

Il metodo dei rapporti ponderali per la determinazione delle masse atomiche relative, illustrato con modelli macroscopici.

Potenzo Giannoccaro^(a), Gianpiero Giannoccaro^(a), Felice Giovinazzo^(b),
Francesca Italiano^(b), Anna Lamacchia^(b), Vincenza Lamacchia^(b),
Giuseppe Palmisano^(b), Adriana Pedone^(b)

(a)Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Bari;

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

Riassunto

Il modello macroscopico denominato “Molecole, moli, pastine”, in cui alcuni formati di pasta mimano le specie atomiche, viene qui riproposto per illustrare il metodo dei rapporti ponderali (legge di Proust), utilizzato per determinare le prime masse atomiche. L’efficacia, la validità nonché i limiti di questo metodo vengono evidenziati applicandolo alla determinazione delle masse di alcuni formati di pasta (atomi macroscopici) rispetto ad un campione di anellini scelto come formato di riferimento. La bontà dei valori ottenuti è stata confermata alla luce della fondamentale proprietà della mole. E’ stato verificato, infatti, che quantità in grammi pari ai valori delle masse relative dei formati di pasta utilizzati, contengono tutte un ugual numero di pezzi: nel caso degli atomi tale numero rappresenta la costante di Avogadro.

Introduzione

La determinazione delle masse di oggetti macroscopici è un’operazione molto semplice in quanto richiede solo l’uso di una bilancia. Questo metodo, comunque, presenta delle limitazioni potendosi applicare solo ad oggetti la cui massa rientra nel “range” di sensibilità delle bilance. Nel caso di oggetti microscopici o submicroscopici, quali sono gli atomi, i cui valori delle masse assolute ($\sim 10^{-23}$ g) sono di molti ordini di grandezza inferiori alla sensibilità delle bilance attualmente in uso (10^{-6} g), la procedura è inapplicabile. Quando non è possibile determinare i valori assoluti di una grandezza si fa ricorso all’uso di valori relativi. E’ questo il motivo per cui le masse atomiche sono espresse come masse relative. Tra grandezze assolute e grandezze relative vi è una sostanziale differenza. Mentre le prime sono dimensionali e quindi il numero che esprime la grandezza è seguito dalla relativa unità di misura, quelle relative sono adimensionali, per cui sono espresse con numeri puri che indicano di quante volte la grandezza in esame è maggiore di quella di un campione di riferimento, a cui si assegna valore unitario. È utile osservare che se si riuscisse a trovare una procedura in grado di ricavare il valore assoluto della grandezza di riferimento, sarebbe possibile convertire i valori relativi in valori assoluti.

Di seguito sono riportati i simboli e i valori delle masse relative di alcuni atomi,

H	C	N	O
1.008 u.m	12.001 u.m	14.007 u.m	15.999 u.m

Per quanto detto, riferendoci, ad esempio, all’azoto, il valore di 14.007 u.m. sta ad indicare che la massa di questo elemento risulta 14.007 volte più grande dell’unità di massa di riferimento (u.m.). Come è noto, nelle attuali tabelle delle masse atomiche come unità di massa di riferimento si è scelta la dodicesima parte della massa dell’isotopo 12 del carbonio (1 u.m. = $1/12$ ^{12}C). Poiché attraverso gli spettrometri di massa è stato possibile ricavare con estrema precisione il valore assoluto dell’u.m. a cui è stato dato il nome di Dalton (1 u.m. = 1 Dalton = 1.66×10^{-24} g), ne consegue che i valori delle masse atomiche possono essere letti sia come valori relativi che come valori assoluti. Ritornando, quindi, all’esempio dell’azoto, il valore riportato, oltre ad indicare quante volte la massa di questo elemento è più grande di quella di riferimento, indica anche che la sua massa assoluta è uguale a 14.007 dalton, cioè $2,34 \times 10^{-23}$ g ($14.007 \times 1.66 \times 10^{-24}$ g). Per completezza della trattazione ricordiamo, infine, che i valori delle masse atomiche relative riportate nelle prime tabelle, non furono riferite al carbonio, ma all’idrogeno prima e all’ossigeno poi. L’uso di questi elementi come atomi di riferimento era molto più utile in quanto le masse atomiche venivano ricavate attraverso la costanza dei rapporti ponderali (Legge di Proust), considerando la quantità in grammi di una data specie atomica che reagisce completamente con una certa quantità di idrogeno o di ossigeno. Con l’aumentare del numero di elementi che venivano scoperti, il riferimento all’ossigeno si rivelò più opportuno, essendo esso capace di formare composti binari con quasi tutti gli altri elementi, e consentendo pertanto un confronto diretto, che è poi alla base del metodo.

L'obiettivo di questa nota [1] è quello di illustrare la validità e i limiti del metodo dei rapporti ponderali e di evidenziare la sua efficacia applicandolo alla determinazione delle masse relative di prodotti ubiquitari formati da pezzi macroscopici tutti uguali, quali sono i diversi formati di pasta, che ben si prestano a mimare le caratteristiche degli atomi.

Legge delle proporzioni definite e costanti : validità e limiti della procedura per ricavare le masse atomiche relative.

Proust fu il primo a verificare che quando due elementi si combinano per formare un determinato composto, si combinano sempre secondo un rapporto ponderale fisso e costante. Tale constatazione, come è noto, è enunciata come Legge delle proporzioni fisse o Legge di Proust e fu utilizzata per la prima volta da Dalton per ricavare le masse atomiche relative.

In Tabella 1, colonna 3, sono riportati i rapporti ponderali di alcuni elementi nella loro combinazione con l'idrogeno. I valori stanno ad indicare la quantità in grammi dell'elemento indicato che reagisce completamente con un grammo di idrogeno. Dalton, nello sviluppo della sua teoria atomica, trovandosi nella impossibilità di ottenere le masse assolute degli atomi, propose una procedura che permetteva di ricavare le loro masse relative all'idrogeno dai valori dei rispettivi rapporti ponderali.

Illustriamo di seguito tale procedura che porta, comunque, a risultati corretti solo se si conosce la formula molecolare del composto che si origina dalla combinazione.

Tabella 1. Quantità in g di alcuni elementi che reagiscono con 1.00 g di idrogeno.

Specie atomica	Simbolo	g che reagiscono	Formula	Massa relativa
Ossigeno	O	7.98	H ₂ O	15.98 u.m.
Carbonio	C	3.00	CH ₄	12.00 u.m.
Azoto	N	4.67	NH ₃	13.98 u.m.
Cloro	Cl	35.45	HCl	35.45 u.m.
Zolfo	S	16.00	H ₂ S	32.00 u.m.
Iodio	I	126.90	HI	126.90 u.m.

Riferendoci, ad esempio, allo zolfo, il valore della sua massa relativa all'idrogeno (32.00 u.m., colonna 5), può essere facilmente ricavato tenendo conto che i due elementi reagiscono con un rapporto ponderale di 16.00 (colonna 3) e che danno un composto di formula H₂S (colonna 4). Poiché la formula proposta indica che ogni unità (molecola) del composto deve contenere 2 atomi di H per ogni atomo di S, ne deriva che il numero di atomi di H (N_H) presenti in 1.00 g di tale elemento, deve essere uguale al doppio del numero di atomi di S (N_S) presenti in 16.00 g di quest'ultimo (N_H = 2N_S), dal momento che queste quantità reagiscono completamente tra di loro.

Indicando con M_S ed M_H le masse assolute dei due elementi, è possibile esprimere le loro quantità come prodotto delle rispettive masse atomiche per il numero di atomi presenti. Pertanto si ha:

$$\frac{g(\text{zolfo})}{g(\text{idrogeno})} = \frac{16,00 \text{ g}}{1,00 \text{ g}} = \frac{N_S \times M_S}{N_H \times M_H}$$

Tenendo conto della relazione tra il numero di atomi (N_H = 2N_S), si ha,

$$\frac{N_S \times M_S}{2 N_S \times M_H}, \text{ che semplificata diventa: } \frac{M_S}{2 M_H} = 16,00,$$

$$\mathbf{M_S = 2 M_H \times 16,00}$$

La relazione indica che la massa assoluta degli atomi di zolfo (M_S) risulta uguale al doppio di quella degli atomi di idrogeno (M_H), moltiplicata per 16. Poiché la massa assoluta degli atomi di H non è nota, non è possibile ricavare quella degli atomi di S. Dalla relazione è possibile, comunque, ottenere il valore della massa dell'uno rispetto a quella dell'altro. Scegliendo come riferimento l'idrogeno, che è l'elemento più leggero e ponendo uguale a 1.00 la sua massa (M_H = 1,00 u.m.), la relazione precedente diventa:

Legge di Proust, masse atomiche e modelli macroscopici

$$M_S = 2 \times 1.00 \text{ (u.m.)} \times 16.00 \longrightarrow 32.00 \text{ u.m.}$$

Come si vede, il valore della massa relativa dipende dal rapporto di combinazione in peso dei due elementi e dal numero di atomi di idrogeno che si combinano con un atomo di S, che nel caso illustrato risultano rispettivamente 16.00 e 2.

In generale, quindi, la massa relativa di un generico elemento A che si combina con l'idrogeno secondo un rapporto ponderale R e formando un composto di formula H_xA , si ricava dalla relazione (1):

$$M_A = x \times R \quad (1)$$

Tale relazione permette di ottenere risultati corretti se entrambi i termini dell'espressione sono esatti. Poiché il valore di R viene ricavato sperimentalmente, le masse atomiche saranno esatte solo se la formula molecolare, che viene assegnata arbitrariamente al composto, è corretta. E' bene ricordare, comunque, che Dalton ignorava l'esistenza delle molecole. Egli considerava l'esistenza di "atomi composti" che si originano dalla combinazione di atomi semplici e riteneva che, in assenza di evidenze contrarie, la formula degli atomi composti dovesse essere la più semplice possibile. L'arbitrarietà di tale principio fu la causa prima della limitatezza della procedura di Dalton e giustifica gli errori che furono commessi nella determinazione delle masse di alcuni elementi. L'esempio più eclatante è quello dell'ossigeno che, come riportato in tabella 1, reagisce con H con un rapporto ponderale di 7.98. Poiché la prima formula attribuita al composto fu HO e non H₂O, come in seguito accertato, (x = 2 e non x = 1), la relazione portava ad assegnare all'ossigeno una massa atomica relativa di 7.98 (M_O = 1 x 7.98) anziché di 15.99 (M_O = 2 x 7.98).

Il problema della determinazione delle masse atomiche relative corrette trovò la sua risoluzione grazie al contributo di Stanislao Cannizzaro (1826-1910), che sulla base del principio di Avogadro e delle leggi di Gay-Lussac sulle combinazioni gassose, propose una nuova procedura sperimentale in grado di ricavare contemporaneamente la formula del composto e le masse atomiche relative degli atomi che lo costituiscono [2].

Applicazione del metodo dei rapporti ponderali alla determinazione delle masse relative di alcuni formati di pasta

Il ricorso a prodotti ubiquitari costituiti da pezzi tutti uguali, che possono essere usati come atomi macroscopici, risulta di particolare efficacia per descrivere alcune proprietà del mondo infinitamente piccolo, qual'è quello atomico [3-6]. Un modello macroscopico in cui le varie specie atomiche sono rappresentate dai diversi formati di pasta è stato utilizzato da noi [5-6] e da altri [4] per evidenziare le leggi fondamentali della chimica e alcune proprietà della materia. Il modello viene qui riproposto per illustrare l'efficacia della procedura di Dalton, applicandolo alla determinazione delle masse di alcuni formati di pasta rispetto ad un campione di anellini, scelto come formato di riferimento. In Tabella 2, colonna 2, sono riportati per esteso i nomi di alcuni dei formati utilizzati, visualizzati con un simbolo (colonna 3) assegnato sulla base delle prime due lettere del loro nome commerciale, in analogia con la procedura introdotta da J.J. Berzelius per gli atomi veri. Opzionalmente, è possibile associare ad ogni formato una specie atomica (colonna 4).

Le loro masse sono state ricavate rispetto ad un campione di anellini (simbolo convenzionale An), a cui si assegna massa unitaria (M_{An} = 1.00 u.m.). I valori dei rapporti ponderali e delle masse relative (colonne 8 e 9) sono stati ricavati mimando, come di seguito riportato, la procedura sperimentale della costanza dei rapporti ponderali.

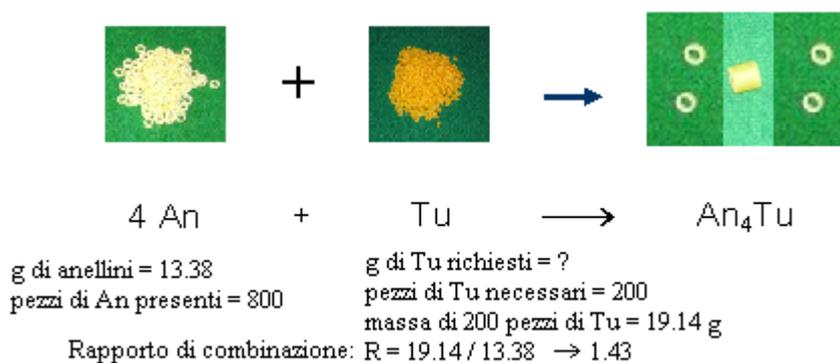
Tabella 2. Masse relative di alcuni campioni di pasta che reagiscono con un campione di anellini a dare un composto di composizione nota

N°	Formato del campione	Simbolo	Elemento associato	Massa (g) di anellini ¹	Formula del composto	Massa (g) del campione ²	Rapporto ponderale	Massa relativa
1	Tubettini	Tu	C	13.38 (800)	An ₄ Tu	19.14 (200)	1.43	5.72
2	Gramigna	Gr	N	8.53 (510)	An ₃ Gr	38.26 (170)	4.48	13.44
3	Scorze di nocelle	Sc	O	7.96 (476)	An ₂ Sc	75.22 (238)	9.45	18.90
4	Orecchiette	Or	S	10.87 (650)	An ₂ Or	154.11 (325)	14.18	28.36
5	Gnocchi	Gn	P	15.56 (930)	An ₃ Gn	279.06 (310)	17.93	53.79
6	Sedanini	Se	Cl	3.86 (231)	AnSe	292.04 (231)	75.66	75.66
7	Fusilli	Fu	I	2.84 (170)	AnFu	263.37 (175)	92.73	92.73

1) In parentesi il numero di An presenti nella quantità pesata; 2) In parentesi il numero di pezzi del formato necessari per far reagire gli anellini.

I valori delle masse riportate sono stati ottenuti pesando una quantità a caso di anellini (colonna 5), che rappresentano gli atomi di idrogeno, e ricavando poi la quantità in grammi del formato del campione (colonna 7) che si suppone possa reagire completamente con essa. Il punto chiave è come ricavare in modo concettualmente corretto queste quantità, dal momento che i nostri atomi macroscopici, a differenza di quelli veri, sono privi di reattività. Il problema è stato risolto "imponendo" che i campioni abbiano una certa reattività. Pertanto, si è ipotizzato che i diversi formati di pasta reagiscano con il campione di **An** per dare dei composti binari a composizione ben definita. Dalla formula arbitrariamente assegnata ai composti (colonna 6) è possibile ricavare, per pesata diretta, la quantità in grammi dei diversi formati che reagiscono con la quantità di anellini pesati in precedenza. A differenza, quindi, della procedura seguita per gli atomi veri, nella quale prima si ricava il rapporto ponderale attraverso la loro effettiva combinazione e poi si assegna la formula al relativo composto, nel caso degli atomi macroscopici, si assegna prima la formula al composto e poi da questa si risale al rapporto ponderale da cui ricavare le loro masse relative.

Vediamo ora come dalla formula assegnata ai composti sia possibile ricavare le quantità dei vari formati (colonna 7) che reagiscono con la quantità pesata a caso di anellini (colonna 5). Consideriamo, ad esempio, la interazione tra **An** e **Tu**, per i quali si è supposto un composto di composizione **An₄Tu** (Schema 1)



Schema 1

Ne deriva che le quantità in grammi coinvolte nella reazione devono essere tali da contenere un numero di pezzi di **Tu** uguale a 1/4 di quello degli **An**. Pertanto, dopo aver pesato una quantità a caso di **An**, si è proceduto a contare il numero di pezzi in essa contenuti. Nel caso in esame, sono stati pesati 13.38 g di **An**, che contengono 800 pezzi (colonna 7). Quindi, per far reagire gli 800 **An** occorrono 200 pezzi **Tu**. Si è contato questo numero di pezzi, lo si è pesato ed il valore ottenuto, 19.14 g, è stato riportato nella colonna (7). Nota la quantità in grammi dei due formati (**An** e **Tu**) che reagiscono completamente è possibile ricavare il loro rapporto ponderale (colonna 8) e da questo risalire alla massa relativa dell'uno rispetto all'altro. Nel caso in esame, il rapporto di combinazione indica che per 1.00 g di **An** reagiscono 1.43 g di **Tu**.

Poiché la relazione (1) è valida per qualunque tipo di particelle, è possibile ricavare la massa dei **Tu** rispetto a quella degli **An** (riga 1 colonna 9). Nel caso in esame, $x = 4$ e $R = 1.43$, per cui si ha:

$$M_{\text{Tu}} = 4 \cdot 1.43 \rightarrow 5.72 \text{ u.m.}$$

Il valore ottenuto, per quanto detto in precedenza, indica che la massa di **Tu** è 5.72 volte più grande di quella di **An**. In modo analogo sono state ricavate le quantità in grammi degli altri formati che reagiscono con la quantità indicata di **An**. I relativi dati sono riportati in Tabella 2.

La bontà di questi valori è stata confermata sfruttando la proprietà della mole che, come è noto, richiede che quantità in g di sostanze, pari ai valori delle loro masse relative debbano contenere tutte un ugual numero di particelle, numero che nel caso degli atomi costituisce la costante di Avogadro. E' stato accertato che 5.72 g di **Tu**, 28.36 g di **Or**, 92.73 g di **Fu**, ecc., contengono sempre 60 pezzi [note 1-2]. Come si può osservare, a causa del fatto che stiamo operando con oggetti macroscopici, il valore della costante di mole è molto piccolo se confrontato con la costante di Avogadro ($N = 6.023 \times 10^{23}$). E' facilmente comprensibile che col diminuire delle dimensioni degli oggetti utilizzati come atomi simbolici, il valore della costante di mole debba aumentare. Ad esempio, se le dimensioni degli oggetti considerati diminuissero di 10, 100, 1000 volte, il valore della costante diventerebbe rispettivamente di 60×10 , 60×10^2 , 60×10^3 .

In conclusione, passando da oggetti macroscopici a oggetti microscopici o sub-microscopici il valore della costante di mole aumenta e si avvicina sempre più al valore della costante di Avogadro. E' bene, comunque, precisare che il valore di 6.023×10^{23} lo si ottiene solo se come unità di massa di riferimento si utilizza il Dalton [nota 3].

Legge di Proust, masse atomiche e modelli macroscopici

L'esperimento è stato condotto nelle 2^e e 4^e classi di alcuni Licei Classici e Scientifici di Bari e Provincia ed è stato reso più interessante facendo in modo che durante lo svolgimento gli alunni venissero a conoscenza di uno solo dei due dati necessari per il calcolo della massa relativa. Preliminarmente, pertanto, in seduta congiunta, gli studenti scelgono i diversi formati di pasta e per ogni formato, assegnano, di comune accordo, la formula al composto che si dovrebbe formare per "reazione" con gli anellini (reattività imposta). Per l'assegnazione della formula si può tenere conto delle proprietà dell'atomo associato al formato. Ad esempio, avendo associato ai tubettini (Tu) il carbonio, alla gramigna (Gr) l'azoto, alle orecchiette (Or) lo zolfo, ecc., ai composti che essi formano con gli anellini (ai quali, come già detto, è stato associato l'idrogeno), è stata rispettivamente assegnata la formula **An₄Tu** (CH₄), **An₃Gr** (NH₃), **An₂Or** (H₂S), ecc. In ogni caso, per la procedura sperimentale adottata, il valore delle masse relative è indipendente dalla formula che si assegna al composto [nota 4].

Successivamente, gli studenti vengono divisi in gruppi di due. E' consigliabile formare un numero di gruppi pari al doppio del numero dei formati di pasta scelti. Associando i gruppi a due a due, uno di essi pesa una quantità a caso di anellini, conta il numero di pezzi in essa contenuti e comunica solo questo dato all'altro gruppo. Quest'ultimo, sulla base della formula assegnata al formato prescelto, ricava il numero di pezzi necessario per combinarsi con quel numero di anellini, conta questo numero e ricava la loro massa per pesata diretta. Ad operazioni ultimate, tutti i gruppi si riuniscono, comunicano il dato relativo alla propria pesata e procedono alla compilazione di una tabella simile alla tabella 2. Dai valori delle masse si ricava il rapporto ponderale di combinazione e da questo si risale alla massa relativa, nel modo già descritto.

Note

1) Prima di iniziare l'esperimento è consigliabile omogeneizzare i campioni di pasta da utilizzare eliminando quei pezzi che risultino visibilmente dissimili. In mancanza di tale accorgimento, comunque, il valore della costante di mole, per alcuni campioni, può risultare al massimo di una unità in meno (59 pz/mol) o una unità in più (61 pz/mol).

2) Quando si vogliono pesare delle quantità pari alle masse relative, è difficile che si riesca a pesare esattamente la quantità desiderata in quanto, in corrispondenza di tale valore, l'aggiunta o la sottrazione di un pezzo del campione da pesare determina una variazione di massa pari alla sua massa assoluta. Pertanto, si prende in considerazione la pesata che più si avvicina al valore desiderato ed eventualmente si tiene conto del fatto che essa è in difetto o in eccesso rispetto a tale valore.

3) I valori delle masse relative ottenuti per i diversi campioni sono strettamente correlati ai valori della massa assoluta del campione di riferimento. All'aumentare della massa di quest'ultimo diminuiscono i valori delle masse relative, e viceversa. Ad esempio, se le masse fossero state ricavate rispetto al campione di tubettini, che ha una massa assoluta maggiore di quella degli anellini, i valori delle masse relative dei vari campioni sarebbero risultati 2.35 per **Gr**, 3.30 per **Sc**, 4.96 per **Or**, ecc.

Questi valori possono essere facilmente ottenuti dividendo la massa relativa del generico campione con la massa relativa del formato di riferimento. Il valore di 2.35 u.m. per il formato **Gr**, per quanto detto, si ottiene dividendo 13.44, che è la sua massa relativa, per 5.72 che è la massa relativa del formato **Tu**. Matematicamente, il rapporto tra queste due quantità rappresenta il rapporto tra le masse di **Gr** e **Tu**, essendo, infatti, $[Gr/An] / [Tu/An]$ uguale a **Gr/Tu**.

4) Si può facilmente dimostrare che al variare della formula che si assegna al composto, variano i due termini della espressione (1), ma il loro prodotto, che fornisce la massa relativa, resta costante. Ad esempio, se al composto tra **An** e **Tu**, fosse stata assegnata la formula **An₂Tu**, anziché **An₄Tu**, fermo restando la quantità pesata di anellini (13.38 g, 800 pz), per la nuova formula occorrerebbe pesare una quantità di tubettini che ne contenga 400 pz, e che avrà ovviamente una massa pari al doppio di quella corrispondente ai 200 pezzi necessari per prima formula. Come si vede, riferendoci alla espressione (1), il valore di **x** si dimezza, mentre il valore di **R** raddoppia

$$(R = (2 \times 19.14 / 13.38) \rightarrow 2.86), \text{ lasciando inalterato il loro prodotto.}$$

Bibliografia

1) Una parte di questa nota è stata presentata alla VI Conferenza Nazionale, "L'Insegnamento della Chimica nell'ambito delle scienze sperimentali per coniugare creatività e razionalità" promossa dalla Divisione di Didattica Chimica e Sezione Puglia della SCI. Bari 30-31 Ottobre- 1- Novembre 2008, pg 92- 95.

2) La procedura di Cannizzaro è stata di recente illustrata con modelli macroscopici (riferimento 6)

3) E. Roletto, A. Regis, P. G. Albertazzi. "Costruire il Concetto di Mole". CnS, *la Chimica nella Scuola*. n° 5, 2003 148-156.

4) C. Cottadori, A. Serafini. "Molecole...Moli...pastine". CnS, *la Chimica nella Scuola*. n° 5, 2000, 169.

5) P. Giannoccaro, G. De Siena, G. Iannuzzi, G. Martire, S. Pacifico, M. Pilolli, E. Ressa, I. Sallustio." Leggi Fondamentali della Chimica e loro Verifica con Modelli Macroscopici". CnS, *la Chimica nella Scuola*, n° 3, 2005, 65-68.

6) P. Giannoccaro, A. Leone, M. Muraglia, A. Napola, L. A. Valenzano. "Metodo di Cannizzaro per la Determinazione delle Masse Atomiche e sua Verifica Sperimentale con Modelli Macroscopici". CnS, *la Chimica nella Scuola*, n° 2, 2007, 70-7