



Società Chimica Italiana

## **La Chimica nella Scuola**





- 5 Editoriale  
Quelli che ci hanno lasciato non sono assenti  
*Luigi Campanella*
- 7 Dalla copertina  
Carl Djerassi  
*Liberato Cardellini*
- 13 Nota sul bilanciamento delle reazioni redox in soluzione  
acquosa  
*Giuliano Moretti, Ida Pettiti*
- 23 Una particolare elettrolisi dell'acqua per diversi traguardi di  
competenza  
*Roberto Soldà*
- 31 Da rifiuto a materiali innovativi. Il caso della lignina  
*Lucia Brinchi*
- 39 Intervista con Carl Djerassi  
*Liberato Cardellini*
- 63 Messa a punto di metodiche per la preparazione e conserva-  
zione in liquido di materiale zoologico  
*Pierangelo Crucitti*
- 75 Carbonio. Scoperta, storia e altro  
*Pasquale Fetto*
- 97 Federchimica per la scuola  
Obiettivi di Sviluppo Sostenibile delle Nazioni Unite (*Sdgs*)  
*Luigi Campanella*



## EDITORIALE

### Quelli che ci hanno lasciato non sono assenti

Ci hanno lasciato *Bobbio, Eco, Montanelli, Veronesi, Levi Montalcini* e se ci guardiamo intorno non possiamo che rimpiangerli e capire che sostituirli sarà difficilissimo alla ricerca della genialità dei grandi pensatori e della tempra morale che sole ti elevano sopra la *mediocritas* del nostro tempo.

In questa superiorità sta la caratteristica prima del maestro. Fin dai tempi della Roma Antica il maestro-magister era uomo che valeva più degli altri, una sorta di vertice piramidale della società culturale.

Oggi ne sentiamo la mancanza che ci priva di guide, più che giuridiche, morali.

La crisi dell'etica pubblica ne è la prima responsabile, troviamo direttori e dirigenti, ma non maestri. E questo si riflette sui livelli di istruzione ai livelli massimi della politica. Nel gabinetto Conte dell'ultimo governo si è registrata la più bassa percentuale di laureati, solo il 23% (nel 1949 il valore corrispondente era 74%): eppure negli ultimi decenni il numero di italiani con laurea è cresciuto. Un altro effetto si riscontra nel fatto che in tutti i luoghi in cui si esprime la nostra classe dirigente di rado prevalgono i migliori. La conclusione di tutto ciò è che il diritto sancito dalla Costituzione garante dell'accesso ai gradi più alti ai più meritevoli non venga rispettato.

Ha scritto San Tommaso nel suo *De Magistro* che la sapienza e la virtù sono potenzialmente sempre presenti nell'essere umano: sono i maestri che le rendono da potenziali ad attuali. Dovremmo riflettere su questa situazione e farci un esame di coscienza se non si possa cambiarla incidendo sul sistema dell'educazione e dell'istruzione: le intelligenze in Italia non mancano di certo, ma il sistema di allevamento e sviluppo di esse probabilmente merita una riconsiderazione.

**Luigi Campanella**



**DALLA COPERTINA**

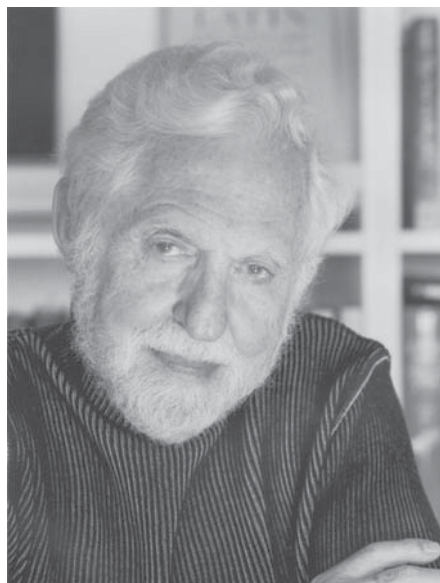
**a cura di Pasquale Fetto**  
pasquale.fetto@didichim.org

**Carl Djerassi**

**Vienna 1923**

**di**

**Liberato Cardellini**



*Carl Djerassi*

## **Sintesi di una vita**

**Liberato Cardellini**

Dipartimento SIMAU, Facoltà di Ingegneria,  
Università Politecnica della Marche, Ancona.  
l.cardellini@univpm.it

Carl Djerassi nacque a Vienna, in Austria, nel 1923, da Padre bulgaro e madre viennese, entrambi medici. Visse in Bulgaria con i suoi genitori fino all'età di cinque anni, quando i suoi genitori divorziarono. Lui e sua madre si trasferirono poi a Vienna, e fino all'età di 14 anni Djerassi ha frequentato il *Realgymnasium* (la stessa scuola frequentata da Sigmund Freud molti anni prima), e trascorse le estati in Bulgaria con suo padre. Dopo l'*Anschluss*, suo padre risposò brevemente sua madre per permettere a Carl e sua madre di fuggire in Bulgaria per sfuggire al regime nazista. Nel 1938 entrò in una scuola superiore privata a Sofia, in Bulgaria, The American College of Sofia, dove la maggior parte delle materie venivano insegnate in inglese.

Nel dicembre 1939, Djerassi arrivò quasi senza un soldo con sua madre a New York e nel giro di un mese entrò nel Newark Junior College di Newark, nel New Jersey, con un piano di studi per medicina. All'inizio del 1940, scrisse ad Eleanor Roosevelt per chiederle un aiuto per assicurarsi una borsa di studio per il costo delle lezioni, la stanza e il vitto per poter continuare la sua educazione universitaria. Fortunatamente, gli fu assegnata una borsa di studio per il successivo semestre al Tarkio College, a Tarkio, nel Missouri, lo stesso college frequentato da Wallace Carothers, l'inventore del nylon. Ha condensato la sua carriera universitaria in cinque semestri: due a Newark, un semestre al Tarkio College, e due semestri più un'estate al Kenyon College, nell'Ohio. Ha scritto: "Ciò che mi ha convertito in un chimico furono un superbo insegnante di chimica al Newark Junior College, Nathan Washton ... gli altrettanto superbi insegnanti del Dipartimento di Chimica del Kenyon College, consistente nelle persone di Walter H. Coolidge e Bayes M. Norton, con classi che vanno da due a quattro studenti; e la mia mancanza di risorse finanziarie per medicina" (rif. 1, p. 9).

Djerassi si è laureato nel 1942 (A.B., summa cum laude), non ancora diciannovenne, poi ha iniziato a lavorare come chimico junior nella Compagnia Farmaceutica CIBA a Summit, nel New Jersey, dove ha condiviso la scoperta di uno dei primi antistaminici, la piribenzamina (tripelenamina) [2]. Il successo di questo farmaco, usato da milioni di persone sofferenti di allergie e la lettura del libro di Fieser, *Natural products related to phenanthrene* [3], ha portato Djerassi ad interessarsi agli steroidi. Dopo un anno alla CIBA, sposò la sua prima moglie, Virginia, e iniziò a lavorare come laureato presso l'Università del Wisconsin, Madison per il suo dottorato sull'aromatizzazione parziale degli steroidi androgeni a estrogeni, avendo come referente A. L. Wilds. Nel 1945 Djerassi ha conseguito il Dottorato in Chimica Organica ed è diventato cittadino americano. Poi è tornato alla CIBA per altri 4 anni. Verso la fine del 1949 ha accettato una posizione presso la Syntex SA a Città del Messico, in Messico, dove ha lavorato su una possibile sintesi del cortisone con molti collaboratori e in un laboratorio molto ben attrezzato.

A quel tempo, la gascromatografia e la cromatografia liquida ad alte prestazioni erano ancora sconosciute; i prodotti delle reazioni organiche venivano separati mediante cromatografia su colonna e gli unici metodi fisici usati dai chimici organici erano l'UV e l'IR. Nei due anni che Djerassi ha trascorso alla Syntex, è stato coautore di 60 articoli, e ha sviluppato una conveniente sintesi in tre o quattro passaggi per molti estrogeni [4]. Nel 1951, con il gruppo della Syntex, ha vinto la gara per la sintesi di cortisone [5] da una pianta come materia prima (diosgenina). Più tardi quell'anno, il 15 ottobre, il team ha completato la sintesi del primo contraccettivo orale sintetico, "la Pillola" [6]. Questi risultati hanno fatto scaturire un'offerta per



un lavoro accademico, e nel gennaio del 1952, Djerassi si unì alla facoltà della Wayne State University di Detroit, trasferendosi lì con la sua seconda moglie, Norma. Durante i cinque anni trascorsi lì – gli ultimi tre come professore ordinario – con i suoi studenti ha iniziato un filone di ricerca sui prodotti naturali nell'area degli antibiotici [7], degli alcaloidi [8], e dei terpenoidi [9].

Attraverso l'uso di numerose misure di dispersione ottica rotatoria (optical rotatory dispersion, ORD), Djerassi ha gettato le basi per l'utilizzo di questa tecnica e, successivamente, il dicroismo circolare ottico (optical circular dichroism, OCD) nella determinazione delle configurazioni assolute [10]. Nel 1957, prese un periodo di aspettativa di due anni dalla Wayne State University per tornare a Città del Messico come Vicepresidente responsabile della Ricerca alla Syntex, e per sottoporsi ad una operazione importante: un'anchilosi chirurgica del ginocchio, a causa di un infortunio sugli sci avvenuto durante la sua adolescenza sul Monte Vitosha in Bulgaria. Nell'autunno del 1959, ha completato il suo primo libro, che riassumeva il lavoro di ORD [11], e ha accettato una cattedra nel Dipartimento di Chimica alla Stanford University, dove ha trascorso 42 anni, lavorando su cinque nuove aree di ricerca oltre ai filoni iniziati in precedenza.

Ancora una volta la sua produzione scientifica fu prodigiosa, e la sua millesima pubblicazione fu una recensione dei suoi precedenti lavori ORD e OCD [12]! In 25 anni, a partire dal 1961, è stato coautore di 270 articoli e quattro libri [13-15] sulle applicazioni della spettrometria di massa alla chimica organica. Nel 1967, Djerassi ha intrapreso un importante programma collaborativo sull'uso al computer di tecniche d'intelligenza artificiale per la delucidazione delle strutture in chimica organica, lavorando con Edward Feigenbaum e Joshua Lederberg nel Progetto DENDRAL (algoritmo dendritico). Questo coinvolgimento produsse una serie di pubblicazioni che culminarono nella sua conferenza IUPAC [16] del 1982.

Questi diversi studi potrebbero bastare per un ordinario ricercatore, ma non per Carl Djerassi. ORD e il dicroismo circolare richiedono che il substrato sia otticamente attivo. L'idea fu quella di superare questa limitazione generando magneticamente una rotazione indotta. Nonostante alcuni errori segnalati, il gruppo di Djerassi è stato in grado di registrare soddisfacenti spettri di dicroismo circolare magnetico (MCD) per tutti i composti del carbonile achirale [17]. Per un periodo di circa 20 anni, il gruppo ha pubblicato circa 70 articoli sul comportamento MCD di una varietà di cromofori [18].

È da menzionare anche un ultimo ambito di ricerca che Djerassi ha affrontato: la chimica dei prodotti naturali marini. Oltre alla determinazione di strutture di nuovi steroli marini, questo tema di ricerca si occupa della biosintesi di spugne e fosfolipidi. Lo sviluppo della bio-alchilazione della

catena laterale del colesterolo e il modo piuttosto singolare in cui Djerassi si è interessato a questo campo di ricerca è riportato in una sintesi (rif.1, pp. 114-138) di circa 140 pubblicazioni di ricerca.

Djerassi ha perseguito un'illustre carriera come chimico organico, pubblicando oltre 1200 articoli scientifici, otto libri e attirando nel suo laboratorio più di 300 colleghi pre e post-dottorato, provenienti da 52 Paesi. Va anche menzionato che il lattone Prelog-Djerassi, un prodotto della degradazione chimica di narbomicina e metimicina, potrebbe essere usato come modello per la sintesi di analoghi macrolidici [19].

Djerassi è il modello di maggior successo dello scienziato e dell'imprenditore che sa come trasformare le sue scoperte in imprese commercialmente utili e redditizie senza mettere a repentaglio la sua posizione accademica. Parallelamente all'insegnamento e alla ricerca presso l'Università di Stanford, ha anche condotto una carriera produttiva di ricerca nell'industria. Ha servito come presidente alla Syntex Research e ha aiutato a fondare diverse società spin-off, tra cui SYVA, una joint venture tra Syntex, Varian e Zoecon. Nel 1972, lasciò la presidenza di Syntex per diventare amministratore delegato di Zoecon, una società focalizzata sullo sviluppo di approcci bio-razionali per il controllo degli insetti con un impatto minimo sull'ambiente; si veda "How Do You Get a Cockroach To Take the Pill?" [20], per il quale ha vinto la National Medal of Technology nel 1991. Zoecon ha sviluppato il metoprene, un regolatore della crescita degli insetti che imita un ormone trovato solo negli insetti; l'esposizione al metoprene impedisce ai giovani insetti di svilupparsi in adulti capaci di riprodursi. Questo lavoro ha portato naturalmente alla creazione del Centro internazionale per la fisiologia e l'ecologia degli insetti (International Centre for Insect Physiology and Ecology, ICIPE), che è stato fondato a Nairobi, in Kenya, nel 1970 con il supporto di oltre una dozzina di accademie internazionali, attraverso questa la sua iniziativa con Thomas Odhiambo, primo direttore dell'ICIPE.

Lavorare nell'industria ha fatto di Carl Djerassi un uomo benestante. La sua ricerca sugli steroidi e le nuove tecniche fisiche per l'analisi organica hanno fatto di Carl Djerassi uno scienziato famoso senza eguali. Però, un incontro con il cancro ha riorientato la sua vita in una direzione del tutto inaspettata, come sarà chiaro dall'intervista che segue. All'età di 62 anni decise di perseguire una vita intellettuale molto diversa: diviene uno scrittore. È conosciuto come l'iniziatore del genere "science-in-fiction" e dei romanzi "not-so-fiction", in cui illustra il lato umano di veri scienziati e i conflitti che affrontano nella loro ricerca della conoscenza scientifica, del riconoscimento personale e delle ricompense, con l'obiettivo di parlare del problema piuttosto che delle personalità. È autore di cinque romanzi, due autobiografie, un piccolo opuscolo di poesie, una raccolta di racconti brevi, un libro di memorie e nove opere teatrali – la maggior parte sotto forma di

“science-in-theatre”. Il suo primo volume di poesie, *The clock runs backward* [21], è stato pubblicato nel 1991; il suo primo romanzo, *Cantor's dilemma* [22] è stato pubblicato nel 1989; *Bourbaki gambit* è seguito nel 1994 [23], e *Menachem's seed* è stato pubblicato nel 1996 [24]. Tra altre opere teatrali, è l'autore con Roald Hoffmann del dramma *Oxygen* [25], che ha debuttato negli Stati Uniti al San Diego Repertory Theatre nel 2001 e è stato tradotto in 16 lingue. Per maggiori informazioni, consiglio di fare una breve visita al sito web di Carl Djerassi [26].

### Bibliografia

- [1] C. Djerassi, *Steroids make it possible*. American Chemical Society: Washington, DC, 1990.
- [2] C.P. Hutterer, C. Djerassi, W.L. Beears, R.L. Mayer, C.R. Scholz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1999-2002.
- [3] L. F. Fieser, *Natural products related to phenanthrene*. Reinhold: New York, 1936.
- [4] C. Djerassi, G. Rosenkranz, J. Romo, S. Kaufmann, J. J. Pataki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4534-4540.
- [5] G. Rosenkranz, J. Pataki, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4055-4056; C. Djerassi, H. J. Ringold, G. Rosenkranz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5513-5514.
- [6] C. Djerassi, L. Miramontes, G. Rosenkranz, U.S. Patent 2744 122 (originally applied on Nov. 22, 1951); C. Djerassi, L. Miramontes, G. Rosenkranz, *Abstracts of Papers, Division of Medicinal Chemistry, Milwaukee*. American Chemical Society: Washington, DC, 1952; No. 25, p. 18 J; C. Djerassi, L. Miramontes, G. Rosenkranz, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4092-4094.
- [7] C. Djerassi, J. A. Zderic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2907-2908.
- [8] C. Djerassi, J. N. Frick, L. E. Geller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3632-3637.
- [9] Per una review vedere C. Djerassi, In *Festschrift Arthur Stoll* (pp. 330-352). Birkhauser: Basel, 1957.
- [10] C. Djerassi, R. Riniker, B. Riniker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 6362-6377.
- [11] C. Djerassi, *Optical rotatory dispersion: Applications to Organic Chemistry*. McGraw-Hill: New York, 1960.
- [12] G. Barth, C. Djerassi, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 4123-4142.
- [13] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Interpretation of mass spectra of Organic compounds*. Holden-Day: San Francisco, CA, 1964.
- [14] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Structure elucidation of natural products by mass spectrometry*. Holden-Day: San Francisco, CA, 1964; Vol. 1, Alkaloids; Vol. 2, Steroids Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes.

- [15] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day: San Francisco, CA, 1967.
- [16] C. Djerassi, D. H. Smith, C. W. Crandell, N. A. B. Gray, J. G. Nourse, M. R. Lindley, *Pure Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2425-2442.
- [17] G. Barth, W. Voelter, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Chem. Soc. D*, 1969, 355-356; DOI: 10.1039/C29690000355.
- [18] C. Djerassi, E. Bunnenberg, D. L. Elder, *Pure Appl. Chem.*, 1971, **25**, 57-90.
- [19] C. Djerassi, J. A. Zderic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 6390-6395.
- [20] C. Djerassi, *The Pill, Pygmy Chimps, and Degas' Horse*. Basic Books, New York, 1992; Chapter 11. See also C. Djerassi, C. Shih-Coleman, J. Diekman, *Science*, 1974, **186**, 596-607.
- [21] C. Djerassi, *The clock runs backward*. Story Line Press: Brownsville, OR, 1991.
- [22] C. Djerassi, *Cantor's dilemma*. Doubleday: New York, 1989. Penguin: New York, 1992.
- [23] C. Djerassi, *The Bourbaki gambit*. University of Georgia Press: Athens, GA, 1994. Penguin: USA, 1996.
- [24] C. Djerassi, *Menachems same*. Haffmans Verlag: Zurich, 1996; *Menachem's seed*. Penguin: New York, 1998.
- [25] C. Djerassi, R. Hoffmann, *Oxygen*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001.
- [26] Carl Djerassi's Web site. <http://www.djerassi.com/> (accessed Jul 2011).

# Nota sul bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa

Giuliano Moretti, Ida Pettiti

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma,  
piazzale A. Moro 5, 00185 Roma

e-mail: giuliano.moretti@uniroma1.it  
ida.pettiti@uniroma1.it

## **Riassunto**

*In relazione al metodo di bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa, nei manuali universitari di Chimica generale attualmente in commercio solo alcuni seguono le indicazioni chiare e lineari riportate nei manuali di L. Pauling e di R.J. Gillespie et al. (non più in commercio da diversi anni).*

*La maggioranza dei manuali esaminati (12 su 15) adottano metodologie a nostro parere di dubbio valore didattico che possono confondere sia gli studenti sia i docenti, in modo particolare i docenti delle scuole secondarie di secondo grado che assumono il manuale universitario come testo di riferimento standard.*

## **Abstract**

*In most of commercial university General Chemistry handbooks (12 out of 15 taken into account) the balancing method of redox reactions in aqueous solution is not according to the correct method described by L. Pauling and R.J. Gillespie et al. in their handbooks no more commercially available.*

*These alternative methods may induce confusion in both students and teachers, in particular chemistry teachers of the secondary school who consider the university textbook as the main point of reference.*

Bilanciare una reazione chimica rappresenta un'abilità importante che gli studenti di Chimica e Chimica industriale devono senz'altro acquisire nel primo anno del corso di laurea seguendo gli insegnamenti di Chimica generale, Chimica inorganica 1 e Chimica analitica 1. È importante saper bilanciare le reazioni chimiche per valutarne gli aspetti quantitativi e le condizioni in cui si realizza l'equilibrio chimico tra reagenti e prodotti.

Tale competenza, limitando al massimo le difficoltà che possono presentarsi con reazioni chimiche particolarmente complesse, dovrebbe essere ac-

quisita anche dagli studenti degli altri corsi di laurea scientifici e, a un livello di base, dagli studenti della scuola secondaria di secondo grado.

Tra le reazioni chimiche, che generalmente classifichiamo in *reazioni acido-base secondo Lewis* e *reazioni redox*, quelle che presentano maggiori difficoltà per il loro bilanciamento sono le reazioni redox che si svolgono in soluzione acquosa (in ambiente acido, basico o neutro). In generale, conoscendo i reattivi e i prodotti della reazione, questa può essere facilmente bilanciata considerando la legge di conservazione degli atomi (conservazione della massa) e della carica elettrica.

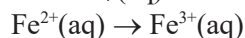
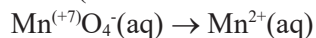
Questa nota è motivata dal fatto che la maggior parte dei manuali di Chimica generale a livello universitario, attualmente in commercio, presentano diversi e contraddittori metodi per bilanciare le reazioni redox in soluzione acquosa. Riteniamo che questa disomogeneità nella trattazione induca confusione tra gli studenti e, probabilmente, anche tra i docenti.

Ricordiamo che il testo di Chimica generale di Linus Pauling introduce chiaramente il metodo ionico-elettronico utilizzando come esempio l'ossidazione in soluzione acida di Fe(II) a Fe(III) con l'anione permanganato che si riduce a ione Mn(II) (L. Pauling, General Chemistry, W.H. Freeman and Company, 1970, pp. 520-522. Non più in commercio, come ci si aspetta considerata l'età, sia nella versione inglese sia nella traduzione italiana).

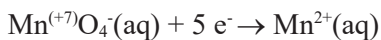
Notiamo che anche l'ottimo e più recente manuale curato da Ronald J. Gillespie (R.J. Gillespie, D.A. Humphreys, N.C. Baird e E.A. Robinson, "Chimica", EdiSES, 1990, versione originale in lingua inglese per i tipi di Allyn and Bacon, 1986. Non più in commercio sia nei paesi anglosassoni sia in Italia) al cap. 9 (parag. 9.5) applica il metodo ionico-elettronico secondo la metodologia riportata da Pauling. (R.J. Gillespie è il principale ideatore della teoria VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion, per la determinazione della geometria molecolare.)

Ecco in dettaglio la prescrizione di Pauling e Gillespie *et al.* per il bilanciamento della reazione sopra citata (ricordiamo che possiamo acidificare la soluzione con acido solforico e non con acido cloridrico poiché anche lo ione cloruro può essere ossidato a cloro dallo ione permanganato a  $\text{pH} \approx 0$ ):

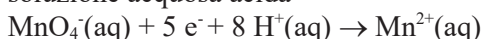
1°) identificare la variazione dei numeri di ossidazione per le due semireazioni (di riduzione e di ossidazione)



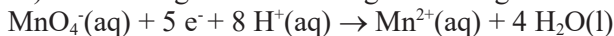
2°) aggiungere gli elettroni coinvolti in relazione alla variazione dei numeri di ossidazione



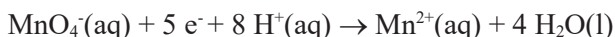
3°) bilanciare le cariche elettriche utilizzando gli ioni  $\text{H}^+$  essendo la soluzione acquosa acida



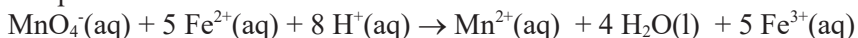
4°) bilanciare gli atomi di idrogeno e ossigeno utilizzando molecole d'acqua



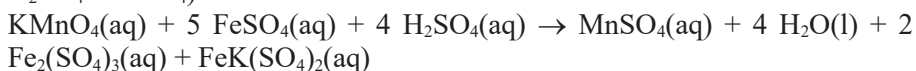
5°) accoppiare le due semireazioni in modo che gli elettroni liberati nella semireazione di ossidazione siano tutti utilizzati nella semireazione di riduzione



6°) sommare le semireazioni per ottenere la reazione in “forma ionica” completa



ed eventualmente riportarla in “forma molecolare” considerando le sostanze utilizzate (qui immaginiamo una soluzione acquosa contenente  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$ )



Si presuppone noto il concetto di numero di ossidazione, che segue logicamente dopo aver imparato a rappresentare le formule di struttura di Lewis e acquisito il concetto di elettronegatività. Si danno quindi regole semplici e di validità generale per calcolare i numeri di ossidazione a partire dalla formula molecolare delle specie molecolari o ioniche. Come riportato in tutti i manuali di Chimica generale tali regole sono:

- a) il numero di ossidazione delle specie allo stato elementare è zero;
- b) nei composti il numero di ossidazione dei metalli alcalini è sempre +1, quello dei metalli alcalino-terrosi è sempre +2;
- c) il numero di ossidazione dell'idrogeno nei composti è sempre +1 tranne che negli idruri metallici per i quali si ha -1 (es.  $\text{NaH}$ );

d) il numero di ossidazione degli ioni monoatomici coincide con la carica dello ione;

e) il numero di ossidazione dell'ossigeno nei composti o negli ioni poliatomici è in generale -2 tranne che nei perossidi e superossidi per i quali si ha rispettivamente -1 (es.  $K_2O_2$ ) e, come media tra i due atomi di ossigeno, -1/2 (es.  $KO_2$ ), poiché secondo la formula di struttura di Lewis i due atomi avrebbero assegnati i valori 0 e -1;

f) il numero di ossidazione del fluoro in tutti i suoi composti è sempre -1;

g) la somma algebrica dei numeri di ossidazione in uno ione poliatomico deve dare la carica effettiva dello ione mentre in una specie neutra deve essere zero.

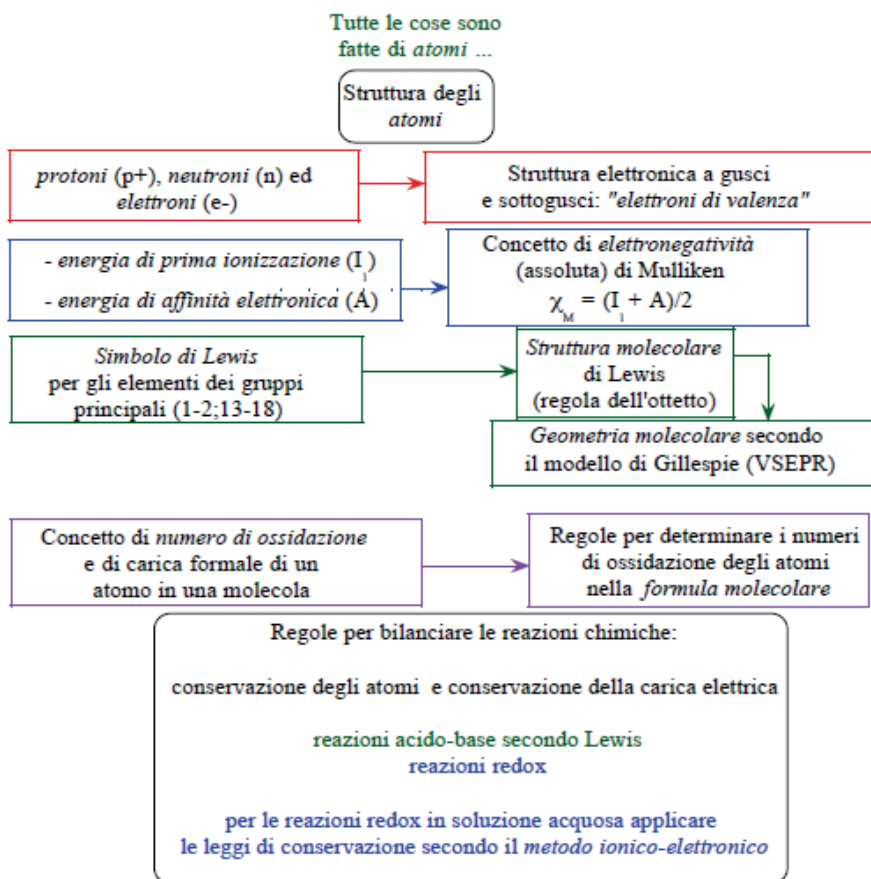
Il metodo ionico-elettronico come esposto chiaramente da Pauling e Gillespie *et al.* è semplice e potente. Il numero di elettroni scambiato tra le coppie redox,  $n$  (moli di elettroni per mole di reazione completa così come scritta), determina la variazione di energia libera della reazione  $\Delta_r G = -nFE$ , in cui  $F$  è la costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) ed  $E$  la massima differenza di potenziale (volt) ottenibile dalla cella elettrochimica costituita dai due semielementi che scambiano elettroni tramite il circuito esterno.

Riportiamo nello Schema 1 la presentazione della parte iniziale del programma del corso di Chimica generale per studenti dei corsi di laurea scientifici. Come si vede, già dopo le prime 5/6 lezioni, gli studenti possono utilizzare gli strumenti concettuali necessari per bilanciare le reazioni chimiche, incluse le più impegnative reazioni redox in soluzione acquosa.

Ovviamente, per mantenere alto l'interesse degli studenti, è sempre fortemente consigliato di utilizzare esempi di reazioni chimiche che quotidianamente si svolgono sotto i nostri occhi o particolarmente importanti sia dal punto di vista tecnologico sia per la salute umana e la protezione del nostro ambiente naturale. Lo Schema 1, con le opportune semplificazioni, si applica anche al livello della scuola secondaria di secondo grado.

**Schema 1.** Le unità didattiche che descrivono il contenuto delle lezioni iniziali del corso di Chimica generale. Dopo 5/6 lezioni gli studenti possono aver acquisito il concetto di numero di ossidazione ed essere in grado di bilanciare semplici reazioni redox in soluzione acquosa secondo quanto esposto nel testo.





Dato questo quadro piuttosto chiaro, è con molta sorpresa che abbiamo verificato come in molti manuali di Chimica generale, attualmente in commercio, il bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa venga descritto secondo metodi contraddittori, poco attinenti con il metodo ionico-elettronico esposto da Pauling e Gillespie *et al.* La Tabella 1 descrive nel dettaglio i problemi che vogliamo evidenziare, *vide infra*.

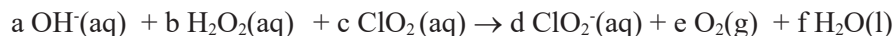
Ci si potrebbe chiedere come mai la maggioranza dei manuali anglosassoni esaminati presentino le problematiche evidenziate. Crediamo sia dovuto alla scarsa attenzione mostrata dai docenti, specialmente americani, verso l'argomento "Bilanciamento delle reazioni". In un recente articolo di W.B. Jensen pubblicato sul *Journal of Chemical Education*, nella sezione "Ask the Historian", dal titolo "Balancing Redox Equations" (vol. 86, pp. 681-682, 2009), rispondendo al quesito di un lettore circa l'origine delle attuali tecniche di bilanciamento delle reazioni redox, l'autore riconosce che in questi ultimi decenni alla maggior parte degli studenti viene insegnato a bilanciare

le reazioni più semplici “*by inspection*”, un modo per dire che ogni studente sviluppa un proprio metodo personale basato sulla pratica. Jensen illustra i seguenti metodi di bilanciamento delle semireazioni delineandone le origini storiche:

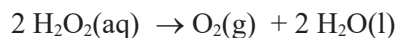
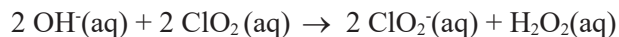
- 1) acquisto e cessione di H o di O dalle specie con atomi che cambiano il numero di ossidazione;
- 2) acquisto e cessione di elettroni dalle specie con atomi che cambiano il numero di ossidazione;
- 3) acquisto e cessione di elettroni dalle specie con atomi che cambiano il numero di ossidazione, nelle soluzioni acquose, scrivendo le semireazioni come esse avvengono nelle celle elettrochimiche o elettrolitiche;
- 4) scrittura di tutte le specie dei reagenti e dei prodotti e le relative equazioni di bilancio degli atomi.

In quest’ultimo caso si deve risolvere un sistema di equazioni lineari per cui la differenza tra il numero delle variabili (la somma dei coefficienti stechiometrici da determinare, indicato con V) e il numero delle equazioni di bilancio (indicato con E) deve risultare al massimo  $F = V - E = 1$ , in quanto per  $F > 1$  la reazione non rappresenterebbe una singola reazione ma la somma di più reazioni, e per  $F < 1$  mancherebbe nell’equazione uno o più reagenti o prodotti.

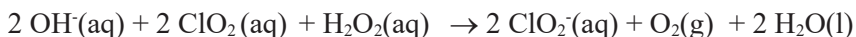
Come si vede Jensen non illustra il metodo ionico-elettronico come oggi dovrebbe essere usato in accordo con le indicazioni di Pauling e Gillespie *et al.* Notiamo inoltre che lo stesso Jensen, in un’altra nota pubblicata sempre nel *Journal of Chemical Education* (vol. 87, pp. 476-477, 2010), illustra il quarto metodo sopra elencato considerando la reazione:



Si hanno sei variabili (a, b, c, d, e, f) e quattro equazioni di bilancio, includendo l’equazione di bilancio della carica elettrica (idrogeno:  $a + 2b = 2f$ ; ossigeno:  $a + 2b + 2c = 2d + 2e + f$ ; cloro:  $c = d$ ; conservazione della carica:  $a = d$ ). Jensen conclude che non è possibile fissare un’incognita uguale a 1 o altro numero intero per ottenere tutti gli altri coefficienti, per cui la reazione come è scritta non rappresenta un’unica reazione ma è la somma delle due reazioni seguenti:

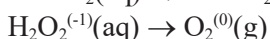
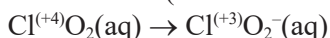


cioè

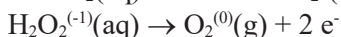
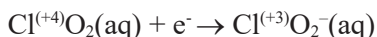


Capiamo la natura dei problemi e la confusione generata dalle note di Jensen bilanciando questa stessa reazione applicando il metodo ionico-elettronico secondo Pauling e Gillespie *et al.* :

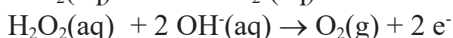
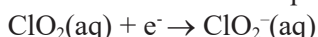
1) identificare la variazione dei numeri di ossidazione per le due semireazioni (di riduzione e di ossidazione)



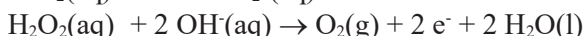
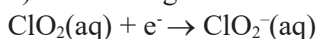
2) aggiungere gli elettroni coinvolti in relazione alla variazione dei numeri di ossidazione



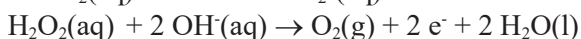
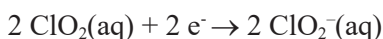
3) bilanciare le cariche elettriche utilizzando, dove necessario, gli ioni  $\text{OH}^-$  essendo la soluzione acquosa basica



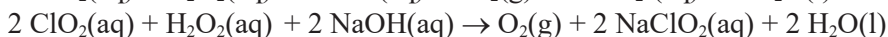
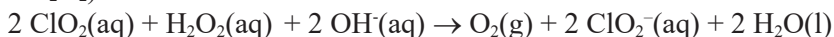
4) bilanciare gli atomi di idrogeno e ossigeno utilizzando molecole d'acqua



5) accoppiare le due semireazioni in modo che gli elettroni liberati nella semireazione di ossidazione siano tutti utilizzati nella semireazione di riduzione



6) sommare le semireazioni per ottenere la reazione in “forma ionica” completa ed eventualmente riportarla in “forma molecolare” considerando le sostanze utilizzate (qui immaginiamo una soluzione acquosa di  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ )



Questa nostra nota vuole richiamare i docenti che curano la traduzione di testi americani o inglesi, o che intendono loro stessi preparare un nuovo ma-

nuale, a esporre il metodo-ionico elettronico secondo quanto riportato nei manuali classici di Pauling e di Gillespie *et al.* e a non avallare l'uso di metodi diversi come evidenziato nella Tabella 1. Ad esempio, bilanciare una reazione che avviene in ambiente basico prima utilizzando ioni idrogeno e poi sostituendoli con ioni idrossido non ha alcun significato didattico. Anche introdurre gli elettroni per bilanciare le cariche dopo aver introdotto gli ioni idrogeno o idrossido è alquanto discutibile, essendo fuorviante rispetto all'applicazione del concetto di numero di ossidazione.

Tutto ciò confonde sia gli studenti sia i docenti e, in attesa di nuovi manuali, consigliamo ai curatori della traduzione in italiano dei manuali degli autori americani o inglesi riportati in Tabella 1, che presentano le incongruenze evidenziate, di integrare il testo almeno con una nota editoriale per illustrare il corretto uso del metodo ionico-elettronico.

**Tabella 1.** Metodi utilizzati per il bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa in una selezione di manuali di Chimica generale a livello universitario attualmente in commercio (in ordine alfabetico secondo il primo autore).

Manuale di Chimica generale	Commenti e note sui metodi utilizzati per bilanciare le reazioni redox in soluzione acquosa
<p>1) <b>I. Bertini, C. Lucchinat, F. Mani</b> “<i>Chimica</i>” (II edizione) Casa Editrice Ambrosiana, 2011, cap. 10 (parag. 10.3.3).</p> <p>2) <b>M. Schiavello, L. Palmisano</b> “<i>Fondamenti di Chimica</i>” (IV edizione) EdiSES, 2013, cap. 6 (parag. 6.5.2).</p> <p>3) <b>M. Speranza, M. Casarin, L. Casella, R. d’Agostino, A. Filippi, F. Grandinetti, R. Purrello, N. Re</b> “<i>Chimica Generale e Inorganica</i>” Edi.Ermes, 2013, cap.4 (parag. 4.3).</p>	<p>Nei manuali NN. 1, 2 e 3 la procedura utilizzata è in accordo con quanto descritto nei manuali di Pauling (1970) e Gillespie <i>et al.</i> (1986).</p>
<p>4) <b>P. Atkins, L. Jones, L. Laverman</b> “<i>Fondamenti di Chimica Generale</i>” (II edizione italiana, VII edizione americana) Zanichelli, 2018, cap. 6K (parag. 6K.2).</p> <p>5) <b>J.C. Kotz, P.M. Treichel, J.R. Townsend, D.A. Treichel</b> “<i>Chimica</i>” (VI edizione) EdiSES, 2017, cap. 19 (parag. 19.1).</p> <p>6) <b>D.A. McQuarrie, P.A. Rock, E.B. Gallogly</b> “<i>Chimica generale</i>” (II edizione) Zanichelli, 2012, cap. 24 (parag. 24.4).</p> <p><b>D.W. Oxtoby, H.P. Gillis, A. Campion</b> “<i>Chimica moderna</i>”</p>	<p>Sequenza dei passaggi utilizzati per il bilanciamento della reazione <math>\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})</math> in ambiente acido (confrontare con quanto riportato nel testo):</p> <p>1°) si scrivono le specie coinvolte nella reazione redox secondo le due semireazioni di riduzione e di ossidazione</p> $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ <p>2°) si aggiungono molecole di acqua per bilanciare gli atomi d'ossigeno</p> $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$