverse

$$(p_{Cl/j}) / (p_{Cu/j}) = (m_{Cl} \cdot v_{Cl/j}) / (m_{Cu} \cdot v_{Cu/j}) = (m_{Cl} / m_{Cu}) \cdot v_{Cl/Cu(j)} \quad (12)$$

otteniamo i grammi di cloro per grammo di rame, che valgono 0.558 per $j = \text{CuCl}$ e 1.11 per $j = \text{CuCl}_2$. Questa volta, non conoscendo $v_{Cl/Cu(j)}$, saremo indotti ad assegnare le formule (corrette) CuCl e CuCl₂. *Comunque per Dalton le due formule erano ugualmente possibili.* Appare evidente che la soluzione è univoca solo se si conosce il rapporto tra le masse atomiche degli elementi presenti nella sostanza. In alcuni casi l'applicazione delle prescrizioni n. 5 e n. 6 della regola di semplicità (vedi sopra) guidano verso le formule corrette. Ad esempio il carbonio forma due ossidi, ossido di carbonio ed anidride carbonica (acido carbonico), l'analisi dà le due possibilità: C₂O e CO oppure CO e CO₂. La maggiore densità dell'anidride carbonica (CO₂) rispetto ai due gas da cui si potrebbe ottenere per combustione, CO e O₂ (O per Dalton), suggerisce quindi la formula CO₂ (CO + O → CO₂). Lo stesso ragionamento viene applicato da Dalton per determinare la formula degli ossidi di azoto allora conosciuti (NO, N₂O e NO₂) [2].

Nel caso dell'acqua (H + O → HO) la regola di semplicità non porta comunque nella direzione giusta. Dalla composizione percentuale possiamo calcolare la massa atomica dell'ossigeno rispetto all'idrogeno ($j = \text{acqua}$)

$$(p_{O/j}) / (p_{H/j}) = (m_{O} \cdot v_{O/j}) / (m_{H} \cdot v_{H/j}) = (m_{O} / m_{H}) \cdot v_{O/H(j=\text{acqua})} \quad (13)$$

in quanto l'acqua, secondo la regola di semplicità, è assunto composto binario, cioè $v_{O/j}/v_{H/j} = v_{O/H(j=\text{acqua})} = 1$. Come riportato sopra, Dalton ottiene il valore $m_{O}/m_{H} \approx 85/15 \approx 6$ per la massa atomica relativa dell'ossigeno. (Dalton fu uno scarso chimico sperimentale, la massa atomica dell'ossigeno fu inizialmente fissata a 6, poi lo stesso Dalton nel 1808 aumentò il valore a 7: Davy misurò 7.5 e Proust con misure sempre più precise portò il valore a 8.)

La densità dell'acqua allo stato di vapore risulta inferiore alla densità dell'ossigeno (nelle stesse condizioni di pressione e temperatura) e questo rende le prescrizioni n. 5 e n. 6 della regola di semplicità di dubbio valore. Risulta che Dalton in effetti si allontana dalla regola di semplicità ogni volta che informazioni chimiche dirette e convincenti possono essere usate per determinare la formula più semplice di un composto. Così le formule di acetilene, etilene e metano vengono suggerite tenendo presenti evidenze chimiche senza considerare le misure di densità che avrebbero suggerito un diverso risultato [2]. In Tab.5 riportiamo alcune masse atomiche e formule chimiche proposte da Dalton in accordo con la regola di semplicità ed altre informazioni chimiche.

Oggi applichiamo un procedimento univoco per determinare la *formula minima* poiché conosciamo la massa di tutti gli elementi. Dalla formula minima otteniamo la *formula molecolare* dopo aver determinato la massa molecolare (ad esempio mediante spettrometria di massa o misure di pressione osmotica) in quanto questa può risultare uguale oppure un multiplo della massa molecolare della formula minima. Informazioni chimiche, indagini spettroscopiche e calcoli quantomeccanici permettono di determinare, anche nei casi più complessi, la *formula di struttura* e la *formula stereochimica*, cioè come sono legati tra loro gli atomi e come la molecola appare nello spazio tridimensionale.

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

Tab.5. Formule chimiche e masse atomiche proposte da Dalton sulla base della regola di semplicità ed altre informazioni chimiche. ($m_H \equiv 1$ uma; $m_O = 8$ uma dall'analisi dell'acqua con $v_{O/H(\text{acqua})} = 1$)

Le masse atomiche proposte da Dalton si ottengono dall'equazione

$$(p_{A/j}) / (p_{B/j}) = (m_A \cdot v_{A/j}) / (m_B \cdot v_{B/j}) = (m_A / m_B) \cdot v_{A/B(j)}$$

($B = H$ oppure O) derivata dall'equazione degli atomi di Cannizzaro.

In grassetto i risultati contrari alla regola di semplicità, ottenuti da Dalton con valori $v_{A/B(j)}$ determinati da altre informazioni chimiche.

Sostanza <i>j</i> (formula per Dalton)	$p_{C/j}\%$	$p_{H/j}\%$	$p_{N/j}\%$	$p_{O/j}\%$	$v_{A/B(j)}$	m_C	m_N
acqua (HO)	-	11.2	-	88.8	$v_{H/O(H_2O)} = 1$	-	-
metano (CH₄)	74.9	25.1	-	-	$v_{H/C(CH_4)} = 4$	12	-
etilene (CH₂)	85.6	14.4	-	-	$v_{H/C(C_2H_4)} = 2$	12	-
acetilene (CH)	92.3	7.7	-	-	$v_{H/C(C_2H_2)} = 1$	12	-
ossido di carbonio (CO)	42.9	-	-	57.1	$v_{O/C(CO)} = 1$	6	-
anidride carbonica (CO ₂)	27.3	-	-	72.7	$v_{O/C(CO_2)} = 2$	6	-
ossido d'azoto (NO)	-	-	46.7	53.3	$v_{O/N(NO)} = 1$	-	7
diossido d'azoto (NO ₂)	-	-	30.5	69.5	$v_{O/N(NO_2)} = 2$	-	7
ossido di diazoto (N ₂ O)	-	-	63.7	36.3	$v_{N/O(N_2O)} = 2$	-	7
ammoniaca (NH)	-	17.8	82.2	-	$v_{N/H(NH_3)} = 1$	-	4.6

Riportiamo il ragionamento da seguire per determinare la formula minima di una sostanza partendo dalla composizione elementare. Utilizzando come esempio l'acqua, calcoliamo con la legge degli atomi di Cannizzaro le moli di idrogeno e le moli di ossigeno contenute in 100 g d'acqua.

Tali quantità sono:

$$\begin{aligned} p_{H/j} \% / m_H &= (100/M_j) \cdot v_{H/j} = n_j \cdot v_{H/j} = \text{moli H} \\ p_{O/j} \% / m_O &= (100/M_j) \cdot v_{O/j} = n_j \cdot v_{O/j} = \text{moli O} \end{aligned} \quad (14)$$

Ora facciamo il rapporto tra queste quantità, avendo cura di dividere per la quantità più piccola (si fissa così uguale a 1 il numero di atomi di questa specie nella formula):

$$(p_{H/j} \% / m_H) / (p_{O/j} \% / m_O) = v_{H/j} / v_{O/j} = v_{H/O(j=\text{acqua})} \quad (15)$$

Dai dati analitici e dalle masse atomiche otteniamo $v_{H/O(j=\text{acqua})} = 2$, formula minima (= formula molecolare) = H₂O.

La legge degli atomi di Cannizzaro contiene la legge delle proporzioni multiple di Dalton: "Se due elementi formano più di un composto le differenti masse dell'uno che si combinano con la stessa massa dell'altro stanno tra di loro come numeri interi piccoli".

Applichiamo la legge degli atomi (Eq.5) ai due composti $j = N_2O$ e $k = NO$.

Per N₂O abbiamo:

$$\begin{aligned} M_j \cdot p_{N/j} &= m_N \cdot v_{N/j} \\ M_j \cdot p_{O/j} &= m_O \cdot v_{O/j} \end{aligned} \quad (16)$$

Per NO abbiamo:

$$\begin{aligned} M_k \cdot p_{N/k} &= m_N \cdot v_{N/k} \\ M_k \cdot p_{O/k} &= m_O \cdot v_{O/k} \end{aligned} \quad (17)$$

Consideriamo i rispettivi rapporti tra le due equazioni:

$$\begin{aligned} p_{N/j} / p_{O/j} &= (m_N / m_O) \cdot (v_{N/j} / v_{O/j}) \\ p_{N/k} / p_{O/k} &= (m_N / m_O) \cdot (v_{N/k} / v_{O/k}) \end{aligned} \quad (18)$$

Questi rapporti rappresentano i grammi d'azoto per grammo di ossigeno nei composti $j = \text{N}_2\text{O}$ e $k = \text{NO}$. Facendo il rapporto tra queste quantità otteniamo l'espressione analitica della legge delle proporzioni multiple:

$$(p_{\text{N}j} / p_{\text{O}j}) / (p_{\text{N}k} / p_{\text{O}k}) = (v_{\text{N}j} / v_{\text{O}j}) / (v_{\text{N}k} / v_{\text{O}k}) = (v_{\text{N/O}(j)}) / (v_{\text{N/O}(k)}) = 2/1 \quad (19)$$

La verifica sperimentale della legge delle proporzioni multiple contribuì in modo determinante nel fare accettare la teoria atomica di Dalton.

La legge degli atomi di Cannizzaro contiene anche la legge delle proporzioni equivalenti (Richter) che definisce le masse equivalenti (masse di combinazione): " Due elementi reagiscono con una massa definita di un terzo elemento (ad es. idrogeno oppure ossigeno) secondo un determinato rapporto tra le loro masse, dette masse equivalenti. Se questi elementi reagiscono anche tra di loro lo faranno secondo rapporti di massa che stanno al rapporto tra le loro masse equivalenti secondo rapporti di numeri interi".

Da questa legge seguirà il concetto di valenza (capacità di combinazione per Cannizzaro) e risulterà che la relazione tra massa atomica e massa equivalente è la seguente

$$(\text{massa equivalente}) = (\text{massa atomica}) / \text{valenza}$$

La massa di combinazione dipende dalla reazione chimica considerata, come risulta evidente dai dati riportati in Tab.6.

Tab.6. Masse equivalenti (masse atomiche di combinazione) ottenute direttamente dai dati analitici di reattività chimica (grammi di elemento che reagiscono con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno). Se l'elemento in questione non forma composti con idrogeno e ossigeno la sua massa equivalente sarà data dai grammi dell'elemento che reagiscono con una massa equivalente di un terzo elemento (che forma composti con idrogeno o ossigeno).

Appare evidente che le masse equivalenti dipendono dalla reazione chimica considerata.

H	1
O	8 (H ₂ O)
Al	9 (AlCl ₃ , Al ₂ O ₃)
As	25 (AsH ₃ , As ₂ O ₃ , AsBr ₃)
Br	80 (HBr, CBr ₄ , CBr ₂)
C	3 (CH ₄ , CO, CCl ₄ , CBr ₄); 4 (C ₂ H ₂); 6 (CO, C ₂ H ₄); 12 (C ₂ H ₆)
Ca	20 (CaO, CaS, CaH ₂ , Ca ₃ As ₂)
Cl	35.5 (HCl, CCl ₄)
N	4.66 (NH ₃); 3.5 (NO ₂); 7 (NO); 14 (N ₂ O)
S	16 (H ₂ S, CS ₂); 8 (SO ₂); 5.33 (SO ₃)

Prima di dimostrare la legge riportiamo alcuni esempi:

1 g di idrogeno reagisce con 4.66 g di azoto per dare 5.66 g di ammoniaca

1 g di idrogeno reagisce con 8 g di ossigeno per dare 9 g di acqua

8 g di ossigeno reagiscono con 14 g di azoto per dare 22 g di N₂O

8 g di ossigeno reagiscono con 7 g di azoto per dare 15 g di NO

8 g di ossigeno reagiscono con 4.66 g di azoto per dare 12.66 g di N₂O₃

8 g di ossigeno reagiscono con 3.50 g di azoto per dare 11.50 g di NO₂

8 g di ossigeno reagiscono con 2.80 g di azoto per dare 10.80 g di N₂O₅

Per definizione, il rapporto tra le masse equivalenti di azoto ed ossigeno vale $4.66/8 = 0.583$. Dai dati precedenti risulta che i rapporti di combinazione tra azoto ed ossigeno rispetto al valore 0.583 stanno tra loro secondo rapporti di numeri interi :

$$1.75 / 0.583 = 3 / 1 \text{ per } \text{N}_2\text{O}$$

$$0.875 / 0.583 = 3 / 2 \text{ per } \text{NO}$$

$$0.583 / 0.583 = 1 / 1 \text{ per } \text{N}_2\text{O}_3$$

$$0.437 / 0.583 = 3 / 4 \text{ per } \text{NO}_2$$

$$0.350 / 0.583 = 3 / 5 \text{ per } \text{N}_2\text{O}_5$$

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

Riportiamo la dimostrazione analitica della legge delle proporzioni equivalenti applicando la legge degli atomi di Cannizzaro alle molecole NH_3 , H_2O e NO_2 .

Per NH_3

$$\begin{aligned}M_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{N}/\text{NH}_3} &= m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{NH}_3} & (20) \\M_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}/\text{NH}_3} &= v_{\text{H}/\text{NH}_3}\end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due equazioni

$$\begin{aligned}(p_{\text{N}/\text{NH}_3}) / (p_{\text{H}/\text{NH}_3}) &= m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{H}}(\text{NH}_3) = m_{\text{N}} \cdot (1 / v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3)) & (21) \\(p_{\text{N}/\text{NH}_3}) / (p_{\text{H}/\text{NH}_3}) &= 4.66 \text{ massa equivalente dell'azoto} \\v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3) &= \text{valenza dell'azoto in } \text{NH}_3 = \text{atomi di idrogeno per ogni atomo d'azoto}\end{aligned}$$

Per H_2O

$$\begin{aligned}M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} &= m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} & (22) \\M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} &= v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}\end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due equazioni

$$\begin{aligned}(p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / (p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) &= m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{H}}(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{O}} \cdot (1 / v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O})) & (23) \\(p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / (p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) &= 8 \text{ massa equivalente dell'ossigeno} \\v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) &= \text{valenza dell'ossigeno in } \text{H}_2\text{O} = \text{atomi di idrogeno per ogni atomo d'ossigeno}\end{aligned}$$

Per NO_2

$$\begin{aligned}M_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{N}/\text{NO}_2} &= m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{NO}_2} & (24) \\M_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{O}/\text{NO}_2} &= m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{NO}_2}\end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due equazioni

$$\begin{aligned}(p_{\text{N}/\text{NO}_2}) / (p_{\text{O}/\text{NO}_2}) &= (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot v_{\text{N}/\text{O}}(\text{NO}_2) = (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot (1 / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2)) & (25) \\(p_{\text{N}/\text{NO}_2}) / (p_{\text{O}/\text{NO}_2}) &= 0.437 \text{ rapporto di combinazione tra azoto ed ossigeno in } \text{NO}_2 \\0.437 &= (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot (1 / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2))\end{aligned}$$

Il rapporto tra masse equivalenti di azoto ed ossigeno dà

$$(4.66/8) = 0.583 = (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot (v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) / v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3)) \quad (26)$$

Sostituendo in questa equazione $(m_{\text{N}} / m_{\text{O}})$ con il valore $0.437 / (1 / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2))$ ottenuto dalle legge degli atomi applicata a NO_2 otteniamo $(0.437/0.583) = (v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3) / v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O})) / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2) = 3/4$ come richiesto dalla legge delle proporzioni equivalenti.

Conclusioni

Nel presente contributo abbiamo mostrato che, contrariamente a quanto riportato nei manuali di Chimica generale, le molecole idrogeno e acqua si dovrebbero scrivere H_n e $\text{H}_n\text{O}_{m/2}$ secondo Avogadro e H_2 e H_2O secondo Cannizzaro.

Le leggi delle proporzioni definite (Proust), delle proporzioni multiple (Dalton), delle proporzioni equivalenti (Richter) ed altre importanti relazioni stechiometriche, derivano dalla fondamentale equazione della legge degli atomi di Cannizzaro.

Per sperimentare l'efficacia di tali argomenti nel favorire una completa e profonda comprensione delle leggi della Chimica classica il presente contributo sarà reso disponibile come materiale complementare al manuale di riferimento utilizzato dagli studenti di Chimica generale ed inorganica del corso di laurea in Chimica della nostra università. Conoscere come si sono evoluti i concetti basilari della chimica ne rafforza l'immagine e contribuisce allo sviluppo di una più diffusa cultura scientifica nella nostra società.

Ringraziamenti

Si ringrazia Mauro Satta per una lettura critica del manoscritto.

Riferimenti bibliografici

1. M. Franceschin, CnS-La Chimica nella Scuola, 2007, **4-5**, 157. (Da Democrito a Dalton: un percorso di 2000 anni per definire il concetto di atomo.)
2. J. A. Bernatowicz, J. of Chem. Educ., 1970, **47**, 577. (Dalton's Rule of Simplicity.)
3. M. Ciardi, *L'atomo fantasma*, Leo S. Olschki, Firenze 1995.
4. M. Ciardi M., *A. Avogadro, Saggi e memorie sulla teoria atomica (1811- 1838)*, Giunti, Firenze 1995.
5. Cerruti L. (A cura di), *S. Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica (Nuovo Cimento Vol.7, pp.321-366, 1858)*, Commento e nota storica. Sallerio editore, Palermo 1991.
6. Associazione italiana di chimica generale ed applicata, (A cura dell'). *S. Cannizzaro, Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*. Tipografia Leonardo da Vinci, Roma 1926.
<http://www.minerva.unito.it/Storia/Cannizzaro/CannizzaroIndice.htm>, (ultimo accesso dicembre 2009)
7. M. Beretta, *Storia materiale della scienza*, Bruno Mondadori, Milano 2002, pp.265-268 (I Congressi).
8. R. Zingales, CnS-La Chimica nella Scuola, 2007, **4-5**, 173. (Riguardo al metodo di Cannizzaro.)
9. P. Giannoccaro, CnS-La Chimica nella Scuola, 2008, **1**, 51. (A proposito della lettera di Zingales riguardo al metodo di Cannizzaro.)

Appendice 1 : Note sull'ipotesi di Avogadro

Secondo l'ipotesi di Avogadro la densità numerica di un gas non dipende dalla natura del gas ma solo dalla pressione e dalla temperatura

$$d = N / V$$

La densità del gas dipende invece dalla sua natura attraverso la massa molecolare (M_j in g/molecola)

$$d_j = N \cdot M_j / V$$

Considerando la densità del gas relativa all'idrogeno

$$d_j/d_{H_2} = M_j / (v_{H/H_2} \cdot m_H)$$

($v_{H/H_2} = 2$ secondo l'ipotesi di Cannizzaro)

Le masse molecolari delle sostanze ottengono ponendo $M_j / m_H \equiv M_j$ (in uma)

$$M_j = v_{H/H_2} \cdot (d_j/d_{H_2})$$

È evidente che $M_j / m_H \equiv M_j$ rappresenta sia la massa molecolare relativa alla massa di un atomo di idrogeno ($m_H = 1$ uma), sia la massa molare in g/mol. Infatti, se definiamo la mole come la quantità di sostanza che contiene un numero di molecole pari a quanti atomi sono contenuti in 1 g di idrogeno atomico possiamo scrivere

$$1/m_H = N_A = \text{numero di Avogadro} = \text{atomi (molecole)/mol}$$

cioè $M_j / m_H = M_j \cdot N_A \equiv M_j$ (in g/mol).

Le moli, n_j , contenute in \mathcal{M}_j grammi di sostanza si calcolano con la formula

$$n_j = \mathcal{M}_j / M_j$$

Si noti che oggi, secondo le norme del Sistema Internazionale di unità di Misura (SI), per definire la mole (costante di Avogadro) il riferimento non è 1 g di idrogeno atomico ma 12 g esatti dell'isotopo del carbonio ^{12}C : ($12/m_{12}\text{C}$) = N_A = atomi dell'isotopo ^{12}C contenuti in 12 g esatti di carbonio ^{12}C . Tale scelta cambia molto poco i valori basati su $1/m_H = N_A$ poiché in questa scala $m_C \approx 12$ g/mol. Si passa dalle vecchie scale (basate su H e ^{16}O) alla nuova usando le seguenti formule:

$$M_j [\text{scala } (1/12)m_{12}\text{C}] = M_j (\text{scala } m_H) \cdot (m_H / (1/12)m_{12}\text{C}) = M_j (\text{scala } m_H) \cdot 1.00794(7);$$

$$M_j [\text{scala } (1/12)m_{12}\text{C}] = M_j (\text{scala } (1/16)m_{16}\text{O}) \cdot [(1/16)m_{16}\text{O} / (1/12)m_{12}\text{C}] = \\ = M_j (\text{scala } (1/16)m_{16}\text{O}) \cdot (15.99491463(5)/16).$$

Appendice 2 : Alcune considerazioni sul concetto di massa equivalente

La massa equivalente (massa di combinazione) di una specie chimica è la massa che può reagire, in determinate condizioni, con una delle seguenti quantità di sostanza: una mole di ioni H^+ ; una mole di ioni OH^- ; una mole di ione monovalente; una mole di atomi di H o 0.5 moli di atomi di O (una mole di elettroni).

Una determinata massa della sostanza contiene lo stesso numero di equivalenti della sostanza e delle specie chimiche componenti la sostanza stessa. Questo comporta che nella formazione di un composto un ugual numero di equivalenti partecipa alla reazione. Dimostriamo queste affermazioni considerando la molecola H_2O .

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

La massa molecolare è data da

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

Se dividiamo entrambi i membri per $m_{\text{H}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$ otteniamo

$$(M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) = m_{\text{O}} \cdot (v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) + 1 = (m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}) + 1$$

L'acqua sintetizzata secondo la reazione $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, ha una massa equivalente

(grammi di acqua prodotta per grammo di idrogeno che reagisce con l'ossigeno) data da

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

Questa è la somma della massa equivalente dell'ossigeno

$$g_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})} = m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$$

e della massa equivalente dell'idrogeno

$$g_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})} = 1$$

Si noti la seguente proprietà dei coefficienti stechiometrici $v_{i/j}$

$$v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})} = 1 / v_{\text{O}/\text{H}(\text{H}_2\text{O})}$$

$v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$ rappresenta il rapporto tra atomi di idrogeno ed atomi di ossigeno nella molecola acqua.

Dimostriamo ora che una certa massa d'acqua contiene lo stesso numero di equivalenti di acqua, idrogeno ed ossigeno.

Gli equivalenti di ossigeno in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi d'acqua sono

$$= (\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / (m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}) = [(\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / m_{\text{O}}] \cdot (v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

con $n_{\text{H}_2\text{O}}$ = moli d'acqua in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi e $v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = 2$.

Gli equivalenti di idrogeno (moli di idrogeno) in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi d'acqua sono $= (\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$

cioè lo stesso numero di equivalenti di ossigeno.

Per la legge degli atomi la massa equivalente dell'acqua si può scrivere

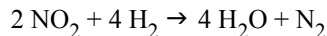
$$G_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = 1 / p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

quindi gli equivalenti di acqua in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi sono

$$(\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

cioè lo stesso numero di equivalenti di ossigeno e di idrogeno.

Consideriamo la riduzione del diossido d'azoto con idrogeno



Ci proponiamo di definire i rapporti tra le masse equivalenti di N ed O coinvolte nella riduzione di NO_2 . Inoltre vogliamo dimostrare che gli equivalenti di azoto molecolare prodotti sono uguali al numero di equivalenti di NO_2 (e questi uguali a quelli di azoto e di ossigeno in NO_2).

Definita la reazione sono date le seguenti quantità

G_{NO_2} = grammi di NO_2 che reagiscono con 1 g di idrogeno = massa equivalente NO_2

p_{O/NO_2} = grammi di O per grammo di NO_2

p_{N/NO_2} = grammi di N per grammo di NO_2

$v_{\text{H}/\text{N}(\text{NO}_2)} = 4$ = atomi di idrogeno per atomo di azoto per la molecola NO_2 nella reazione considerata.

$v_{\text{H}/\text{O}(\text{NO}_2)} = 2$ = atomi di idrogeno per atomo di ossigeno per la molecola NO_2 nella reazione considerata.

Possiamo scrivere le seguenti equazioni

$G_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{O}/\text{NO}_2} = g_{\text{O}(\text{NO}_2)}$ = massa equivalente di O in NO_2

$G_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{N}/\text{NO}_2} = g_{\text{N}(\text{NO}_2)}$ = massa equivalente di N in NO_2

Dividendo membro a membro otteniamo

$$p_{\text{O}/\text{NO}_2} / p_{\text{N}/\text{NO}_2} = g_{\text{O}(\text{NO}_2)} / g_{\text{N}(\text{NO}_2)}$$

Dalla legge degli atomi si ottiene

$$p_{\text{O}/\text{NO}_2} / p_{\text{N}/\text{NO}_2} = m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{NO}_2} / (m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{NO}_2})$$

Quindi

$$g_{\text{O}(\text{NO}_2)} / g_{\text{N}(\text{NO}_2)} = (m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{NO}_2)}) / (m_{\text{N}} / v_{\text{H}/\text{N}(\text{NO}_2)}) = \text{rapporto tra le masse equivalenti di O ed N in } \text{NO}_2$$

Per i coefficienti stechiometrici $v_{i,j}$ nel caso della reazione chimica considerata valgono le seguenti proprietà

$$v_{H/NO_2} = v_{H/N(NO_2)} \cdot v_{N/NO_2}$$

$$v_{H/NO_2} = v_{H/O(NO_2)} \cdot v_{O/NO_2}$$

$$(v_{H/N(NO_2)} / v_{H/O(NO_2)}) = (\text{valenza N in NO}_2) / (\text{valenza O in NO}_2) = v_{O/NO_2} / v_{N/NO_2} = v_{O/N(NO_2)}$$

Consideriamo \mathcal{M}_{NO_2} grammi di NO_2 e dimostriamo che essi contengono lo stesso numero di equivalenti di NO_2 , N ed O:

$$\text{equivalenti N} = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / (m_N / v_{H/N(NO_2)}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot v_{H/N(NO_2)} / m_N$$

$$\text{equivalenti O} = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{O/NO_2} / (m_O / v_{H/O(NO_2)}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot (m_O \cdot v_{O/NO_2} / m_N \cdot v_{N/NO_2}) / (m_O / v_{H/O(NO_2)}) =$$

$$= (\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / m_N) \cdot (v_{O/N(NO_2)} \cdot v_{H/O(NO_2)}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot v_{H/N(NO_2)} / m_N = \text{equivalenti N}$$

$$\text{equivalenti di NO}_2 = \mathcal{M}_{NO_2} / (M_{NO_2} / v_{H/NO_2}) = \mathcal{M}_{NO_2} / G_{NO_2} = \mathcal{M}_{NO_2} / (g_{N(NO_2)} / p_{N/NO_2}) =$$

$$= \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / (m_N / v_{H/N(NO_2)}) = \text{equivalenti N} = \text{equivalenti O}$$

Gli equivalenti di N_2 prodotti nella reazione di riduzione di NO_2 con idrogeno sono

$$\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / (m_{N_2} / v_{H/N_2}) = (\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / m_N) / [(v_{N/N_2} / v_{H/N_2}) \cdot (v_{N_2/NO_2} / v_{N_2/NO_2})] =$$

$$= (\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / m_N) / (v_{N/NO_2} / v_{H/NO_2}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot v_{H/N(NO_2)} / m_N = \text{equivalenti N} =$$

$$= \text{equivalenti O} = \text{equivalenti di NO}_2$$

La massa equivalente di NO_2 è la somma delle masse equivalenti di O e N:

$$G_{NO_2} = M_{NO_2} / v_{H/NO_2} = (m_N \cdot v_{N/NO_2} / v_{H/NO_2}) + (m_O \cdot v_{O/NO_2} / v_{H/NO_2}) =$$

$$= (m_N / v_{H/N(NO_2)}) + (m_O / v_{H/O(NO_2)}) = g_{N(NO_2)} + g_{O(NO_2)}$$

Oggi il concetto di equivalente è superato dal concetto di mole per evidenti motivi: *la massa equivalente dipende dal tipo di reazione considerata ed il vantaggio di non scrivere una reazione chimica quando se ne devono considerare gli aspetti quantitativi è contro ogni ragionevole approccio alla didattica chimica.*

Nella Tab.7 riportiamo per una selezione di reazioni chimiche, i rapporti molari di reazione (dati dai relativi coefficienti stechiometrici) ed i relativi rapporti equivalenti. Risulta evidente la regola per calcolare la massa equivalente di una sostanza: (massa equivalente) = (massa atomica) / valenza.

Tab.7. Relazione tra rapporti molari e rapporti equivalenti dei reagenti per una selezione di reazioni chimiche (alcune scritte in forma "molecolare", altre in forma ionica).

Reazione e relativi rapporti molari	Rapporti equivalenti
$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow H_2O(l) + NaCl(aq)$	1 : 1
$H_2SO_4(aq) + 2 NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2 H_2O(l)$	2 : 2
$H_3PO_4(l) + NaOH(aq) \rightarrow NaH_2PO_4(aq) + H_2O(l)$	1 : 1
$H_3PO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow Na_2HPO_4(aq) + 2 H_2O(l)$	2 : 2
$H_3PO_4(aq) + 3NaOH(aq) \rightarrow Na_3PO_4(aq) + 3 H_2O(l)$	3 : 3
$AgNO_3(aq) + KCN(aq) \rightarrow AgCN(s) + KNO_3(aq)$	1 : 1
$AgNO_3(aq) + 2 KCN(aq) \rightarrow KAg(CN)_2(aq) + KNO_3(aq)$	2 : 2
$3 BaCl_2(aq) + Al_2(SO_4)_3(aq) \rightarrow 3 BaSO_4(aq) + 2 AlCl_3(aq)$	6 : 6
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	1 : 1
$Fe^{3+}(aq) + 3 OH^-(aq) \rightarrow Fe_3(OH)_3(s)$	3 : 3
$2 Cu^{2+}(aq) + 4 I^-(aq) \rightarrow 2 CuI(s) + I_2(s)$	2 : 2
$2 S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(s) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)$	2 : 2
$IO_3^-(aq) + 5 I^-(aq) + 6 H^+(aq) \rightarrow 3 I_2(s) + 3 H_2O(l)$	5 : 5
$IO_3^-(aq) + 2 I^-(aq) + 6 H^+(aq) + 3 Cl^-(aq) \rightarrow 3 ICl(aq) + 3 H_2O(l)$	4 : 4

Bologna allo specchio: Scienza e Industria nella città dell'acqua, dei mulini, e dello Studio

Mariachiara Di Matteo

mariachiara.dimatteo@gmail.com

Bologna “la Rossa”, “la Grassa”, “la Turrata”, ma soprattutto Bologna “la Dotta”: con questo appellativo ancora oggi nel mondo si richiama l'immagine della città nella quale è sorta la prima Università. A ben vedere però, più volte lo Studio è stato attraversato da profonde crisi d'identità che ne hanno decretato un'utilità sociale inferiore alle aspettative, a causa di molteplici fattori riscontrabili tanto nell'ingerenza delle autorità papali sulla gestione della città e nell'incapacità della classe dirigente bolognese di uscire dalle logiche settarie di un esasperato corporativismo, quanto nelle resistenze opposte dalla classe senatoria cittadina a fare dell'Università il fulcro dell'innovazione e del progresso culturale rendendola davvero l'“officina di idee” da cui trarre gli strumenti per l'innovazione e lo sviluppo industriale e produttivo della città, volto a garantirle un futuro di benessere e stabilità economica. (Fig. 1)

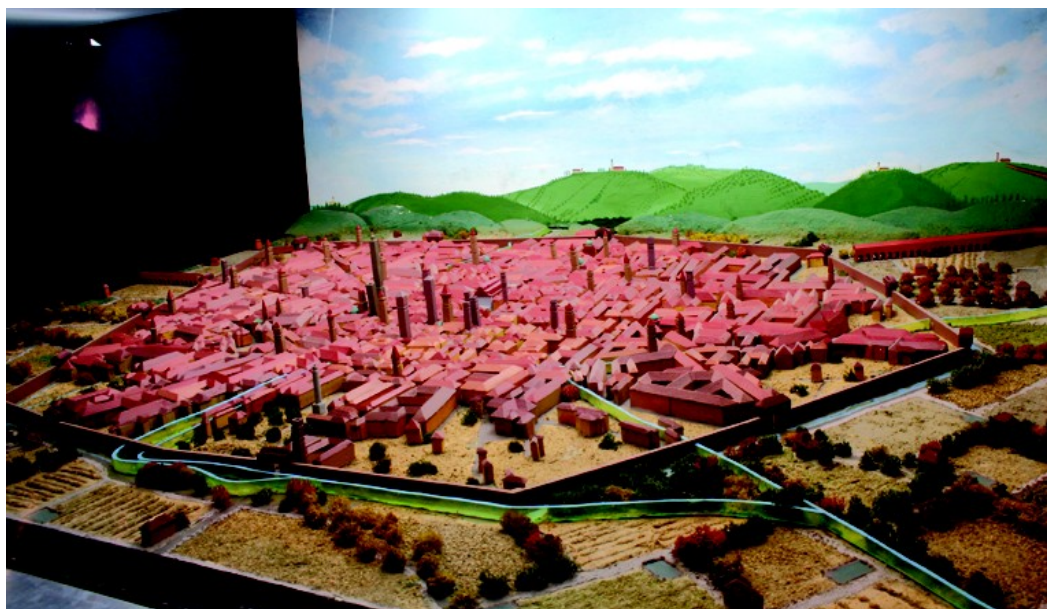


Fig. 1 Modello in scala di Bologna (terza cinta muraria) nel quale sono evidenziati i corsi d'acqua principali della città: in primo piano si noti il canale di Reno all'ingresso delle mura, presso la Grada, che alimenta la zona degli opifici (attuale zona Azzo Gardino-Riva di Reno)

Poco rimane invece, nell'immagine più diffusa di Bologna, del suo passato produttivo e operaio, di quel sostrato di attività che ha reso possibili il benessere e la stabilità materiale su cui si sono fondate le basi di una città dinamica e vivace, anche se piccola, confrontata con i più importanti centri europei fra il XII e il XVIII secolo. Questo passato operaio è legato quasi esclusivamente alla produzione e al commercio della seta e al reticolo di canali su cui è cresciuta la città ma del quale oggi non restano che pochi scorci e qualche rappresentazione.

Nonostante le sete bolognesi fossero esportate persino in Oriente oltre che in tutta Europa, raramente la città viene ricordata per questo: ora come allora, è fondamentale analizzare i rapporti che intercorrono fra gli aspetti pratici, sperimentali, economici del settore tecnologico-scientifico e le istituzioni preposte all'elaborazione teorica in un sistema sociale in espansione, per ricavarne punti di leva capaci di promuovere il progresso ma anche di affondarlo se non gestiti con l'opportuna lungimiranza.

Sarà necessario innanzitutto analizzare le condizioni storico-politiche che hanno determinato un certo assetto sociale e quindi le priorità nelle azioni politiche della classe dirigente, in secondo luogo il terreno produttivo ed economico che, rendendo confortevole la vita in città, ne ha fatto un centro fra i più vivaci d'Europa, e infine l'insieme delle organizzazioni culturali parallele allo Studio, che hanno saputo tenere viva la ricerca scientifica e la diffusione del sapere nei momenti di più tenace immobilismo universitario, permettendo alla città di rimanere al passo con l'intellettualità europea il più a lungo possibile.

Risulteranno determinanti per l'analisi della storia sociale e produttiva della città nello sviluppo industriale del settore della seta, l'introduzione di alcune innovazioni tecnologiche, quali la ruota idraulica e l'incannatoio meccanico e sul piano intellettuale invece il lavoro di alcune personalità eclettiche, protagoniste fra '600 e '700 delle battaglie culturali e politiche cittadine, quali Domenico Guglielmini e Luigi Ferdinando Marsili.

Si giungerà quindi alla conclusione che quella collaborazione fra sapere teorico e pratico, che in altre realtà europee ha determinato momenti di forte sviluppo economico e sociale, non si è verificata a Bologna e che questo passo mancato ha probabilmente determinato l'incapacità della città di superare se stessa sul piano dell'innovazione e rispondere competitivamente all'espansione del mercato della seta e ad una logica di forte concorrenza nazionale e internazionale, perdendo così il ritmo dello sviluppo economico che avrebbe potuto fare di questa piccola città un vero e proprio centro metropolitano europeo.

Una visione storica d'insieme

Per ragioni geografiche ed evoluzioni politico-territoriali, Bologna si trova ad essere fin dall'antichità il grande crocevia fra i principali assi della penisola, e questa sua centralità ha determinato forti fasi di sviluppo in tempo di pace e profonde recessioni in periodi di instabilità politica.¹

Alla decadenza dell'Impero Romano e alle invasioni barbariche la città risponde con una forte contrazione del territorio, tutto stretto attorno alle *mura di selenite* e con la cesura dei contatti con i centri vicini perdendo quelle caratteristiche di città cosmopolita che l'avevano distinta durante l'Impero Romano. Lo stesso controllo del suburbio appare difficile per le istituzioni politiche locali e tutto quello che rimane dell'antico splendore sono il reticolo stradale, l'acquedotto e il sistema fognario.

E' la Chiesa ad organizzare ex novo la città offrendo innanzitutto assistenza alla popolazione prostrata dalla miseria, e gestendo poi competenze e mansioni produttive sul territorio, garantendo continuità e stabilità all'ambito circoscrizionale del *municipium* e guadagnandosi il riconoscimento e il radicamento del proprio potere anche in ambito civile, tant'è che già alla fine della guerra franco-gotica (535-553 d.C.), nella divisione in ogni provincia delle competenze civili fra *dux* e *iudex* vengono anche riconosciute formalmente le funzioni civili esercitate dai vescovi nelle loro diocesi e il controllo sull'operato dei funzionari pubblici che vengono loro affiancati: è il riconoscimento del valore pubblico dell'opera episcopale e della coincidenza di fatto fra circoscrizioni civili ed ecclesiastiche, che rimangono l'unico fattore di unità in uno scenario politico bolognese incredibilmente instabile e frastagliato.

Il nuovo millennio porta con sé una forte espansione demografica e territoriale, quindi la nascita del Comune (1116) e la costruzione di una nuova cerchia muraria, quella dei *Torresotti*.

A questa nuova vitalità, fa seguito una forte spinta economica e sociale favorita dalla riattivazione di molte antiche vie romane, e dalla navigazione dei fiumi Savena e Reno (la gestione e la navigazione del quale era stata concessa nel 905 da Arengario I al vescovo bolognese avendo così i traffici con Venezia); vengono inoltre avviate importanti opere idrauliche come la costruzione delle chiuse di Casalecchio e del Savena stesso e le prime importantissime canalizzazioni.²

Principali protagonisti di questo processo sono ancora una volta i monasteri, attorno ai quali si raccolgono molte attività di coltura, raccolta e deposito prodotti, ma per la prima volta comincia a formarsi un processo di organizzazione e sviluppo delle attività produttive anche fra i laici.

La città è percepita ora come luogo di opportunità. A questo contribuisce naturalmente anche il successo dello Studio, nato agli inizi del secolo (la data del 1088 è puramente convenzionale) e all'insieme di privilegi e misure tutelari garantite agli studenti da Federico I il Barbarossa per incentivarne l'afflusso e la circolazione, a cui Bologna aggiunge un'allettante offerta di servizi e beni di prima necessità a prezzo contenuto (pane e acqua soprattutto), il cui approvvigionamento viene garantito attraverso politiche economiche che assicurino la produzione e la macinazione del grano.³

1. Per le note storiche su Bologna si rimanda ai lavori di R. Dondarini:

- *Bologna medievale nella storia delle città*, Patron, Bologna, 2000.

- *Breve storia di Bologna*, Pacini editore, Pisa, 2007.

2. A. Zanotti, *Il sistema delle acque a Bologna dal XIII al XIX secolo*, Compositori, Bologna, 2000.

3. A.I. Pini, *Energia e industria tra Savena e Reno: i mulini idraulici tra XI e XV secolo* in "Tecnica e società nell'Italia dei secoli XII-XVI" (Atti dell'Undicesimo convegno internazionale -1984-, presidente Prof. Emilio Cristiani), centro italiano di studi di storia e d'arte-Pistoia, Pistoia, 1987. Antonio Ivan Pini riporta una memoria dell'incontro avvenuto nel 1155 fra il Barbarossa e alcuni studenti e maestri dello Studio. Alla domanda dell'Imperatore su come si trovassero a Bologna e come fossero stati accolti, un dottore dello Studio rispose a nome di tutti che si trovavano bene perché "la città era ben fornita di tutto il necessario; tutto si poteva comprare al giusto prezzo; e l'acqua qui era gratis!", pp.3-4.

Bologna allo specchio

L'organizzazione comunale prevede la figura dei *consoli*, che agiscono in nome del popolo e del vescovo, e dell'*arengo*, un'assemblea che discute e approva i provvedimenti più importanti. Il richiamo all'autorità vescovile per legittimare il ruolo sociale di consoli e arengo è significativo: infatti, il vescovado rimane l'unica carica istituzionale riconosciuta in passato dalle deleghe imperiali, e mantiene pertanto la propria autorità anche nei più importanti atti comunali, con grave danno per l'affermazione dell'autorevolezza del nuovo sistema di governo.

All'incremento della produzione e degli scambi dovuto principalmente all'afflusso di studenti e alle generali condizioni di ripresa, si accompagna l'incidenza crescente di artigiani e mercanti che si riuniscono nelle Arti (organizzazioni di mestiere); emergono quindi nuove istanze e priorità nelle politiche pubbliche con l'inevitabile corollario di contrasti e sommosse a cui però, l'antico ceto nobiliare, nonostante la crisi di egemonia, riesce a rispondere con intelligenza e grande elasticità attutendo il potenziale depressivo delle rivolte popolari e mantenendo il ruolo di *leadership* attraverso la partecipazione alle attività economiche emergenti. Solo nel 1376, dopo la rivolta contro i vicari della Chiesa, le Società d'Arte ottengono una struttura istituzionale - il Popolo delle Arti - che ha per protagonisti gli esponenti della nuova rampante aristocrazia borghese.

A frenare l'impulso di affermazione della componente laica bolognese sono le lotte intestine fra guelfi (famiglia Geremei) e ghibellini (famiglia Lambertazzi), che offrono ottime condizioni per la riaffermazione del potere della Chiesa sulla politica cittadina.

L'instabilità politica e le lotte fra famiglie rivali continuano per tutto il Trecento contribuendo alle difficoltà e alla decadenza del "secolo nero" della peste e al continuo regresso del potere delle organizzazioni popolari, dei maggiori mercati cittadini e dello Studio, a vantaggio dell'aristocrazia finanziaria ed economica. Interventi a sostegno dell'economia sono possibili solo nei rari periodi di tregua. Con la nomina in totale autonomia di Taddeo Pepoli al governo della città (1337) scatta la reazione del papa Benedetto XII, che impone ai bolognesi l'interdetto e la propria nomina degli ufficiali pubblici.

Emergono così due strutture parallele e concorrenti, quella dei legati pontifici e quella del senato locale, che governeranno insieme la città fino all'arrivo di Napoleone e al Risorgimento.

Nel 1360 Bologna torna sotto il dominio della Chiesa grazie alle trattative del cardinale Egidio di Albornoz e la notizia viene accolta dalla popolazione con la speranza di un periodo di pace e ripresa economica, ma le continue aggressioni da parte di Milano, il puntuale ripresentarsi della peste e la crisi finanziaria rendono stentata la ripresa delle attività.

E' nel Quattrocento che Bologna trova qualche decennio di quiete, grazie all'attività diplomatica della famiglia Bentivoglio nel regolare i rapporti con la Chiesa, ritrovare la pace con Milano e respingere le pressioni francesi sulla città. Nel 1466 vengono stipulati nuovi patti, in base ai quali il governo di Bologna viene affidato congiuntamente ad un legato pontificio e ad un consiglio comunale di ventuno cittadini. Tuttavia già nel 1506 il nuovo papa Giulio II punta nuovamente verso Bologna per ridurla in suo potere, Giovanni II Bentivoglio prende accordi segreti con le truppe francesi per avere salva la vita in cambio della città e fugge; i cittadini, abbandonati, rispondono all'avanzata francese da nord-est sbarrando il canale di Reno e provocando un'esondazione proprio alle porte della città, che lascia impantanati cannoni e cavalleria francesi.⁴ Nell'impossibilità di organizzare una resistenza duratura, però, nonostante la probabile vittoria momentanea, la popolazione consegna la città al papa che fa il suo ingresso solenne da liberatore.

Il Cinquecento e il Seicento sono secoli di relativa tranquillità e sudditanza politica, durante la quale Bologna perde le prerogative di città autonoma e si trasforma in provincia dello Stato della Chiesa, sede di importanti incontri fra il papa e i re delle più grandi potenze europee; ma, lungi dall'essere occasione di rilancio economico, la presenza di personalità di spicco in città rappresenta per la popolazione una fortissima imposizione fiscale, dovuta alle opere di manutenzione e decoro, e la presenza di eserciti stranieri con il clima di diffidenza e repressione che li accompagna.

Le questioni più urgenti sono legate al brigantaggio e alla lotta alle eresie, ma soprattutto al problema sociale dello stato di povertà in cui versa la maggior parte della popolazione a dispetto della crescente ricchezza di poche famiglie potenti.

E' in questo stato di profonda crisi che vengono a crearsi le premesse per un cambiamento radicale che interessa diversi aspetti della vita sociale, culturale ed economica della città; infatti viene introdotto una sorta di sistema di fabbrica⁵ *ante litteram* in alcune produzioni di grande rilievo come quella della seta, ed emergono personalità intellettuali di spicco coinvolte nelle politiche cittadine attraverso l'annosa controversia con Ferrara riguardante l'immissione del Reno nel Po, la cui opera porterà nel Settecento alla nascita di istituzioni scientifiche parallele e complementari allo Studio, ormai in decadenza per il dilagare di sistemi di privilegio e per l'inattività dei maestri che ottengono l'incarico in base alla propria provenienza aristocratica più che a criteri di merito.⁶

Alla tragica ondata di peste che colpisce Bologna nel 1630 portando nuova crisi e carestie la città risponde con la riorganizzazione degli enti assistenziali, con iniziative culturali di ampio respiro e grandi opere edili volte a dar sfoggio

4. T. Costa, *Canali perduti. Quando Bologna abitava sull'acqua*, Costa Editore, Bologna, 2002, pp. 55-56.

5. C. Poni, *Sviluppo e morte dell'antico distretto industriale urbano nei secoli XVI-XIX*, in Tega W. (a cura di), "Storia illustrata di Bologna. Bologna nell'età moderna. Fatti, luoghi, caratteri", Vol. III, Nuova editoriale AIEP, Milano, 1989, p.335.

6. V. Pallotti *Per una storia dell'Istituto delle Scienze*, in Università degli studi di Bologna, "I materiali dell'Istituto delle Scienze", Cooperativa libraria Universitaria Editrice Bologna, Bologna, 1979.

dell'agiatezza delle famiglie aristocratiche e borghesi; la perdita di autonomia politica, sotto il dominio pontificio, viene perciò a tradursi nella necessità di primeggiare in quei campi produttivo e culturale in cui Bologna ritrova le sue più profonde radici.

Non migliora tuttavia lo stato di profonda frustrazione dei ceti meno abbienti, che fra gli alti e bassi del mercato della seta, la peste e le carestie, trovano nelle sommosse popolari l'unico mezzo per avanzare istanze contro il continuo rialzo dei prezzi e il permanere di antichi privilegi feudali.

La difficile situazione sociale e il dissesto economico e finanziario in cui versa la città, riaccendono i contrasti fra la rappresentanza pontificia e l'aristocrazia senatoria che denuncia ancora una volta le eccessive ingerenze e lo scarso investimento economico da parte di Roma.

La fondazione, nel 1711 dell'Istituto delle Scienze, grazie a Luigi Ferdinando Marsili rappresenta il trampolino di lancio verso il secolo dei Lumi; vi si propone infatti un nuovo metodo di studio e insegnamento basato sulla sperimentazione, in linea con la scuola galileiana toscana con cui l'Istituto ha profondi legami.⁷ In armonia con il clima di rinnovamento europeo, anche a Bologna si vivono importanti rivolgimenti sociali nei quali emerge il ceto borghese, formato da imprenditori agricoli, commercianti, medici e docenti universitari, personalità in grado di concentrare in sé le caratteristiche del nuovo secolo, in netta contrapposizione con l'antico ceto senatorio conservatore, incapace di rispondere alla crisi economica.

Negli anni Settanta è il cardinale Ignazio Boncompagni ad assumersi l'incarico di risanare le finanze bolognesi, e lo fa con lucida lungimiranza ridistribuendo gli oneri fiscali fra tutte le componenti sociali comprese l'aristocrazia e la classe ecclesiastica, alleggerendo così la pressione sulla popolazione, e avviando un'opera di rilevamento e censimento catastale incredibilmente precisa e minuziosa al fine di individuare le esatte proprietà terriere e quindi le competenze fiscali.

Per la modernità dei provvedimenti e il potenziale sovversivo di cui si fanno portatori, le iniziative di Boncompagni non vengono né comprese né tanto meno attuate, e rimangono lettera morta fra proteste e sollevazioni popolari.

Solo nel 1796 con l'ingresso di Napoleone in città si intraprendono riforme sostanziali, in realtà molto simili a quelle proposte da Boncompagni vent'anni prima. Le condizioni economiche e sociali di Bologna però non traggono il vantaggio sperato dalle riforme introdotte: infatti, nonostante il riconoscimento dell'indipendenza bolognese (più formale che sostanziale) con la costituzione della Repubblica di Bologna, l'instabilità politica e il continuo passaggio degli eserciti stranieri non fanno che aggravare la crisi di una città che, persa ormai sia la prima fonte di sostentamento - la seta -, sia una reale indipendenza politica, e infine priva di una classe dirigente in grado di dare contributi concreti o almeno lustro istituzionale alla città è alla ricerca della sua stessa identità.

Bologna, città produttiva

Alla fine del primo millennio, l'acquedotto romano pur esistendo ancora è totalmente inutilizzabile, e dei numerosi rii e torrenti che scorrono a poca distanza dal centro abitato solo l'Aposa, che sorge sopra a San Mamolo e taglia la città da sud a nord, viene sfruttato per l'approvvigionamento idrico. All'inizio dell'XI secolo cominciano a sorgere al di fuori delle mura piccoli borghi, chiese e monasteri, situati per lo più intorno ai corsi d'acqua, e cresce l'interesse per le potenzialità rappresentate dai corsi più grandi: di questo periodo infatti (1103-1105 circa), sono le notizie dei primi mulini idraulici, manufatti e opere di idraulica fluviale, sorti sul torrente Savena (zona sud-orientale della città, da San Ruffillo all'attuale chiesa di Sant'Antonio), e sul fiume Reno, ad ovest, ma non vanno dimenticati l'Idice (ad est) e soprattutto il canale Navile (a sud), che si cercherà di rendere navigabile a partire dal 1208. (Fig. 2)

I mulini vengono introdotti a Bologna con un certo ritardo rispetto ad altre zone della pianura padana, in risposta alla rapida espansione del centro urbano, dovuta principalmente all'affluenza di studenti in città e quindi all'aumento della richiesta di pane. Tuttavia, dati gli alti costi d'impianto e manutenzione, i mulini sono appannaggio quasi esclusivo di enti ecclesiastici e aristocrazia, mentre l'intervento del Comune è quasi del tutto assente, essendo ancora troppo impegnato ad affermare la propria giurisdizione nel contado e a difendersi dalle mire restauratrici del Barbarossa: si risolve quindi sbrigativamente la questione dell'acqua all'interno delle mura con la costruzione di pozzi disseminati per tutto il centro e l'addensarsi dei mulini attorno ad essi.

Soltanto dopo la battaglia di Legnano (1176), che determina la vittoria contro il Barbarossa e la conquista di una relativa autonomia e stabilità, il Comune adotta finalmente misure d'intervento utili. Vengono decise la canalizzazione del Reno e del Savena verso Bologna, canali e mulini vengono costruiti a spese del Comune e assegnati ai proprietari dei terreni su cui erano stati edificati o a quelle famiglie che avevano prestato il denaro per la costruzione.

La questione della gestione dell'acqua e dei mulini comincia ad avere rilievo per l'intera cittadinanza, al punto che nel 1217-1219 si assiste ad una vera e propria rivolta popolare (guidata da mercanti e artigiani ancora esclusi dalle politiche cittadine), che ottiene accesso al governo della città. L'esperienza è breve ma ottiene risultati significativi: la decentralizzazione degli aspetti amministrativi, militari, politici e fiscali attraverso la costituzione di quartieri, riducendo

7. G. Gottardi - A. Bugini - S. Caprini - M. Manfredi, *Aspetti della tradizione scientifico-tecnica idraulica bolognese*, in M. Tozzi Fontana (a cura di), "Bologna e l'invenzione delle acque. Saperi, arte e produzione tra '500 e '800", Compositori, Bologna, 2001.

Bologna allo specchio

così il potere dell'aristocrazia; l'acquisto con fondi pubblici di un'area da adibire a mercato e infine, l'espropriazione di tutti i mulini privati - con esclusione delle proprietà della Chiesa - posti sul canale di Reno. Questa operazione di esproprio presenta il duplice vantaggio per il Comune di garantire il gettito fiscale proveniente dall'affitto dei mulini e dai dazi sulla molitura (si tratta infatti soprattutto di mulini da grano) e di togliere ai privati la possibilità di interferire sul delicatissimo settore dell'approvvigionamento.



Fig. 2 Corsi d'acqua cittadini: A: Canale di Savena; B: Torrente Aposa; C: Canale di Reno-Canale Navile. Si notino in particolare i punti 1) Porta S. Stefano; 2) Porta Castiglione; 3) Porta S.Mamolo 4) Porta Saragozza 5) Porta S.Isaia; 6) Porta S.Felice; 7) Porta Lama; 8) Porta Galliera; 9) Porta Mascarella; 10) Porta S.Donato; 11) Porta S. Vitale; 12) Porta Maggiore (Mazzini); 13) Porta del Baraccano; 14) Via S. Stefano; 15) Via Rialto (Fiaccacollo); 16) Via Castiglione; 20) Due Torri; 22) via Galliera; 23) Madonna della Grada; 29) Palazzo Poggi (Università); 30) Via Azzo Gardino; 31) Campo del Mercato (P.zza Otto Agosto); 32) Capo di Lucca; 34) Porto.

Nonostante verso la metà del XIII secolo si tenti di riorganizzare il piano urbanistico dislocando opifici in diverse zone della città per gestire al meglio le forniture d'acqua, il rapido e costante sviluppo dell'industria della seta e l'altalenante andamento della richiesta di pane (influenzata dal tasso demografico in continuo aggiornamento a causa dei ricorrenti periodi di peste) rendono impraticabile un'effettiva e razionale disposizione degli edifici idraulici sui corsi d'acqua.

Fra il Duecento e il Seicento prende forma una pressoché stabile disposizione delle attività nel centro cittadino: i mulini da grano vengono definitivamente concentrati sul canale delle Moline, a nord-est della città, e nuovamente privatizzati all'inizio del Quattrocento; nella zona sud, sulle acque del Savena, predominano lanifici e tintorie; nella zona nord-ovest, bagnata dal canale di Reno, si concentra la parte più produttiva della città. Qui infatti, fra La Grada, San Felice, via Lama e il Cavaticcio si concentrano i filatoi da seta, e tutte le manifatture legate alla sua produzione che sfruttano la forza dell'acqua, la pendenza del terreno e la vicinanza del porto per le loro attività. Nell'attuale zona di via Riva di Reno infine si situa un'importante area ortiva.

L'acqua però non viene usata soltanto per le attività produttive, ma anche per la difesa, poiché riempie i fossati intorno alla cerchia delle mura, per la navigazione e il commercio, attraverso il Navile, per lo smaltimento dei rifiuti, delle acque meteoriche e nere, e per le quotidiane attività domestiche. Risulta chiara allora la necessità di regolarne non solo l'accesso, ma anche le condizioni di utilizzo, soprattutto in un'epoca di scarsa coscienza igienico-sanitaria ed ecologica e in vista dell'equilibrio precarissimo con cui i regolamenti e gli interventi pubblici e privati devono fare i conti nella gestione di un bene necessario a tutti ma da garantirsi soprattutto alle principali attività, molitoria e serica, a beneficio dell'ordine pubblico e della sopravvivenza economica dell'intera città.⁸

Il canale di Savena

A partire dal 1176 come detto, cominciano le prime canalizzazioni del Savena, le prime opere idrauliche, come la chiusa di San Ruffillo (la cui gestione e manutenzione porterà a controversie secolari sulla distribuzione di oneri e competenze), e la costruzione dei primi mulini con intervento del Comune e la collaborazione dei privati. Fra il 1224 e

8. A. I. Pini, *Campagne bolognesi. Le radici agrarie di una metropoli medievale*, Le Lettere, Firenze, 1993.

il 1240 altri due rami del Savena vengono portati in città fino a Porta Castiglione, per riempire il fossato della terza cerchia muraria e rifornire di acqua la parte occidentale, le acque poi si congiungono a quelle dell'Aposa e scorrono verso nord. L'acqua del Savena risulta particolarmente adatta alla tintura dei tessuti e infatti in questa zona sorgono molte tintorie ma anche altre attività legate alla lavorazione delle pelli e dei metalli preziosi, di cui ancora oggi alcune vie portano il nomi (via dell'Oro, via Arienti, via Pellacani, via Cartolerie).

A partire dal Quattrocento però l'urgenza igienica impone che le acque del canale di Savena siano usate anche per l'espurgo delle fognature e delle androne e poi scaricate nel torrente Aposa; viene quindi costruito un sistema di chiaviche e chiavicotti per rendere capillare la distribuzione dell'acqua e si apprestano le prime tombature dei corsi d'acqua, sia per ragioni igieniche sia per agevolare il transito di carri e mezzi di trasporto.⁹ E' curioso pensare che proprio qui, e non nella sede "storica" dei filatoi da seta, sia stata introdotta nel 1341 da un filatore lucchese, l'innovazione che rappresenterà la svolta del settore serico bolognese: l'installazione del primo filatoio da seta meccanico mosso da una ruota idraulica a cassette.

Il canale di Reno

E' un gruppo di privati - i *Ramisani* - che verso la fine del XII secolo si costituisce in consorzio per la costruzione di una chiusa a Casalecchio e del canale di Reno che porta l'acqua fino in città ben oltre la cerchia muraria, fino quasi al confine orientale, in via delle Moline. Un impegno economico e ambientale di tale portata si giustifica sia con l'assicurarsi l'accesso esclusivo alle risorse idriche e ai profitti derivanti dagli opifici che fondano la propria produzione su quelle acque, sia con l'intento di garantire la maggior sicurezza possibile al canale e, in caso di necessità, l'apporto delle acque dell'Aposa o del Savena.

Nel 1208 il Comune acquista dai *Ramisani* il diritto di usare l'acqua del canale di Reno e forse a questo periodo risale la costruzione del Cavaticcio, ramo che raccoglie le acque di scolo della città e del Reno e scorre parallelo all'Aposa, convogliandosi poi verso il Navile. In cambio del diritto all'acqua il Comune offre ai *Ramisani* importanti privilegi: la costruzione di una nuova chiusa a Casalecchio, la manutenzione *in perpetuo* di chiusa e canale e il divieto per chiunque di costruire nuovi mulini sul canale stesso. Meno fortunata pare invece la sorte di una seconda chiusa, costruita per la prima volta nel 1324, ma più volte crollata e ricostruita, fino ad un decisivo consolidamento attuato nel 1567.¹⁰

Il caso del 1567 è emblematico dei rapporti fra autorità civile ed ecclesiastica a Bologna; infatti, poichè non ha intenzione di sostenere le spese di manutenzione straordinaria della chiusa, il Comune ricorre all'autorità pontificia per un sostegno economico. Papa Pio V, ordina con un *Breve* che le spese siano sostenute da chi trae vantaggio dalla chiusa stessa, cioè i privati cittadini che hanno sul canale opifici e abitazioni. Per ripartire adeguatamente gli oneri fra i cittadini vengono allora introdotti i *Campioni*, una specie di censimento di opifici, chiaviche e accessi al canale, da cui emergono un numero enorme di abusi edilizi e allacciamenti clandestini che minacciano la stabilità del già precario sistema di approvvigionamento idrico.¹¹ Da un *Campione* del 1653 veniamo a sapere che rispetto ad un secolo prima sono cambiate le forme e le dimensioni delle bocche delle chiaviche, rese sempre più adatte al mulino da seta.¹²

Tuttavia, lo stretto controllo a cui viene sottoposto l'apparato delle bocche di derivazione delle chiaviche privata produce una sostanziale perdita di flessibilità, nella forma, nella dimensione e nel numero degli allacciamenti che priva il sistema di quella caratteristica peculiare che aveva fatto la sua fortuna, creando le condizioni per il sorgere di conflitti e la necessità di riorganizzare le priorità.

Il conflitto più importante legato allo sfruttamento dell'acqua è sicuramente quello fra produttori di seta e molitori di grano. I mulini da grano, sistemati sul finire del 1520 nel tratto finale del canale di Reno, nei periodi di siccità non riescono a pescare acqua a causa dell'attività dei mulini da seta posti più a monte, che abbassa ulteriormente il livello dell'acqua.

La soluzione adottata nei *Capitoli del dazio delle Moline* è di chiudere tutte le derivazioni a monte dei mulini la grano, in caso di siccità lasciando in attività i mugnai ma con una sola derivazione, in caso di aumento dell'acqua si devono aprire prima tutte le chiaviche dei mulini da seta, solo in seguito le rimanenti derivazioni dei mulini da grano, e infine tutte le altre in ordine di importanza.

Il controllo di queste nuove regole viene affidato ai filatoglieri, atto che segna la linea politica del governo perchè riconosce il primato dei mulini da seta, pur garantendo un'attività anche minima di quelli da grano e quindi un prezzo onesto del pane alla popolazione. Il problema si ripresenta però un secolo dopo con un forte rincaro del pane, a partire dal 1671.¹³

9. Tiziano Costa riporta alcuni tentativi di intervento pubblico per governare la questione igienica delle acque del canale, usate dalla popolazione comune anche per usi alimentari: venivano, infatti, esaltate dalla popolazione le qualità organolettiche dell'acqua del Savena in particolare, per la cottura dei fagioli, che risultavano particolarmente "saporiti". T. Costa, *Canali perduti. Quando Bologna abitava sull'acqua*, Costa editore, Bologna, 2002.

10. La tecnica di costruzione delle chiuse viene affrontata scientificamente soltanto sul finire del XVII secolo da Domenico Guglielmini con *Della natura dei fiumi* (1697), di cui si tratterà in seguito.

11. F. Manaresi, *Le chiuse di Casalecchio e San Ruffillo*, in M.Poli (a cura di) "le acque a Bologna", Compositori, Bologna, 2005.

12. A. Guenzi, *Acqua e industria a Bologna in antico regime*, Giappichelli, Torino, 1993.

13. Guenzi, 1993.

Bologna allo specchio

Sono gli stessi mercanti di seta a proporre una soluzione innovativa: spostare i mulini da grano a monte rispetto a quelli da seta, così che possano macinare anche in caso di siccità, e lasciare defluire poi tutta l'acqua verso i mulini da seta. La proposta piace al senato cittadino che nomina una commissione di tecnici di fiducia dell'Assunteria e si lavora per oltre venti mesi al progetto. Nel 1672 vengono condotti numerosi esperimenti in loco per una nuova ruota idraulica e finalmente, nell'aprile del 1673 viene approvata la costruzione di quattro mulini presso la Grada, da concedere ai Capi delle Moline. L'operazione non sembra portare altro che vantaggi a tutti quanti, ma d'improvviso, il progetto si arresta: non si trovano fondi, nessuno - né il Comune, né il legato pontificio, né gli stessi filatoglieri che tanto avrebbero da guadagnarci - è disposto ad investire un solo centesimo di tasca propria, inoltre gli Interessati nelle Università delle Moline si oppongono al trasloco temendo di perdere alcuni privilegi acquisiti quasi tre secoli prima.

Il progetto viene abbandonato e il problema non troverà più alcuna soluzione. I filatoglieri infatti, si dichiarano incapaci di controllare l'accesso al canale, il governo non fa che concedere deroghe e indennizzi affidando lo studio delle possibili soluzioni ad architetti e periti che non sanno proporre altro che di lasciare tutto invariato e combattere le frodi, e già nel Settecento la scienza ufficiale, come osserva acutamente Guenzi, si mostra del tutto incapace di dare risposte operative utili a quei problemi di microidraulica che per secoli le maestranze private e imprenditoriali sono state in grado di sviluppare e gestire in totale autonomia, dato ancor più stupefacente se si pensa che proprio a Bologna è nata la prima scuola di idraulica fluviale con la cattedra di idrometria assegnata a Domenico Guglielmini nel 1694¹⁴.

Il canale Navile

Sebbene non direttamente interessato all'opera di mulini e ruote idrauliche, anche il canale Navile merita qualche parola. Esso infatti rappresenta la maggior via di comunicazione di Bologna con i fiorenti mercati di Ferrara e Venezia e attraverso Venezia, una specie di sbocco sul mare di grandissimo interesse. La navigabilità di questo corso d'acqua artificiale - che è l'ultimo tratto del canale di Reno a partire da Porta Lama - viene ripristinata nel Duecento e collega la città a Malalbergo, dove le merci cambiano imbarcazione e prendono vie diverse, per un tratto navigabile sul quale non è consentita la costruzione di alcun opificio. Tuttavia, è solo nel 1548 dopo alcuni provvedimenti strutturali presi dal senato bolognese e un ingente investimento per la costruzione di un porto vero e proprio, che se ne esprime la piena potenzialità¹⁵. (Fig. 3)



Fig. 3 Modello di funzionamento della Conca Vinciana utilizzata per rendere possibile la navigazione in quei corsi d'acqua che presentano significativi dislivelli come nel Canale Navile nel tratto fra Corticella e Malalbergo. Il sistema permette di regolare il livello di pescaggio con l'immissione o l'emissione di acqua attraverso appositi condotti, sistemati nel punto di dislivello.

14. Guenzi, 1993, pp.124-129.

15. Le conoscenze di ingegneria idraulica messe in pratica sugli impianti del Navile sono fra i più avanzati dell'epoca, e comprendono fra le altre l'impiego di *conche vinciane* per alzare e abbassare le imbarcazioni nel passaggio da un tratto ad un altro del canale. Questi impianti sono inoltre molto efficienti perché basta una sola persona per azionarli (A. Guenzi, *Il canale di Savena e il torrente Avesa nell'economia bolognese durante l'età moderna*, in G. Pesci - C. Ugolini (a cura di), "Acque nascoste. Antichi manufatti e nuovi recuperi lungo i corsi d'acqua della città di Bologna", Compositori, Bologna, 1997, p. 52.).

Per un'immagine delle *conche vinciane* si rimanda al modello funzionante presente nel Museo del Patrimonio Industriale di Bologna e qui rappresentato nella figura 3.

La manutenzione del porto e la sua gestione è affidata alla Congregazione della Gabella Grossa, istituita nel 1509 da papa Giulio II e formata da professori dello Studio incaricati di amministrare i dazi delle merci da cui trarre gli stipendi dello Studio. La Congregazione rimane autonoma fino al 1603 quando Papa Clemente VIII decide di affiancarle un gruppo di senatori, gli Assunti. Alla fine del Settecento, la Congregazione della Gabella Grossa perde l'incarico di amministrazione dell'area portuale e di gestione del canale, ma non si può imputare ad essa il fatto che il Navile non abbia avuto nell'economia bolognese l'importanza che altri corsi d'acqua navigabili hanno avuto altrove, quanto più all'inadeguatezza strutturale di questo corso, già così scarso d'acqua e per di più sfruttato dagli opifici a monte e a valle, e alle irrisolvibili difficoltà economiche della manutenzione delle infrastrutture necessarie alla navigazione¹⁶.

Acqua e tecnologia: il caso della seta a Bologna

Come si è detto, è la seta il settore trainante dell'economia bolognese per cinque secoli fra Duecento e Settecento imponendosi non solo sui mercati nazionali ma anche all'Estero, in Francia e Germania soprattutto, e persino in Oriente. Non sono solo le condizioni vantaggiose offerte dal territorio a determinare questo successo, ma anche l'introduzione quasi casuale di fondamentali innovazioni tecnologiche e sinergie virtuose. Un esempio è l'introduzione della chiavica, nel XV secolo che permette di derivare l'acqua da un condotto principale generalmente pubblico ad uno più piccolo, privato, per uso domestico. Ma la chiavica diventa davvero fondamentale solo quando incontra le cantine nello spazio inusuale dell'edificio popolare - proprio a ridosso del canale, dove lavorano le ruote idrauliche - ed è così che la sinergia fra acqua, chiavica e ruota idraulica dà il via ad una nuova fase di sviluppo.

Un altro elemento fondamentale è la trasformazione dell'abitazione privata in opificio idraulico, con l'introduzione della ruota idraulica a cassette nelle cantine, in sostituzione delle grandi ruote a pale. (Fig. 4-5-6)

Infine è significativa anche l'introduzione del chiavicotto per il recupero dell'acqua di scarto e il suo reimpiego, cosa che permette di rinnovare l'energia disponibile e sfruttarla al massimo grado.

Per tutte queste ragioni non deve stupire che proprio a Bologna il mulino idraulico abbia avuto la sua massima espansione: è l'edificio che per forma e richiesta energetica si adatta meglio alle condizioni offerte dal sistema idraulico e urbanistico bolognese.¹⁷



Fig. 4 Riproduzione in scala di un mulino da grano (a sinistra) e di un mulino da seta (a destra): i due edifici sono stati affiancati per poterne cogliere le differenze salienti; si noti innanzitutto che la ruota da grano è notevolmente più grande di quella da seta; essa inoltre è posta fuori dall'edificio, direttamente sul corso d'acqua, mentre quella da seta non si nota nel plastico perché è interna all'edificio e situata nelle cantine. È interessante inoltre notare il maggior ingombro del filatoio all'interno dell'abitazione, rispetto al mulino da grano.

16. Per le notizie sul canale Navile si rinvia in particolare a:

- E. Rosa, *Aspetti economici dei trasporti per via d'acqua nel '700*, in "Problemi d'acque a Bologna in età moderna. Atti dal II colloquio, Bologna 10 Ottobre 1981", Istituto per la storia di Bologna, Bologna, 1983.

- Zanotti 2000.

17. Guenzi, 1993, pp.16-22.



Fig. 5 e 6 Grande ruota a pale (mulino da grano -figura 5-) e ruota idraulica (mulino da seta -figura 6-): la spinta dell'acqua dall'alto mette in moto la ruota idraulica con maggior continuità e potenza rispetto a quella a pale, permettendone la riduzione delle misure e la collocazione all'interno delle abitazioni nelle cantine.

Bisogna tenere conto anche del tipo di politica economica adottata dalla classe dirigente, in una prima fase di sviluppo del mercato della seta: infatti, anche a fronte di un notevole investimento economico in infrastrutture e servizi si pretende che l'intera produzione sia situata in città all'interno delle mura, si incentiva un rigido corporativismo per la protezione del *know how* ma si lascia il sistema abbastanza flessibile da accettare e incoraggiare le innovazioni permettendo al distretto serico di resistere alla crisi del Cinquecento ad anzi di continuare a crescere, seppur fra alti e bassi, per tutto il Seicento. Solo nel XVIII secolo queste misure saranno ormai anacronistiche: si imporranno nuovi mercati, si risentirà della generale instabilità politica suscitata dai moti rivoluzionari francesi e infine, politiche economiche infelici segneranno la fine di una delle più vivaci esperienze industriali italiane¹⁸.

1341: ruota idraulica e mulino da seta, un connubio vincente

A partire dal 1230, il Comune di Bologna attua una politica di incentivo all'immigrazione in particolare di artigiani tessili che vogliono impiantare una produzione in città. Una forte ondata migratoria proveniente da Lucca si registra fra il 1300 e il 1315 quando una maestranza particolarmente abile nella torcitura della seta giunge in città con il suo seguito di famiglie e garzoni.

Nel 1341 Bolognino di Borghesano di Bonaventura da Lucca ottiene il permesso di costruire un filatoio da seta in via Fiaccacollo, ma decide di collegare il torcitoio circolare tradizionale ad una ruota idraulica. Questa soluzione, non solo produce un filato più regolare, sottile e resistente rispetto a quello ottenuto da un filatoio mosso da forza umana o animale, ma permette anche di articolare su più piani il filatoio moltiplicando lo spazio produttivo e permettendo il lavoro di decine di operai dove prima ne potevano stare solo quattro o cinque di cui due addetti al movimento della macchina. L'introduzione poi nel Cinquecento dell'incannatoio meccanico permette di meccanizzare ancora di più il processo produttivo fino a creare un sistema di fabbrica *ante litteram* perfettamente sviluppato, con quasi due secoli di

18. Per un'analisi approfondita della storia della seta a Bologna si indicano anche i seguenti studi di Carlo Poni:

-*Bologna città della seta*, in G. Pesci - C. Ugolini - G. Venturi (a cura di), "Bologna d'acqua. L'energia idraulica nella storia della città", Compositori, Bologna, 1997.

-*Espansione e declino di una grande industria: la filatura della seta a Bologna fra il XVII e il XVIII secolo*, in "Problemi d'acque a Bologna in età moderna. Atti dal II colloquio, Bologna 10 Ottobre 1981", Istituto per la storia di Bologna, Bologna, 1983.

vantaggio rispetto ai *cotton mills* inglesi.¹⁹

Alla fine del XVI secolo Bologna è una delle città europee più densamente popolata, quasi un terzo della popolazione è impiegata nell'industria della seta (i cui imprenditori sono organizzati in corporazione) e oltre l'80% della forza lavoro è rappresentato da forza lavoro femminile o da giovanissimi apprendisti. Intorno al 1680 il mercato della seta vive il momento di massimo splendore con 119 mulini da seta e 353 ruote idrauliche in piena attività.²⁰ (Fig. 7)



Fig. 7 Riproduzione in scala del Mulino Pedini, esempio di uno dei più importanti opifici idraulici bolognesi del XVII secolo.

Il settore serico si scompone in due sub-settori: e l'*Opera tinta* e l'*Opera bianca*.

L'*Opera tinta* produce drappi, rasi e organzini. Inizialmente è appannaggio degli uomini, poiché l'attività si svolge in bottega e non a domicilio, ma la produzione viene spostata nelle case nel Seicento e gestita da donne poiché ritenuta non abbastanza remunerativa. Si utilizzano per questi prodotti solo sete gregge importate e già sottoposte a trattura, vengono poi ritorte a Bologna e per lo più riesportate come semilavorati.

L'*Opera tinta* non ottiene mai il successo e il ruolo di *leader* che, come si vedrà, ottiene l'*Opera bianca*, in parte per l'incapacità di tenere il passo e imporsi sul mercato in concorrenza con Lione e Parigi, capitali della moda, in parte per la difficile gestione politica e fiscale di questo mercato. Si segnala però come, a giudizio di Carlo Poni, proprio riguardo alle attività dell'*Opera tinta* si sia svolto il primo vero e proprio dibattito di politica economica europeo.²¹ Infatti, a cavallo fra Cinquecento e Seicento mercanti e tessitori dell'*Opera tinta* chiedono di alleggerire i dazi sull'importazione-esportazione di materia greggia per introdurne di più in città aumentando i profitti, e di impedire l'esportazione dei semilavorati (la cui qualità è la migliore del mondo) rendendo il prodotto finito un'esclusiva bolognese da vendere a prezzi altissimi. A questa proposta si oppongono però mercanti di organzino e direttori di mulini non appartenenti all'*Opera tinta* temendo che la chiusura delle esportazioni anziché nobilitare il prodotto bolognese avrebbe spostato gli acquirenti su altri mercati, facendo aumentare la disoccupazione e l'emigrazione delle maestranze, quindi dei "segreti del mestiere", con grande danno per l'intero settore. La questione pare così importante che anche la stampa e l'opinione pubblica ne sono coinvolte e si diffondono *pamphlet* d'informazione per sensibilizzare i cittadini e influenzare il potere politico.

19. Poni, 1989, p. 332. Inoltre, Poni prosegue la sua riflessione notando che la proporzione media dei tessitori rispetto alle tessitrici è 1:7, rapporto che anticipa il rovesciamento realizzato per il cotone da Arkwright pochi decenni più tardi quando il *cotton mill* sostituisce il rapporto filatore-tessitore 1:5 al tradizionale 3:1, riducendo radicalmente i costi di produzione. Per questo, sostiene Poni, il modo di produzione del settore serico a Bologna nei secoli XVI-XIX è solo quantitativamente ma non sostanzialmente diverso da quello prodotto dalla Rivoluzione industriale inglese nel Settecento.

20. Un modello meccanico funzionante di ruota idraulica e uno di filatoio meccanico in scala sono custoditi presso il Museo del Patrimonio Industriale di Bologna e sono stati realizzati in collaborazione con l'Istituto Aldini-Valeriani per la mostra "Macchina Scuola Industria" (1976-1980).

21. Poni, 1989, p. 344.

Bologna allo specchio

Nel 1575 Papa Gregorio XIII interviene a favore dell'*Opera tinta* proibendo l'esportazione di organzini, ma l'ordine viene disatteso perchè ritenuto dannoso. Nel 1589, viene ribadita l'interdizione da Sisto V, ma appena quattro anni dopo viene revocata per l'avverarsi delle infauste previsioni dei direttori dei mulini: la disoccupazione e l'emigrazione delle maestranze stanno diffondendo i particolari del mulino "alla bolognese" nei centri urbani più vicini. La mediazione proposta da Sisto V si rivela disastrosa: propone di non impedire l'esportazione di organzino ma di gravarla di un pesante dazio riscosso fra l'altro non dalla Camera del Comune ma dalla Camera Apostolica per la costruzione della cattedrale di San Pietro.

Ovviamente, non ci sono risposte positive a questo provvedimento. La disoccupazione rimane stabile, l'esportazione cala ancora e il senato non può neanche usare i proventi del dazio per sopperire alla crisi economica. Fra vicende alterne si ottiene infine la soppressione del dazio nel 1617 a fronte però dell'impegno della città a provvedere alle spese per il compimento di San Pietro.

L'*Opera bianca* invece, produce esclusivamente veli prodotti da bachi bolognesi, non è consentita l'esportazione di bozzoli e il prodotto deve uscire dalla città solo finito: l'intero processo produttivo si svolge in città per mantenerne segreti i metodi. Il mercato dei bozzoli è gestito in condizioni di estremo protezionismo, infatti viene garantita la vendita di tutta la produzione di bozzoli sul mercato cittadino, i veli prodotti a Bologna sono poi venduti in regime di monopolio in tutto il mondo, e persino il potere politico ha interesse a far funzionare il settore serico perchè ne deriva un gettito fiscale di grande importanza per il bilancio cittadino. (Fig. 8)



Fig. 8 Riproduzione funzionante in scala 1:2, realizzato dal Museo in collaborazione con gli Istituti Aldini Valeriani, ed esposto per la prima volta nel 1986 alla XVII Triennale di Milano "Il luogo del lavoro. Dalla manualità al comando a distanza".

Si notino in particolare le ridotte dimensioni della ruota idraulica rispetto a quelle del filatoio (sulla destra) e le proporzioni ottenute dal confronto con figure umane adulte e infantili: si ricorda che l'impiego dei bambini e delle donne nel filatoio era particolarmente diffuso anche perché le dimensioni delle mani, particolarmente piccole, rendevano più agevole il lavoro di sistemazione della seta negli incannatoi.

(Riprese 1-8 effettuate all'interno del Museo del Patrimonio Industriale di Bologna da Christian Deligia.)

Fino alla metà del Seicento l'*Opera bianca* mantiene il ruolo di *price maker* garantendosi ampi margini di guadagno, ma a partire dal secolo successivo si comincia a sentire la necessità di riformare il sistema fiscale e alleggerire i costi della produzione a causa della pressione dei mercati concorrenti; nella seconda metà del Settecento due grosse crisi mettono a dura prova l'intero sistema serico. Il primo stock di merci invendute si registra nel 1769, ma la questione non viene affrontata in modo deciso dalla classe dirigente. I mercanti dell'*Opera bianca* allora fondano la Società dei Mercanti che ha come scopo la regolazione della produzione, dei prezzi, dei salari e dei licenziamenti per ridurre al minimo la concorrenza e ridistribuire i profitti. I capitoli della Società restano per lo più segreti ma quelli sottoposti all'attenzione del senato e del legato Boncompagni ne ottengono l'approvazione.

Nel 1771 viene dato alle stampe uno scritto anonimo, firmato "Mercante olandese", che critica aspramente il sistema corporativo dell'*Opera bianca* ritenendolo anacronistico rispetto alla situazione internazionale. Infatti, essendosi ormai diffuso il *know how* della filatura e tessitura della seta, ed essendosi moltiplicati i mercati in cui cercare la materia greg-

gia, il rigido protezionismo bolognese non può risultare che dannoso. La proposta del “Mercante olandese” è di liberalizzare la produzione e il mercato dei bozzoli, incentivare la concorrenza e contemporaneamente abbassare la pressione fiscale, per abbassare il prezzo del prodotto finito e renderlo nuovamente competitivo sul mercato. Ma il senato non è disposto a rinunciare ai proventi del dazio, e i lavoratori non vedono di buon occhio la dislocazione delle attività nelle campagne dove la manodopera ha un costo inferiore, nessuno quindi capisce l'importanza e la modernità dei provvedimenti suggeriti e si preferisce sperare che la crisi sia passeggera.

Un nuovo stock di invenduto però, fra il 1788 e il 1790, riporta l'attenzione sul problema della seta.

La società dei Mercanti si scioglie e migliaia di operai sono senza lavoro. Il senato nomina una commissione, la Deputazione sopra l'affare dei veli, che adotta provvedimenti incredibilmente moderni, istituendo fondi a sostegno dell'occupazione, pensioni per i lavoratori più anziani affinché lascino il lavoro, e incentivando il reimpiego delle maestranze in altri settori; da questi provvedimenti sono naturalmente escluse le donne, le quali però trovano generalmente assistenza nella rete sociale delle istituzioni caritative. La Deputazione riesce in questo modo a scampare il pericolo di rivolte e sommosse popolari, ma non risolve purtroppo il problema delle esportazioni e il numero dei mulini e degli opifici da seta continua a calare inesorabilmente.

Nel 1797 Napoleone Bonaparte è ormai in città. Solo 18 mulini da seta sopravvivono ancora alla crisi, sono state abolite le Arti e tutte le forme corporative e il Banco del Monte e tutte le sete giacenti sono di proprietà francese; sebbene la Deputazione abbia concesso ogni possibile liberalizzazione nulla cambia, le produzioni non si spostano nelle campagne, non si ravviva la produzione.

Già nei primi decenni dell'Ottocento, nelle terre confiscate alla Chiesa da Napoleone vengono estirpati i gelsi nei quali per secoli sono stati coltivati i bachi da seta e piantata la canapa.²²

Il filatoio idraulico e il setificio sono ormai racchiusi nel passato recente dell'industria bolognese.

Prime conclusioni

Alla fine del Settecento, nelle aree circostanti della pianura padana cresce la produzione di seta, ma la concentrazione industriale del settore serico, così simile ai “distretti” del Novecento, realizzata a Bologna non avrà uguale in nessun'altra città europea, sia perché sono uniche le condizioni territoriali che l'hanno caratterizzata, sia perché manca altrove il possesso esclusivo di un *know how* così innovativo come quello rappresentato dalla torcitura meccanica.²³

Tralasciando le congiunture internazionali di certo non favorevoli, sono tre i principali fattori interni che hanno determinato la scomparsa del setificio bolognese: innanzitutto l'impossibilità di rispondere con tecnologie e innovazioni adeguate alla diffusione del “mulino alla piemontese”, che nel Settecento produce sete di miglior qualità a prezzi più competitivi, dovuta al disinteresse da parte delle istituzioni scientifiche, lo Studio innanzitutto, verso gli argomenti pratici, economici industriali su cui si fonda la vita stessa della città. In secondo luogo vi è l'incapacità del sovrano pontefice, che ha tanto potere sulla città, di farsi carico dei suoi problemi, investendo denaro e competenze nell'adozione di politiche economiche utili a mantenere competitivo il settore trainante dell'economia cittadina. Infine, l'inadeguatezza della classe imprenditoriale ad uscire dalle logiche politiche particolaristiche per cercare nell'innovazione e nello spirito d'impresa la via d'uscita dall'*empasse* fatale in cui si trova agli esordi dell'Ottocento.

Bologna “la Dotta”

Abbiamo visto come la vivacità della città nel lungo periodo compreso fra il XII e il XVIII secolo non sia legata esclusivamente alle attività dello Studio, e come quest'ultimo resti invece piuttosto immobile di fronte al dinamismo e alle richieste della città produttiva. E' ora perciò di vedere di cosa si occupassero effettivamente le personalità intellettuali scientifiche bolognesi, esaminando in particolare il periodo compreso fra XVI e XVIII secolo.

Problemi d'acqua fra Bologna e Ferrara

Le opere di epoca romana hanno disegnato il territorio padano senza rilevanti modificazioni fino al XII secolo quando si assiste invece ad un riassetto del sistema idrico causato da due rotte del Po in località Ficarolo (1152 e 1192), attraverso cui il fiume si apre un nuovo varco verso il mare. Il nuovo corso del fiume determina il depauperamento idrico del Po di Primaro e di quello di Volano (che si interriscono progressivamente) e problemi di instabilità, fra secche e inondazioni, nella pianura fra Bologna e Ferrara che diventa paludosa e inutile alla coltivazione.²⁴

22. Poni, 1989.

23. Guenzi, 1993, pp. 149-153.

24. Per le notizie qui contenute si fa riferimento in particolare a:

- G. Gottardi - A. Bugini - S. Caprini - M. Manferrari, 2001.

- C. Maffioli, *La scienza delle acque e la questione del Reno. Il Seicento*, in Tozzi Fontana M. (a cura di), “Bologna e l'invenzione delle acque. Saperi, arti e produzione tra '500 e '800”, Compositori, Bologna, 2001.

Bologna allo specchio

La questione della regolazione delle acque viene affrontata seriamente solo nel Rinascimento quando la fine delle esperienze comunali e delle città marinare riportano gli investimenti nel campo dell'agricoltura e diviene necessario bonificare le zone paludose, proteggere i campi e rendere navigabili quanti più corsi d'acqua possibile. Da qui prende vita un proficuo interesse per le applicazioni pratiche degli studi scientifici, i dispositivi tecnici e le sperimentazioni; la tecnica comincia ad attrarre gli studiosi al pari delle discipline teoriche, acquisendo autonomia man mano che fornisce risultati utili nella quotidianità, e l'ingegneria idraulica vive un periodo di grande fervore in tutta Europa preparando il campo alle teorie di Galileo e Newton e alla nuova materia che prenderà il nome di *idrodinamica*. Fondamentale è l'uscita degli scienziati-artisti dalle corti e l'emergere della nuova figura del matematico-ingegnere; con l'opera di Benedetto Antonio Castelli, allievo di Galileo, *Della misura delle acque correnti* (1628), nasce l'ingegneria idraulica come disciplina fisico-matematica, ma sono numerose le personalità che hanno contribuito allo studio delle acque per la soluzione del problema delle esondazioni del Po, e la navigabilità di tratti fra Bologna, Ferrara e Venezia. Dopo le rotte di Ficarolo nasce una secolare diatriba fra Bologna e Ferrara circa l'immissione del Reno nel Po per consentire la navigazione fra le due città e le conseguenze per le valli; la questione non troverà mai soluzione ma ha il merito di creare attorno all'acqua un interesse e una partecipazione tali da produrre alcune fra le migliori scoperte scientifiche del periodo oltre alla nascita dell'Idrometria come scienza riconosciuta internazionalmente.

Non mancano pertanto fra i protagonisti di questo capitolo della storia cittadina le istituzioni politiche, lo Studio e personalità di rilievo scientifico quali Benedetto Castelli, Giovanni Domenico Cassini, Domenico Guglielmini e in seguito Eustachio Manfredi.

Visite pontificie e consulenti illustri: la matematica entra nelle materie d'acqua

Nel 1598 Ferrara entra a far parte dello Stato Pontificio come avamposto politico sul Po e sulle valli per contrastare il dominio veneziano nei traffici fluviali.

Dato che occorrono opere di bonifica e navigabilità del Po di Ferrara bisogna rivedere anche il corso del Reno, l'affluente più instabile. Con un *Breve* si stabilisce nel 1604 la diversione del Reno dal Po di Ferrara e l'incanalamento verso le valli San Martina e Marrara; ben presto ci si rende conto dei pericoli che questa operazione presenta sul territorio ma si preferisce ignorare le rimostranze provenienti sia dai bolognesi sia dagli ecclesiastici residenti nelle valli in nome degli obiettivi politici prefissati; tuttavia, di lì a poco un'ampia zona valliva, una fra le più fertili, viene sommersa d'acqua impaludandosi e una lunga carestia riduce fortemente la popolazione. Negli anni successivi continua l'avanzata delle paludi e l'interrimento dei rami minori del Po che non ricevono abbastanza acqua: i periti pontifici e municipali si arrendono alla propria inadeguatezza e alla scarsità di fondi e si rinuncia alla navigazione diretta con Ferrara.

Per anni ancora si susseguono le proposte di periti per l'inserimento del Reno nel Po, ma vengono puntualmente respinte da Ferrara che pur tentando di risolvere l'impaludamento, non vuole rinunciare ai progetti pontifici di diventare il più grande scalo fluviale sul Po.

Dal canto suo, lo Stato Pontificio non sa proporre altro che innumerevoli quanto inconcludenti visite papali e ispezioni tecniche. Nel 1625 una nuova visita papale porta con sé una novità: il legato pontificio Ottavio Corsini nomina quale perito *super partes* Benedetto Castelli, matematico e maestro dello Studio di Pisa. La scelta di Castelli è significativa perché per la prima volta viene coinvolta un'istituzione laica e per di più estranea alle tematiche cittadine, inoltre segnala l'intenzione dello Stato Pontificio di considerare la bassa pianura padana un investimento tale da giustificare il ricorso ad una competenza autorevole ed estremamente competente ma esterna alla curia, anche in un periodo di crisi economica. La proposta avanzata da Castelli di deviare il Reno e il Panaro insieme e poi immetterli entrambi nel Po di Ferrara piace alla Santa sede, ma viene avversata da Ferrara e comunque rinviata per il sopraggiungere della peste.

Castelli tuttavia risponde alle critiche ferraresi nel trattato *Della natura delle acque correnti* (1628), con il quale dimostra che le tesi della controparte si fondano su un errore matematico e sull'incompleta valutazione delle variabili in gioco. Ferrara, un tempo *leader* nelle materie d'acqua per un'antica tradizione legata all'architettura delle acque di stampo rinascimentale, non accetta di buon grado l'introduzione di matematici in questo campo, ritenendo che la matematica non sia in grado di dare riscontri certi sulle realtà di fatto; questa presa di posizione rappresenta una resistenza al nuovo clima culturale del Seicento, nel quale lo scienziato di ispirazione galileiana deve riunire in sé sia il sapere scientifico teorico che il "saper fare" tipico della tradizione artigianale.

L'ispezione pontificia del 1660, presieduta dal cardinale Federigo Borromeo, prevede la partecipazione ai lavori di Giovanni Domenico Cassini, matematico e astronomo dell'Académie Royale des Sciences, il quale ripresenta con le opportune modifiche, la soluzione di Castelli. Infatti propone di immettere il Reno nel Po Grande ma attraverso la via più breve, direttamente nel Po di Lombardia così da seguire il più possibile la via "naturale", quella che la natura stessa disegnerebbe.

Domenico Guglielmini

Verso la fine del Seicento, l'Assunteria dei Confini e delle Acque si rende conto della necessità di creare una scuola di studi sulle questioni d'acqua in grado di controbattere non solo sul piano pratico ma anche su quello teorico ai periti

ferraresi creando dei veri e propri professionisti. Lo Studio però è in grossa crisi economica perchè il dissesto idrico del Navile comporta una diminuzione dei traffici e quindi delle entrate del dazio. Nel 1678 il senato accoglie la richiesta di Domenico Guglielmini, giovane medico formato all'approccio galileiano, allievo di Malpighi e Montanari, di ricoprire la cattedra di matematica dello stesso Montanari ora rimasta vacante; nel 1681 gli viene affidato dall'Assunteria dei Confini e delle Acque l'incarico di affiancare il perito Camillo Saccenti nelle rilevazioni sul Reno. (Fig. 9)



Fig.9 Domenico Guglielmini (1655-1710)

L'intento è fare di Guglielmini non solo uno scienziato-tecnico competente e autorevole, ma anche un politico: gli viene perciò attribuito uno stipendio pagato dall'Assunteria stessa, con l'obbligo di partecipare ad ogni occasione pubblica riguardante le acque e di tenere lezioni private in casa sua gratuitamente. Egli deve inoltre riferire e aggiornare non solo l'Assunteria ma anche la Camera Apostolica, da cui dipendono l'approvazione e il finanziamento dei lavori. Infine, deve confrontare e controllare i dati ottenuti dai ferraresi, e in questo Guglielmini opera una vera rivoluzione, imponendo l'omogeneizzazione delle unità di misura e dei parametri e così introducendo il metodo scientifico nell'ambito tecnico delle rilevazioni. La missione si conclude l'anno successivo e il senato, soddisfatto del lavoro di Guglielmini, lo nomina *sovrintendente alle materie d'acque*, ma con incarico provvisorio e stipendiato dalla Camera della Seta Forestiera; più volte inoltre si fa il suo nome per un incarico di sovrintendenza a tempo pieno e di lunga durata, ma la Gabella Grossa non può permettersene il mantenimento e non si trovano altri finanziamenti; solo nel 1687 viene indetto un vero bando di concorso per la nomina di sovrintendente alle materie d'acque vinto naturalmente da Guglielmini e finanziato ancora dalla Camera della Seta Forestiera.

Fra il 1686 e il 1691 l'attività diplomatica e di mediazione condotta da Guglielmini è intensissima: egli infatti deve controbattere alle fantasiose proposte ferraresi sulla sistemazione del Reno e lo fa rispolverando gli scritti di Cassini e sostenendo che nessuna soluzione può essere felice e duratura senza il conforto della natura, perchè essa non si adegua a ciò che si allontani troppo da lei, pertanto non ha senso il progetto ferrarese di far giungere il Reno al mare attraverso le valli perchè ciò ne allungherebbe a dismisura il naturale percorso, con il conseguente rischio, ormai tristemente noto, delle inondazioni e delle secche. Fra il 1690 e il 1691, Guglielmini pubblica l'*Aquarum fluentium mensura nova metodo inquisita* che si pone come base teorica della misura delle acque correnti.

Nel 1692 papa Innocenzo II incarica due cardinali, Francesco Barberini e Ferdinando D'Adda, di raggiungerlo sulla situazione delle acque padane. La visita parte all'inizio dell'anno successivo dalla chiesa di Casalecchio e ha un enorme seguito di tecnici, matematici, notai e gente del posto, e nel procedere si accendono controversie sempre più aspre. Tuttavia Guglielmini, che gode della massima stima dei cardinali, riesce a dimostrare con esperimenti *in loco* quanto ha già scritto sulla carta, cioè la maggior facilità di far seguire il corso del fiume verso nord anziché verso est dove si interra più facilmente e punta quindi a soluzioni che la natura possa accettare senza ribellarsi come era successo con le rotte di Ficarolo e poi ancora con quella disastrosa del 1604.

I risultati della visita D'Adda-Barberini resteranno segreti e nessun provvedimento viene preso per attuare il progetto di Guglielmini; a riproporlo e difenderlo sarà Eustachio Manfredi molto tempo dopo ma senza riuscire a convincere Ferrara. Dal canto suo ancora una volta lo Stato Pontificio, vista l'aperta ostilità riscontrata, opta di fatto per una politica di non intervento e nomina un'ulteriore commissione tecnica.

Negli anni immediatamente successivi alla visita D'Adda-Barberini cresce l'interesse per la nuova scienza delle acque anche grazie all'opere di importanti scienziati, alla diffusione dei metodi e delle acquisizioni della scuola galileiana ed è sempre più forte l'esigenza di dare stabilità e sistematicità allo studio delle acque per l'importanza che esse rappresentano nella città e nel territorio. Tuttavia, le casse dell'Assunteria di Studio sono esauste non solo per i mancati pagamenti della Gabella Grossa, ma anche perchè il generale stato di decadenza dello Studio fa sì che gli studenti stranieri preferiscano altri centri intellettuali.

Per quanto stimato e applaudito anche in ambito internazionale, Guglielmini non riesce ad ottenere il riconoscimento istituzionale che meriterebbe né una cattedra propria. Le cose cambiano però in seguito al rinvenimento fortuito di una postilla al testamento di un nobile veneziano, tale Alvise Venier che, in caso di mancanza di eredi diretti, destina la propria eredità allo Studio Bolognese; dopo dieci anni di controversie legali, Bologna ottiene una parziale vittoria e quindi una somma tale da permettere l'istituzione di una cattedra: è il 1694 e la prima cattedra in materie d'acqua d'Europa, quella di Idrometria, è istituita a Bologna e affidata a Domenico Guglielmini.

Bologna allo specchio

Nel 1697 Guglielmini pubblica *Della natura dei fiumi* nel quale si trova la forma più compiuta della sua dottrina sulla misura delle acque correnti e riordina in modo sistematico il materiale ottenuto in anni di lavoro affiancandolo a precisi riferimenti alle realtà di fatto e alle esperienze empiriche svolte, dedicando inoltre il lavoro all'abate Bignon, direttore dell'Académie des Sciences di Parigi che l'ha appena nominato *associé étranger*.

Solo un anno più tardi, nel 1698, l'Università di Padova propone a Guglielmini un'offerta irrefutabile: la cattedra di matematica, quella di medicina e uno stabile e onorevole stipendio. L'Assunteria di Studio non è in grado di fare una controproposta competitiva, la Camera Apostolica non intende sopperire alle finanze dello Studio e Guglielmini, per molteplici ragioni si trova ad accettare l'offerta padovana; tuttavia si mostrerà sempre fedele alla sua città e avvierà una collaborazione scientifica fra i due Centri universitari che farà del polo Bologna-Padova l'area di maggior produzione e organizzazione culturale italiana per tutto il Settecento.

Verso la fine del 1709 Guglielmini si ammala di una malattia nervosa e pochi mesi dopo, nel 1710, muore, le sue spoglie giacciono nella chiesa di S. Massimo e un monumento celebrativo lo ricorda nella chiesa di S. Antonio a Padova. La cattedra di Idrometria sopravvivrà ancora quasi un secolo, ma già alla fine del Settecento, con la divisione fra idraulica e meccanica razionale dei fluidi, le teorie di Guglielmini spariranno dai contributi più originali delle opere di Newton, Bernoulli e D'Alambert in materia d'acqua, segno dell'antico ritardo della scienza italiana nella matematica e della difficoltà di applicare metodi analitici a fenomeni complessi come quello dell'acqua corrente.²⁵

Le Accademie, lo Studio e l'Istituto delle Scienze

Abbiamo visto dunque come sul finire del Seicento lo Studio attraverso una grande crisi mentre il settore produttivo, in particolare la seta, viva il suo momento migliore. Ci si potrebbe aspettare che le energie sottoutilizzate dello Studio vengano impiegate per lo studio e l'innovazione nel settore trainante dell'economia cittadina, ma questa sinergia non si verificherà. Si diffonde anche in Italia, infatti l'ideale baconiano di una scienza socialmente utile fondata sul metodo scientifico e sulla collaborazione interdisciplinare e internazionale fra intellettuali e scienziati. Si percepisce l'esigenza di riformare le istituzioni culturali per un'organizzazione pubblica e collettiva della ricerca e della cultura in generale, ma questi progetti restano disattesi almeno fino alle riforme napoleoniche perchè le università europee rimangono centri conservatori legati alla cultura classica tradizionale e ad ineliminabili forme di privilegio.

Gli intellettuali più progressisti, pur facendo parte dell'organico universitario si organizzano in Accademie per l'attività sperimentale. Le Accademie talvolta sono promosse dallo Stato stesso (Académie des Sciences), altre volte nascono dalla collaborazione fra tecnici, scienziati e imprenditori, altre ancora, ed è il caso italiano, per iniziativa privata di nobili, mecenati e potenti appassionati di scienza.

In questo caso, le attività hanno sede per lo più nelle abitazioni private, dove è possibile sfuggire alla censura della Chiesa e delle istituzioni universitarie; fra gli esempi italiani abbiamo l'Accademia degli Inquieti e l'Istituto delle Scienze, fondato da Luigi Ferdinando Marsili nel 1714. (Fig. 10)

Le personalità più forti (si vedano le proposte di Antonio Felice Marsili prima, e dello stesso Luigi Ferdinando poi) si battono ancora per una riforma dell'Università, ma provvedimenti utili quale la verifica della preparazione dei docenti, la razionalizzazione delle risorse amministrative e umane o le gratificazioni economiche per merito, vengono duramente osteggiate in una strenua difesa dello *status quo*.²⁶

Nel 1709, di ritorno da travagliati viaggi e spedizioni militari, Luigi Ferdinando Marsili, nobile e colto autodidatta bolognese, si dedica all'organizzazione degli appunti e del materiale raccolto nel periodo trascorso all'estero per farne dono all'Archiginnasio, il quale però non ha spazi né le capacità necessari ad accogliere e mettere a frutto il materiale. Marsili allora invia all'Assunteria uno scritto intitolato *Parallelo dello stato moderno dell'Università di Bologna con le altre di là de' monti* nel quale propone un piano di ammodernamento dello Studio aggiungendo a molti dei suggerimenti proposti venti anni prima dal fratello, anche una riorganizzazione delle cattedre che dia più spazio alle matematiche e riduca invece quello delle materie letterarie, raccomandando inoltre incentivi alla ricerca scientifica, un rapporto di col-



Fig.10 Luigi Ferdinando Marsili (1658-1730)

25. C. Maffioli, *Domenico Guglielmini, Geminiano Rondelli e la Nuova Cattedra d'idrometria nello studio di Bologna (1694)*, in M. Cavazza (a cura di), "Rapporti di scienziati europei con lo Studio bolognese tra '600 e '700", Istituto per la storia dell'Università di Bologna, Bologna, 1987.

26. Per un'analisi delle riforme proposte da Antonio Felice Marsili si rimanda a:

M. Cavazza, *Settecento inquieto. Alle origini dell'Istituto delle Scienze di Bologna*, Il Mulino, Bologna, 1990, pp.79-117.

laborazione fra discipline scientifiche e pratica sperimentale con inserimento di tecnici e ingegneri, e soprattutto un'ampia diffusione a mezzo stampa dei risultati conseguiti.

Nell'impossibilità di vedere attuate le riforme proposte in ambito accademico, fra il 1711 e il 1713, Marsili prepara la nascita di un nuovo centro di cultura, autonomo rispetto allo Studio ma complementare ad esso, dove siano prevalenti le attività laboratoriali e sperimentali e le lezioni siano tenute dagli stessi professori dello Studio, purché bolognesi, su incarico quinquennale, con l'intento di formare una generazione di scienziati e intellettuali in grado di riformare dall'interno l'Università tradizionale. Nella collegialità, nell'eclittismo e nell'attenzione al complesso Marsili vede il segreto dell'innovazione e della vera riforma della cultura; inoltre, affinché possa ricoprire un ruolo attivo e rispondere davvero alle esigenze collettive, le attività di questo nuovo centro devono essere aperte a tutti, finanziate da fondi pubblici e sostenute dalle autorità politiche.

È il 1714 e l'Istituto delle Scienze è pienamente attivo, ha sede a Palazzo Poggi, un'organizzazione del personale snella ed efficiente e offre un sistema di laboratori e collezioni ineguagliato in Europa; vi sono inserite inoltre con statuti autonomi ma coordinate all'Istituto, l'Accademia *Clementina* (arte e architettura) e l'Accademia delle Scienze dell'Istituto, nuovo nome dell'Accademia degli Inquieti nata nel 1690 per iniziativa di Eustachio Manfredi e legata alla famiglia Marsili del 1705. È a quest'ultima che Marsili dedica particolare attenzione ispirandosi alla stessa idea della storia della natura e delle arti che caratterizza il nucleo teorico della Royal Society, nel tentativo di fondare una nuova filosofia della natura. A ribadire la natura pratica e immediatamente spendibile sul territorio del nuovo Istituto vi è il progetto di dotare le stanze non solo di mappe e progetti, ma anche di modelli in scala (ad esempio quelli in latta dei canali per lo studio delle acque correnti) e attrezzature per gli esperimenti.

Purtroppo l'auspicato legame con il territorio e la collaborazione fra l'Istituto e la scienza pura non si verificherà, in parte per la difficoltà di reperire finanziamenti stabili e garantiti presso la Santa Sede (mal disposta verso le attività dell'Istituto, il quale essendo più autonomo rischia di diffondere dottrine in contrasto con le Scritture) o presso privati, in parte perché manca una vera volontà politica di procedere al completamento del progetto, che non viene sentito come prioritario viste le drammatiche condizioni di crisi economica, in parte perché l'apertura al pubblico (generalmente quella classe agiata che poi finanzia le attività) crea problemi e conflitti sulla gestione di fondi e spazi e sugli interessi scientifici veri e proprio; non ultimo, gli statuti stessi dell'Accademia dell'Istituto vietano ogni contaminazione con le macchine e le produzioni, e quindi quell'attività di consulenza che caratterizza ad esempio l'Académie des Sciences e che avrebbe forse potuto risollevare le sorti dell'economia bolognese con un effettivo coinvolgimento nelle attività produttive cittadine.

Nel 1728 Marsili lascia Bologna, deluso dall'impossibilità di gestire la sua stessa creazione, con l'amarezza di vederla vittima degli stessi errori, campanilismi, giochi di potere e scarso entusiasmo che hanno decretato la decadenza dello Studio. Nel 1745 papa Benedetto XIV (Prospero Lorenzo Lambertini), grande estimatore di Luigi Ferdinando Marsili, rifonda l'Istituto e l'Accademia delle Scienze potenziandone i contatti, l'attività e le dotazioni imponendo ad esempio che una copia di ogni libro stampato a Bologna dopo il 1755 fosse donata alla biblioteca. Nel 1770 il governo dell'Istituto passa ad una Assunteria che assume il controllo delle nomine degli accademici e ne organizza in modo più efficiente la gestione: finalmente una nuova forza politica riesce a superare le divisioni fra clero, nobili e borghesi e a concentrare gli interessi sul comune obiettivo del rilancio dell'Istituto.

L'attività dell'Istituto delle Scienze viene riportata ai livelli delle analoghe istituzioni europee e i risultati non tardano ad arrivare perché è proprio nelle sue stanze che circa venti anni più tardi, davanti a moltissimi uditori e in una cornice piena di prestigio, Luigi Galvani e Giovanni Aldini presenteranno al pubblico le loro più importanti scoperte.²⁷

Conclusioni.

Il fatto che due esperienze così importanti per la storia di Bologna, come il mulino da seta e l'Università, siano nate e cresciute su un terreno comune e nello stesso lasso di tempo, avrebbe potuto far credere che ci fossero rapporti di reciproca fondazione e che avessero trovato l'una nell'altra gli incentivi e la complementarità necessari a renderne dirompente lo sviluppo.

Nel corso dell'analisi però, è emerso che non si è verificata quella *joint venture* che ci si sarebbe potuti aspettare fra istituzioni scientifiche e iniziativa imprenditoriale.

27. Per una analisi approfondita del ruolo delle accademie bolognesi, in particolare riguardo all'Accademia degli Inquieti e all'Istituto delle Scienze e per le notizie storiche e biografiche qui riportate si rimanda in particolare a:

- M. Cavazza, *La «Casa di Salomone» realizzata?*, in Università degli Studi di Bologna, "I materiali dell'Istituto delle Scienze", Cooperativa Libreria Universitaria Editrice Bologna, Bologna, 1979.

- M. Cavazza, *L'insegnamento delle scienze sperimentali nell'Istituto delle scienze di Bologna*, in Pancaldi G. (a cura di), "Le Università e le scienze: prospettive storiche e attuali", CIS Università degli Studi di Bologna, Bologna, 1993.

- M. Cavazza, *L'Istituto delle Scienze: il contesto cittadino. La nuova «Casa di Salomone»*, in G.P. Brizzi-L. Marini-P. Pombeni (a cura di), "L'Università a Bologna. Maestri studenti e luoghi dal XVI al XVIII secolo", Pizzi, Milano, 1988.

- A. Angelini (a cura di), *L'Istituto delle Scienze e l'Accademia*, in "Anatomie Accademiche", vol. III, Il Mulino, Bologna, 1986.

Bologna allo specchio

Infatti, l'esperienza del settore serico sottolinea come le innovazioni decisive per lo slancio produttivo (ad esempio l'applicazione della ruota idraulica al filatoio meccanico, o la trasformazione dell'abitazione privata in opificio) siano state introdotte quasi per caso e comunque grazie all'ingegno delle maestranze specifiche del settore, all'intraprendenza degli imprenditori e alla loro capacità di cavalcare gli eventi e incentivare l'innovazione, non al contributo scientifico-tecnologico delle istituzioni di competenza, prima fra tutte lo Studio. I centri culturali, dal canto loro, solo fra Seicento e Settecento, in pieno spirito galileiano, hanno promosso una scienza *pratica*, intesa tuttavia nel senso di *sperimentale*, cioè che trovasse conferme nell'ambito del laboratorio: questo non significa che la scienza stesse diventando tecnologia applicata alle macchine, al lavoro, alla produzione, né che costituisse una risposta alle esigenze chiaramente espresse dal settore produttivo.

Solo di tanto in tanto alcune menti illuminate dell'intellettualità bolognese (si pensi a Domenico Guglielmini e allo stesso Luigi Ferdinando Marsili) hanno impiegato le proprie risorse scientifiche per la soluzione di problemi pratici e contingenti, sviluppando comunque soprattutto la scienza pura, senza compromettersi con la venale componente imprenditoriale.

Neppure le forze politiche (né quelle locali, né quelle centrali pontificie) hanno compreso l'importanza fondamentale di un investimento scientifico nell'innovazione tecnologica del settore produttivo e hanno preferito invece incentivare la soluzione di quei problemi dai risvolti politici e diplomatici, come il taglio del Reno e la navigabilità del Navile, che potevano assumere contorni difficili nei rapporti con le città limitrofe, senza considerare però che per commerciare con Venezia e l'Europa attraverso il Po, o per fare di Bologna e Ferrara la provincia e lo scalo più importanti dello stato Pontificio, occorreva prima fornire a queste due città, non solo strutture e condizioni geografiche, ma la materia prima, il benessere e il prestigio pari a quelli della stessa Venezia.

28. M. Ciardi, *Ordine e progresso: il ruolo sociale delle scienze fisiche nel Regno di Sardegna durante la Restaurazione*, in F. Abbri - M. Segala (a cura di), "Il ruolo sociale della scienza (1789-1830)", Leo S. Olschki, Firenze, 2000.

29. C. Poni, *Scenari e fuori scena di un teatro di macchine*, in V. Zonca, *Novo teatro di machine et edifici*, (1607), Il Polifilo, Milano, 1985.

Relazione dei Giochi della Chimica 2010

Mario Anastasia

*Responsabile Nazionale dei Giochi della Chimica
Dipartimento di Chimica, Biochimica e Biotecnologie per la Medicina
Via Saldini, 50 - 20133 Milano*

I Giochi della Chimica sono una manifestazione nazionale annuale, patrocinata dal Ministero della Pubblica Istruzione e organizzata dalla Divisione di Didattica Chimica della Società Chimica Italiana (SCI). La manifestazione ha lo scopo di stimolare l'interesse dei giovani verso la conoscenza della Chimica, facendo loro comprendere l'importanza di tale Scienza sia per una corretta formazione di base sia quale ausilio per la comprensione e l'interpretazione di molte altre discipline che altrimenti non potrebbero essere comprese nel loro intimo significato. La competizione è valida per la selezione della rappresentativa italiana alle Olimpiadi Internazionali della Chimica e per la selezione delle eccellenze scientifiche tra i nostri giovani, nostro orgoglio e nostra assicurazione per un futuro degno delle nostre tradizioni e della storia scientifica del nostro Paese. Responsabile dell'organizzazione nazionale è il sottoscritto Mario Anastasia che organizza le selezioni in Italia, prima a livello regionale, e poi a livello nazionale. Per fare ciò si avvale della collaborazione di un gruppo di volontari che costituiscono un comitato scientifico e organizzativo nonché della preziosa collaborazione di tutti i Colleghi Presidenti delle sezioni regionali della SCI e di loro incaricati che ogni anno si incaricano di organizzare, a livello regionale, lo svolgimento delle selezioni regionali. I Presidenti di sezione regionale della SCI ricevono dal coordinatore nazionale una serie di avvisi che girano ai licei e agli istituti tecnici della loro regione in modo da coinvolgere il maggior numero di scuole e di studenti. La competizione, che quest'anno ha compiuto il suo ventiseiesimo anno, è aperta agli studenti di tutte le Scuole Secondarie Superiori che partecipano a tre distinte classi di concorso: la classe "A" riservata agli studenti dei trienni iniziali di qualsiasi tipo di scuola, la classe "B" riservata agli studenti dei successivi bienni (Licei e Istituti tecnici), la classe "C" riservata agli studenti dei bienni a indirizzo chimico degli Istituti Tecnici e Professionali. Dopo una selezione a livello delle diverse Scuole, i professori dei vari istituti inviano a i loro campioni alle selezioni regionali.

Dopo le selezioni regionali, dove i giovani partecipanti devono risolvere 60 quesiti a risposta suggerita che riguardano argomenti di chimica differenziati per le tre categorie: A, B e C (in verità, le categorie A e B hanno in comune 40 quesiti, mentre le categorie B e C hanno in comune 20 quesiti), il primo classificato per ogni categoria, partecipa a una selezione nazionale dei Giochi della Chimica. Questa si svolge da sempre presso il ridente Centro Giovanni XXIII di Frascati, dove vengono proclamati i campioni nazionali delle tre categorie. Il giorno successivo alla gara, si svolge un'ulteriore selezione con problemi a risposta aperta. A questa selezione partecipano i primi classificati delle categorie C e B e ogni ragazzo che non temendo di essere mortificato, dagli esercizi più duri, chiede di partecipare. Con questa gara vengono selezionati 8 candidati che vengono allenati a Pavia, per sette giorni. Tra di essi vengono selezionati i quattro prescelti che partecipano alle Olimpiadi. Quest'anno le Olimpiadi sono alla 42^{ma} edizione e si svolgeranno a Tokyo (vedi icho2010.org/top.html) dal 19 al 28 luglio.

Quest'anno la selezione regionale si è svolta il giorno 15 maggio. Un sabato, come sempre, per poter utilizzare in tutt'Italia le aule universitarie. Le prove nazionali si sono svolte invece il 30 maggio e le selezioni per gli allenamenti si sono svolte il 1° giugno.

I campioni sono arrivati alla stazione ferroviaria Frascati il pomeriggio del 29 maggio. Qui sono stati accolti da un pulmino messo a disposizione, come ormai tradizione, dalla Società Gibertini Elettronica che da sempre si fa carico di fornire questa agevolazione ai partecipanti anche per il giorno del ritorno. Al Centro Giovanni XXIII di Frascati, i partecipanti sono stati accolti dal gruppo di giovani collaboratori e dal Coordinatore nazionale e sono stati alloggiati in camere assegnate per tempo dall'organizzazione che cura che in una stessa camera siano ospitati atleti di due diverse regioni, per favorire l'amicizia tra contendenti. La sera dell'arrivo i partecipanti si sono salutati e hanno cenato assieme in un'allegria serata dove i vecchi partecipanti, allievi e docenti, hanno ritrovato gli amici dell'anno precedente. Molti, infatti, dopo un primo successo ne conseguono altri, stimolati dalla vittoria, fiduciosi di giungere alle Olimpiadi. Alla fine della cena, dove i giovani hanno apprezzato la cucina del nuovo cuoco e l'ospitalità di Padre Antonio, il coltissimo Padre, responsabile del Centro, che personalmente cura l'approvvigionamento dell'ottima pasta di Gragnano, sono state date le istruzioni per la prova del giorno dopo. La graduatoria generale, al momento della stampa di tale relazione sarà già stata pubblicata sul sito della SCI. Qui ricordiamo solo i vincitori nazionali delle tre categorie:

Classe A:

- 1) Stefanini Martino, medaglia d'oro; Emilia Romagna con 152 punti;
- 2) Greco Giovanni, medaglia d'argento; Puglia con 150 punti;
- 3) Caproni Cosimo, medaglia di bronzo; Toscana con 146 punti (Pari merito);
- 4) Paolino Carmine, medaglia di bronzo; Calabria con 146 punti (Pari merito)

Giochi della chimica 2010

Classe B:

- 1) Valsecchi Giorgio, medaglia d'oro; Lombardia con 173 punti;
- 2) Osti Matteo, medaglia d'argento; Veneto con 153 punti (Pari merito);
- 3) Barluzzi Luciano, medaglia d'argento; Umbria con 153 punti (Pari merito);
- 4) Balbi Alice, medaglia di bronzo; Liguria con 152 punti

Classe C:

- 1) Zucchini Luca, medaglia d'oro; Toscana con 160 punti
- 2) Branchi Alberto, medaglia d'argento; Lombardia con 140 punti
- 3) Della Porta Paolo, medaglia di bronzo; Campania con 113 punti

La sera del 30 maggio si è svolta la cerimonia della premiazione. Come al solito i vincitori hanno ricevuto al posto delle medaglie un delfino d'oro della Pomellato, offerto, come tradizione, anche ai pari merito dalla SCI. La Gibertini, come tradizione ha offerto una bilancia all'Istituto del primo classificato della classe C. La Bracco ha offerto mini mouse e penne grafiche a tutti i partecipanti. La Lanxess ha invece offerto ai campioni la possibilità di effettuare degli stage presso i propri stabilimenti in Italia. Il sottoscritto, ha illustrato tale possibilità ai ragazzi, documentando anche con una proiezione la serietà dell'importante Industria Chimica che si mostra sensibile alla manifestazione dei giochi. Anche questa edizione si è svolta quindi con successo e il sottoscritto ha ringraziato oltre al Ministero e alla SCI, tutti coloro che hanno contribuito a renderla possibile. In primis gli studenti partecipanti e i loro professori, tutti i colleghi presidenti delle sezioni regionali della SCI e i loro fiduciari che più da vicino hanno collaborato a rendere possibile l'evento.

Il 1° giugno si sono svolte le prove per selezionare i candidati da allenare a Pavia.

Dopo le prove, sono stati selezionati i seguenti giovani:

Zucchini Luca, dell'ITIS "T. Buzzi" di Prato;
Della Porta Paolo, dell'ITI "E. Fermi" di Sarno (SA)
Branchi Alberto, dell'ITIS "E. Fermi" di Mantova
Barluzzi Luciano, del Liceo Scientifico "Marconi" di Foligno;
Lanotte Nicola, dell'ITIS "Pentasuglia" di Matera
Balbi Alice, del Liceo Scientifico ITI "F. Liceti" di Genova
Valsecchi Giorgio, del Liceo Scientifico ITIS "Badoni" di Lecco
Recchia Giuseppe, dell'ITIS "L. Dell'Erba" di Castellana Grotte (BA)

I giovani sono stati ospitati a Pavia, presso il Collegio Plinio Fraccaro (www.pliniofraccaro.it), dove ormai si tengono gli allenamenti. Il Collegio Fraccaro è sorto nel 1963, ma vanta già molti illustri allievi, tra cui un ministro dell'attuale Governo. E' retto dal Prof Marco Panella che con molto piacere ospita i nostri atleti, convinto dell'importanza che la manifestazione ha per stimolare i nostri giovani a studiare le scienze. Anche la gentilissima e disponibilissima Signora Donatella Marchetti, Economa del Collegio, è felice di ospitare i ragazzi che vengono da lei "adottati" per tutto il periodo degli allenamenti.

Dopo gli allenamenti il gruppo dei prescelti risulta composto da:

Zucchini Luca, dell'ITIS "T. Buzzi" di Prato;
Branchi Alberto, dell'ITIS "E. Fermi" di Mantova;
Barluzzi Luciano, del Liceo Scientifico "Marconi" di Foligno;
Recchia Giuseppe, dell'ITIS "L. Dell'Erba" di Castellana Grotte (BA)

Questi giovani torneranno a Pavia nel pomeriggio dell'11 luglio per un secondo allenamento e da qui partiranno per Tokyo il 18 luglio.

Ed ora un po' di numeri. Alle gare nazionali hanno partecipato circa 7000 studenti a loro volta selezionati localmente da 27-30.000 studenti (vedi Tabella 1). Ciò rappresenta un incremento positivo anche rispetto all'anno scorso.

Tale incremento è dovuto soprattutto alla incrementata partecipazione delle classi A e B, ovvero dei giovanissimi e dei giovani che si avviano agli studi. Costante è invece il numero dei partecipanti alla classe C.

NUMERO DI STUDENTI PARTECIPANTI

	A	B	C	Totale
Abruzzo	47	103	31	181
Basilicata	47	110	35	192
Calabria	220	432	127	779
Campania	119	397	33	549
Emilia Romagna	230	317	63	610
Friuli	126	214	41	381
Lazio	62	200	40	302
Liguria	29	135	10	174
Lombardia	91	179	96	366
Marche	140	185	99	424
Piemonte	115	307	62	484
Puglia	172	359	36	567
Sardegna	42	51	8	101
Sicilia	111	294	64	469
Toscana	124	184	84	392
Trentino Alto Adige	72	73	68	213
Umbria	48	114	22	184
Veneto	193	329	96	618
Totale	1988	3983	1015	6986

		Variazione percentuale rispetto al 2000	
partecipanti	2000	2010	%
Classe A	1464	1988	+30
Classe B	2235	3983	+78
Classe C	909	1015	+10
Totale partecipanti	4608	6986	+60

Anche i dati riguardanti il numero di scuole mostra un incremento notevole di partecipazione delle classi A e soprattutto B.

IIS sono gli Istituti Tecnici Commerciali (Ragioneria) e Geometri

ITIS, ITAS, ITN, ecc. sono gli Istituti Tecnici Industriali, per Agraria, Nautici...

Sotto **Professi** ci sono tutti gli Istituti professionali: **IPSIA, IPPSA, ecc...**

LC sono i Licei Classici

LS e LST sono i Licei Scientifici e Tecnologici

LPP, LSS, LL sono i Licei Psico Pedagogici, Licei Servizi Sociali, Licei Linguistici

SM è la Scuola Militare "Nunziatella" con solo 7 partecipanti alla classe B.

Come si può vedere, i Licei Scientifici e Tecnologici la fanno da padrone e tenete conto che molti altri Licei si nascondono sotto gli IIS, ISS, ecc..

Anche la partecipazione delle scuole delle varie regioni mostra dei dati interessanti, e degli spunti per interpretazioni che al momento lascio al lettore, invitando magari qualche collega a comunicarmi le proprie deduzioni per regione dove fattori locali possono essere determinati e vanno tenuti in considerazione in un'analisi globale complesso.

PARTECIPAZIONE SCUOLE PER REGIONE

	IIS	ISS	IISS	ITCG	ITIS	ITAS	ITN	Ist. D'Arte	Profess.	L C	LS	LST	LPP	LSS	LL	SM	
Abruzzo	3		2		5			1		2		5					18
Basilicata	1		2		3				1			5					12
Calabria	1		4		8			1	6	4		11		3			38
Campania	17		3		12					13		25				1	71
Emilia Romagna	14		7		11					1		12		1			46
Friuli																	0
Lazio																	0
Liguria	1		1		4					3		6					15
Lombardia	7		12		21				1	8		25					74
Marche	9		2		5				3	1		8					28
Piemonte	11		1		11				2	5		21					51
Puglia	7		7		13				2	7		38		1			75
Sardegna	1		3		4				1	1		3					13
Sicilia	13		1		10				1	10		25		1			61
Toscana	11		6		12					6		20					55
Trentino Alto Adige			2		6			1	1	1		13					24
Umbria	3		2		4				1	2		7					19
Veneto	5		1		17			1	1	3		25		3			56
	104		56		146			4	20	67		249		9		1	
								Totale	656								

Per questioni di spazio, le classifiche specifiche della prova regionale compattate (grazie al programma che il Prof. Luciano Casaccia ha donato all'organizzazione dei giochi), saranno pubblicate nel sito della SCI e su Chimica nella Scuola (CNS). Così anche la classifica delle prove Nazionali.

Possiamo quindi chiudere questa breve cronaca degli eventi, concludendo che anche questa edizione si è svolta con successo e soddisfazione di tutti e possiamo ringraziare quanti hanno contribuito a renderla possibile, dagli studenti partecipanti, ai loro professori, a tutti i miei colleghi delle regioni e a quelli che più da vicino hanno collaborato a rendere possibile l'evento. Ci diamo anche appuntamento ai primi di settembre per analizzare più a fondo i risultati che a quel tempo comprenderanno anche quelli delle Olimpiadi.



Premio Nobel per la Chimica 2010.

Mentre sto per dedicare la mia attenzione ad alcune news riguardanti chimica e problemi ambientali in generale, giunge la notizia che l'Accademia Reale delle Scienze di Svezia ha assegnato il premio Nobel per la Chimica 2010 ai professori Richard Heck dell'Università di Delaware (USA), Ei Ichi Negishi della Purdue University (USA) e Akira Suzuki dell'Università di Hokkaido (Giappone) per la loro scoperta circa la possibilità di "accoppiamenti incrociati (cross coupling) catalizzati da palladio nella sintesi organica".

Questo tipo di sintesi permette, grazie all'interazione tra il palladio e gli atomi di carbonio delle molecole, di costruire in laboratorio strutture molto complesse presenti ad esempio in certe molecole organiche naturali. È stato così possibile produrre in laboratorio una sostanza organica anticancerogena molto efficace, scoperta in natura negli organismi di certe spugne marine dove tuttavia è presente in quantità minime. Sempre con il metodo dell'accoppiamento incrociato si producono sostanze con proprietà antivirali, poliolefine complesse oltre ad alcuni led organici utilizzati per schermi ultrapiatti.

Inoltre mentre raccoglievo il materiale per queste note, è giunta la notizia che il premio Nobel per la Fisica è stato attribuito ad Andre Geim e a Kostantin Novoselov, ambedue dell'Università di Manchester per i loro studi sul grafene.

Questa, come si può rilevare dai precedenti numeri della rubrica, è sostanza che possiede proprietà che interessano campi diversi della fisica, della chimica e perfino della biologia. In altre parole, come è già stato osservato, sempre più spesso le ricerche rilevanti finiscono per interessare contemporaneamente discipline diverse.

Le news sono molte e premono.

Non c'è dubbio che la carta stampata continua a mantenere nell'era di Internet una sua ragione d'essere.

Se la pagina sullo schermo del computer è funzionale a una lettura veloce e complessiva degli argomenti, per una lettura meditata molto spesso ricorriamo alla pagina stampata. La volatilità caratterizza la "schermata" ma il lettore attento stabilisce con la pagina stampata un vero e proprio rapporto di familiarità.

Con l'e-book si tenta di modificare anche quest'ultimo aspetto ed è difficile predire come andrà a finire.

Un dato è certo: nell'era dell'ipercomunicazione le news arrivano con una tale frequenza e con una tale rilevanza per cui è praticamente impossibile seguirle all'interno di una rubrica di una rivista cartacea. Alla presente rubrica non rimane che scegliere tra la rilevanza scientifica di alcune notizie e il loro carattere di attualità.

Alcune news.

Come è ormai noto, i nanotubi di carbonio sono cilindri di soli atomi di carbonio aventi un diametro di pochi miliardesimi di metro e le loro proprietà dipendono in modo critico dalla regolarità della loro struttura. Essi fanno intravedere moltissime applicazioni sia in campo chimico che in campo fisico, è quindi cruciale il controllo durante la formazione di nanotubi.

Un gruppo di scienziati dell'Università del Minnesota guidati da Eray Aydil ha verificato come la presenza del gas idrogeno influenza la crescita di detti tubi. I nanotubi infatti crescono a partire da una particella di metallo che si lega al carbonio e la crescita è condizionata dalla presenza dell'idrogeno che a pressioni appropriate favorisce una crescita molto regolare, ma a pressioni troppo elevate dà luogo alla formazione di fibre o addirittura ne impedisce la crescita (Le Scienze – Newsletter, 07 Ottobre 2010).

Il Piombo Zirconato Titanato (PZT) è un materiale ceramico che trova le sue applicazioni in dispositivi medici per la diagnostica a ultrasuoni ma il suo uso, dal momento che contiene piombo, è sconsigliato dalle norme europee. Infatti a causa della presenza di piombo si possono avere problemi nello smaltimento di tali materiali.

A. J. Royels e all. hanno osservato proprietà analoghe in materiali ceramici privi di piombo debitamente trattati che sembrerebbero poter sostituire il PZT (Applied Physics Letters, 2010; 97 (13)).

Varie ed eventuali

Ormai è appurato che il futuro del fotovoltaico sarà rappresentato da celle aventi nanodimensioni, i cui componenti possono continuamente dissociarsi e riassemblarsi con l'aiuto di un solvente, in modo analogo a quanto fanno i cloroplasti nelle piante.

I ricercatori del MIT hanno fatto un primo importante passo in questa direzione mescolando in soluzione sette diversi componenti tra cui lipidi, nanotubi di carbonio e proteine, quando si toglie il solvente questi componenti si organizzano in strutture ordinate capaci di funzionare come celle fotovoltaiche (Galileo – Newsletter, 9 Settembre 2010).

Continuano le ricerche per trasformare la cellulosa in alcol attraverso l'uso di lieviti ingegnerizzati. In particolare aggiungendo il gene di un fungo al genoma di un lievito si ottengono lieviti capaci di produrre alcoli di vario tipo compreso l'etanolo a partire dalla cellulosa con rese particolarmente elevate.

Tutti i chimici sanno che il gel di silice è sostanza capace di assorbire l'acqua allo stato di vapore generando un ambiente a basso grado di umidità. Più recentemente è stato messo a punto e brevettato una particolare polvere a base di silice, formata da particelle delle dimensioni di pochi micron, capace di assorbire una quantità di acqua quasi pari al proprio peso e per questo denominata "acqua secca", ma la cosa più interessante è che la polvere di silice è capace di assorbire, e quindi di sequestrare, una quantità di anidride carbonica pari al triplo del proprio peso.

L'acqua secca ha inoltre dimostrato eccellenti proprietà catalitiche (Le Scienze – Newsletter, 24 settembre 2010).

Congedo dai lettori.

La presente rubrica, come indica il titolo e come si può osservare nell'illustrazione che accompagna il titolo stesso, si è prefissa di raccogliere suggerimenti e osservazioni utili per gli insegnanti, riguardanti la chimica e soprattutto la didattica della chimica, notizie che abbiano carattere di novità sotto forma di newsletter; oltre a notizie utili reperibili in Internet. Come si può notare lo sfondo dell'illustrazione è costituito da un cielo azzurro, percorso da nuvolette e da stormi di rondini a significare la centralità dell'ambiente e dei problemi ambientali.

Tuttavia, a causa della scarsissima propensione degli insegnanti di chimica a intervenire nell'apposita rubrica (Lettere al Direttore), non è stato possibile capire se "Varie ed Eventuali" incontra l'approvazione e l'interesse dei lettori. Altrettanto è successo per altre rubriche, variamente titolate, da me tenute nel passato.

Si tenga presente che la mia collaborazione con CnS-La Chimica nella Scuola è iniziata nel lontano 1979 (allora la rivista aveva una differente denominazione) e si è protratta ininterrottamente sino ad ora. Nessuno si meraviglierà quindi se in una età ormai avanzata, a fronte degli atteggiamenti poco collaborativi dei lettori mi scopro privo di motivazioni.

Ho continuato a scrivere la rubrica, come avevo promesso al direttore uscente, sino alla fine del 2010, ma ora mi pare giunto il momento di congedarmi, augurando buon lavoro al futuro, nuovo direttore.

LIBRI IN REDAZIONE



Giovanni Villani

Complesso e Organizzato

Sistemi strutturati in fisica, chimica, biologia ed oltre

FrancoAngeli, Milano, 2008

Euro 24,00

Una delle prime regole della comunicazione scientifica è conoscere le persone cui ci si rivolge. Questa verità, quasi banale, è stata opportunamente richiamata alcuni anni fa da Giovanni Carrada nel suo “Comunicare la scienza” (Milano, 2005), promosso dalla Conferenza Nazionale Permanente dei Presidi delle Facoltà Scientifiche e Tecnologiche e definito un *kit* per la sopravvivenza dei ricercatori. Scriveva Carrada che “non esiste il discorso chiaro o convincente in assoluto, ma solo discorsi convincenti e comprensibili per un certo pubblico, del quale occorre avere un modello attendibile”. Per questo motivo occorre saper rispondere a tre domande: chi è questo pubblico, che cosa sa già dell’argomento e cosa ne pensa. Carrada ha ragione, ma quanti sono i colleghi che seguono davvero questa preziosa indicazione? Purtroppo sono pochi e non saprei se includere tra questi Giovanni Villani, prendendo come esempio il suo ultimo libro che, purtroppo, si fatica a capire a che tipo di lettore sia destinato. A circa sette anni dalla pubblicazione de “La chiave del mondo. Dalla filosofia alla scienza: l’onnipotenza delle molecole” (Cuen, 2001), Villani propone un’opera dedicata ai sistemi strutturati, che definire impegnativa è quasi riduttivo. Ricordo che l’Autore non è un insegnante ma un brillante ricercatore dell’Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR (Pisa) e che questo ha il suo peso in termini di comunicazione. Il libro è da studiare, va affrontato con calma, richiede un buon investimento di tempo, d’intelligenza, un insieme di conoscenze pregresse e magari alcune letture di appoggio. Dato che può intimorire per la varietà degli argomenti, la complessità dei concetti e la profondità delle riflessioni, conviene non trascurare affatto l’introduzione per rendersi conto degli intendimenti dell’Autore. Dopo aver collocato il suo libro in quel filone minoritario, ma in crescita, della riflessione scientifica e filosofica che rifiuta la visione “riduzionista” del mondo quando non sia affiancata da un approccio olistico, l’A. mette all’opera nelle scienze naturali un’idea filosofica generale detta “sistemica”. Ricorda pertanto che l’atomo è sistema, la molecola è sistema, l’astro è sistema, la vita ed anche la società sono sistemi. Tutto ciò non è per niente scontato e il concetto di sistema, anche nel solo ambito delle scienze naturali, rimane un concetto generale che va evidenziato sempre. La complessità sistemica non può essere illuminata da un approccio meramente riduzionista oppure olistico, perché entrambi ne darebbero una spiegazione insufficiente, troppo semplificata. Il concetto di sistema è l’essenza del libro, ma spetterà ai primi tre capitoli (*Ente strutturato, Parti e tutto, Individuo e complessità*) analizzarne gli aspetti generali e mostrare l’unità concettuale del termine. Vi è poi un concetto complementare a quello di sistema ed è quello d’individuo. Mentre la sua importanza è chiara in biologia, nelle scienze psicologiche ed umane, il concetto d’individuo sembra quasi che costituisca una discriminante fra queste e le scienze naturali. Invece, secondo l’A., tale concetto è sempre presente, talvolta nascosto, nelle scienze naturali e può essere considerato un fattore unificante di tutte le scienze. Trattando della chimica, nel terzo capitolo, viene ricordato che qui esistono gli individui collettivi, le specie chimiche come individui, per cui non esiste “quel permanganato” ma “il permanganato”. Si può essere d’accordo con Villani, letto questo esempio, che il peso del concetto d’individuo è differente nelle varie discipline scientifiche e, in particolare, è crescente dalla fisica, alla biologia, alle scienze umane. Di particolare interesse, nel terzo capitolo, la discussione sul rapporto tra matematica e scienze naturali. Il dubbio di Einstein: “Com’è possibile che la matematica, che dopo tutto è solo un prodotto del pensiero umano indipendente dalla realtà, si adatti in maniera così sorprendente agli oggetti della realtà?”, tormenta da sempre chi si occupa di scienze

Recensione

fisiche e naturali e meritava davvero un intero paragrafo. Dopo il concetto d'individuo, ne viene affrontato un altro, di grosso spessore, quello di complessità. L'A. è convinto che assorbiti i primi due questo possa apparire naturale. Non c'è da esserne sicuri visto che, come scriverà più avanti, esistono troppe definizioni di complessità. Ciò dipenderebbe da un errore metodologico, ossia dall'aver affrontato il campo della complessità partendo dai casi specifici. Lui vuole evitare l'errore perciò, sulla scia di Edgard Morin (*Metodo 1. La natura della natura*), non parte da alcun sistema particolare e cerca di definirla prima in termini generali, restringendo poi la sua analisi alla complessità scientifica. Sono parecchi i tributi a Morin in questo libro. L'A. fin dall'inizio si dichiara debitore, in positivo e in negativo, al grande Francese, autore di un'analisi generale su questi temi. Tuttavia, proprio sulla complessità, Villani, dopo aver adottato il suo metodo d'analisi si dichiara in disaccordo con le affermazioni di Morin. Non so quanti apprezzeranno la disputa e saranno in grado di schierarsi con l'uno o con l'altro. Nei capitoli 4, 5 e 6 l'A. tratta dei sistemi in fisica, del meccanicismo e dei sistemi chimici macroscopici e microscopici. Il discorso sulla chimica raggiunge, se vogliamo, il suo culmine nel cap. 7 dedicato in gran parte al pensiero del filosofo del mondo molecolare Gaston Bachelard e a alla rappresentazione molecolare. Seguono gli organismi viventi (cap. 8) e fine e finalismo in tali sistemi (cap. 9). Nella sua introduzione Villani si definisce "un povero chimico", ma come si fa a ritenerlo tale? Chi scrive lo è davvero e forse, per quanto riguarda la cultura filosofica, è in buona compagnia. Non si fa fatica a scusare l'A. del volo pindarico con cui passa ad occuparsi delle scienze umane e sociali (cap. 11) dopo una ventina di pagine dedicate ad altre scienze naturali oltre fisica, chimica e biologia. In particolare, parla di neurologia, medicina ed ecologia, riservando alcune pagine al cervello. Pur dichiarando nell'introduzione che sarebbe al di fuori delle sue forze portare qualche contributo in ambiti diversi, non per questo rinuncia a lanciare qualche idea. Fa bene, se si pensa a quanti parlano di ciò che non sanno o parlano senza dir nulla e la sua modestia gli fa onore. Tornando all'amichevole rilievo iniziale, non dovrebbe essere difficile per lui scrivere in modo più lineare anche per chi, pur essendo impreparato, vorrebbe ridurre la sua ignoranza in campo filosofico. Si potrebbe cominciare tralasciando le speculazioni troppo sottili e riducendo il numero di argomenti oggetto della riflessione. Termini tecnici familiari ai filosofi, come *causalità circolare* (derivata dalla retroazione o *feedback*), *sussunzione* (assorbimento dell'individuale nell'universale), *integrone* (unità formatasi per integrazione di unità subordinate) e tanti altri, forse andrebbero introdotti solo quando si rivelassero indispensabili.

Marco Taddia

Una precisazione dell'autore.

Caro Taddia, permettimi di dissentire sull'impostazione della tua recensione. Il punto nodale di tale recensione è, infatti, che "non si capisce il pubblico a cui è rivolto il libro". Il libro in oggetto appartiene alla Collana Editoriale "Epistemologia" della FrancoAngeli e, quindi, il pubblico a cui si rivolge è ben chiaro: tutti quelli che si interessano ad una riflessione critica sulla scienza. Il prof. Evandro Agazzi, un'autorità riconosciuta da decenni in questo campo, che dirige tale Collana non avrebbe sicuramente accettato di pubblicare il quella Collana tale libro se non fosse stato consono a tale "pubblico". Allora il problema è un altro. Ritieni tu che dei docenti non debbano "interessarsi ad una riflessione critica sulla materia che insegnano?". Se la pensi in questo modo, siamo in completo disaccordo. Io credo che, invece, i docenti dell'area scientifica abbiano, mi verrebbe da dire, il dovere, ma sono sicuro che hanno senz'altro il piacere di occuparsi degli aspetti generali e critici, sottesi alla loro disciplina. Forse sarebbe il caso che anche all'Università sia chi fa ricerca sia chi insegna sia gli studenti avessero un contatto meno episodico con questi argomenti e i docenti che vengono da voi preparati non fossero costretti, *a posteriori*, alla "fatica" individuale per impadronirsi di tali argomenti.

Giovanni Villani