

# 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: $CH_4$	<b>12.0</b>	4	-	-	-	-
alcol metilico: $CH_3OH$	<b>12.0</b>	4	<b>16.0</b>	-	-	-
alcol etilico: $C_2H_5OH$	24.0	6	<b>16.0</b>	-	-	-
glicole etilenico: $(CH_2)_2(OH)_2$	24.0	6	32.0	-	-	-
etere etilico: $(C_2H_5)_2O$	48.0	10	<b>16.0</b>	-	-	-
ossigeno: $O_2$	-	-	32.0	-	-	-
acqua: $H_2O$	-	2	<b>16.0</b>	-	-	-
acqua ossigenata: $H_2O_2$	-	2	32.0	-	-	-
cloro: $Cl_2$	-	-	-	71.0	-	-
cloruro di idrogeno: $HCl$	-	1	-	<b>35.5</b>	-	-
diclorometano: $CH_2Cl_2$	<b>12.0</b>	2	-	71.0	-	-
cloroformio: $CHCl_3$	<b>12.0</b>	1	-	107	-	-
tetracloruro di carbonio: $CCl_4$	<b>12.0</b>	-	-	142	-	-
solfuro di idrogeno: $H_2S$	-	2	-	-	-	<b>32.1</b>
ammoniaca: $NH_3$	-	3	-	-	<b>14.0</b>	-

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 solfuro 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<sub>molecole</sub> e le masse atomiche in g/mol<sub>atomi</sub>. Infatti,  $M_j/m_H = N_A \cdot M_j \equiv M_j$  ( in g/mol<sub>molecole</sub>), 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  $M_j \cdot p_{i/j} = m_i$ , essendo  $M_j$  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  $M_j$  di sostanza. Considerando che  $M_j = N_j \cdot M_j$  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

$$v_{H/HCl} / v_{H/H_2} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/H_2} = 0.5 \text{ comporti } v_{H/HCl} = v_{H/CHCl_3} = 1, \text{ cioè } v_{H/H_2} = 2 \text{ (vedi Eq. 6, 7, 8).}$$

Sostanza j	$v_{H_j} / v_{H_2}$	$v_{H_j}$
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 CuCl<sub>2</sub>, il rapporto tra la percentuale dei due elementi fornirà la quantità di grammi di rame per grammo di cloro nel composto considerato

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

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  $(p_{\text{Cu}/j}) / (p_{\text{Cl}/j})$  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  $v_{\text{Cu/Cl}(j)}$  (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  $v_{\text{Cu/Cl}(j)}$  saremo indotti ad assegnare le formule Cu<sub>2</sub>Cl e CuCl.

Se consideriamo le quantità inverse

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

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  $v_{\text{Cl/Cu}(j)}$ , saremo indotti ad assegnare le formule (corrette) CuCl e CuCl<sub>2</sub>. *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: C<sub>2</sub>O e CO oppure CO e CO<sub>2</sub>. La maggiore densità dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) rispetto ai due gas da cui si potrebbe ottenere per combustione, CO e O<sub>2</sub> (O per Dalton), suggerisce quindi la formula CO<sub>2</sub> (CO + O → CO<sub>2</sub>). Lo stesso ragionamento viene applicato da Dalton per determinare la formula degli ossidi di azoto allora conosciuti (NO, N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub>) [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 ( $j = \text{acqua}$ )

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

in quanto l'acqua, secondo la regola di semplicità, è assunto composto binario, cioè  $v_{\text{O}/j}/v_{\text{H}/j} = v_{\text{O/H}(j=\text{acqua})} = 1$ . Come riportato sopra, Dalton ottiene il valore  $m_{\text{O}}/m_{\text{H}} \approx 85/15 \approx 6$  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)	$p_{C/j}\%$	$p_{H/j}\%$	$p_{N/j}\%$	$p_{O/j}\%$	$v_{A/B(j)}$	$m_C$	$m_N$
<b>acqua (HO)</b>	-	11.2	-	88.8	<b><math>v_{H/O(H_2O)} = 1</math></b>	-	-
<b>metano (CH<sub>4</sub>)</b>	74.9	25.1	-	-	<b><math>v_{H/C(CH_4)} = 4</math></b>	12	-
<b>etilene (CH<sub>2</sub>)</b>	85.6	14.4	-	-	<b><math>v_{H/C(C_2H_4)} = 2</math></b>	12	-
<b>acetilene (CH)</b>	92.3	7.7	-	-	<b><math>v_{H/C(C_2H_2)} = 1</math></b>	12	-
ossido di carbonio (CO)	42.9	-	-	57.1	$v_{O/C(CO)} = 1$	6	-
anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	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 <sub>2</sub> )	-	-	30.5	69.5	$v_{O/N(NO_2)} = 2$	-	7
ossido di diazoto (N <sub>2</sub> O)	-	-	63.7	36.3	$v_{N/O(N_2O)} = 2$	-	7
<b>ammoniaca (NH)</b>	-	17.8	82.2	-	<b><math>v_{N/H(NH_3)} = 1</math></b>	-	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:

$$p_{H/j} \% / m_H = (100/M_j) \cdot v_{H/j} = n_j \cdot v_{H/j} = \text{moli H} \quad (14)$$

$$p_{O/j} \% / m_O = (100/M_j) \cdot v_{O/j} = n_j \cdot v_{O/j} = \text{moli O}$$

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) = H<sub>2</sub>O.

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 N<sub>2</sub>O abbiamo:

$$M_j \cdot p_{N/j} = m_N \cdot v_{N/j} \quad (16)$$

$$M_j \cdot p_{O/j} = m_O \cdot v_{O/j}$$

Per NO abbiamo:

$$M_k \cdot p_{N/k} = m_N \cdot v_{N/k} \quad (17)$$

$$M_k \cdot p_{O/k} = m_O \cdot v_{O/k}$$

Consideriamo i rispettivi rapporti tra le due equazioni:

$$p_{N/j} / p_{O/j} = (m_N / m_O) \cdot (v_{N/j} / v_{O/j}) \quad (18)$$

$$p_{N/k} / p_{O/k} = (m_N / m_O) \cdot (v_{N/k} / v_{O/k})$$

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

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 N<sub>2</sub>O

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 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

8 g di ossigeno reagiscono con 3.50 g di azoto per dare 11.50 g di NO<sub>2</sub>

8 g di ossigeno reagiscono con 2.80 g di azoto per dare 10.80 g di N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

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  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_2$ .

Per  $\text{NH}_3$

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

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  $\text{H}_2\text{O}$

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

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  $\text{NO}_2$

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

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  $\text{NO}_2$  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  $\text{H}_n$  e  $\text{H}_n\text{O}_{m/2}$  secondo Avogadro e  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  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  $^{12}\text{C}$ : ( $12/m_{12}\text{C}$ ) =  $N_A$  = atomi dell'isotopo  $^{12}\text{C}$  contenuti in 12 g esatti di carbonio  $^{12}\text{C}$ . 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  $^{16}\text{O}$ ) 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  $\text{H}^+$ ; una mole di ioni  $\text{OH}^-$ ; 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  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 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

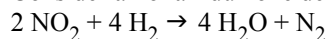
$$G_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = 1 / p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

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  $\text{NO}_2$ . Inoltre vogliamo dimostrare che gli equivalenti di azoto molecolare prodotti sono uguali al numero di equivalenti di  $\text{NO}_2$  (e questi uguali a quelli di azoto e di ossigeno in  $\text{NO}_2$ ).

Definita la reazione sono date le seguenti quantità

$G_{\text{NO}_2}$  = grammi di  $\text{NO}_2$  che reagiscono con 1 g di idrogeno = massa equivalente  $\text{NO}_2$

$p_{\text{O}/\text{NO}_2}$  = grammi di O per grammo di  $\text{NO}_2$

$p_{\text{N}/\text{NO}_2}$  = grammi di N per grammo di  $\text{NO}_2$

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

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

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

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