

Giuseppe D'Angelo

✉ sitdang010762@gmail.com

Come superare oggi le difficoltà analitiche a cui andarono incontro i chimici dell'Ottocento utilizzando semplici metodi moderni in un laboratorio scolastico

RIASSUNTO Due semplici esperienze realizzate in un laboratorio scolastico. Anche a scuola è possibile determinare sperimentalmente la composizione percentuale in massa di un elemento di un composto e verificare il rapporto di combinazione tra carbonio e ossigeno nel diossido di carbonio. In questo breve lavoro si descrive come sia possibile fare oggi, con semplici attrezzature moderne, quello che hanno realizzato i chimici dell'Ottocento applicando la “legge degli atomi” del grande chimico italiano Stanislao Cannizzaro.

ABSTRACT Two simple experiences were carried out in a school laboratory. Even at school it is possible to experimentally determine the percentage composition by mass of an element of a compound and verify the combination ratio between carbon and oxygen in carbon dioxide. This short work describes how it is possible to do today, with simple modern equipment, what the chemists of the nineteenth century achieved by applying the “law of atoms” of the great Italian chemist Stanislao Cannizzaro.

PAROLE CHIAVE legge degli atomi; Stanislao Cannizzaro; percentuale in massa; rapporto di combinazione; esperienze laboratorio scolastico

1. Introduzione

La Chimica moderna non potrebbe essere altamente performante, come lo è oggi, senza il duro lavoro dei primi pionieri di questa affascinante disciplina scientifica. Scoprire da cosa sono composte le differenti sostanze presenti in natura è stato uno dei primi obiettivi della ricerca chimica. Le sostanze semplici vengono così separate da quelle composte e identificate. L'analisi chimica diventa prassi irrinunciabile per scoprire i segreti della materia. Sebbene spesso complessa, l'analisi dei composti si è dimostrata l'unica via percorribile anche nel momento

in cui bisognava conoscere il peso dei singoli atomi di ciascun elemento. Quando in classe si affronta l'argomento “Pesi atomici” non sempre si riesce a far comprendere come abbiano fatto nella realtà dei fatti i chimici dell'800 a determinare i pesi atomici relativi (all'idrogeno) dei vari elementi chimici. L'argomento è strettamente collegato alle leggi ponderali ed all'ipotesi atomistica di Dalton, pertanto, si orientano gli sforzi didattici soprattutto per far comprendere tali importanti concetti più che per approfondire la questione. In questo resoconto didattico si propongono alcune brevi esperienze, facilmente realizzabili in un laboratorio scolastico, con le quali è possibile avvicinarsi alle problematiche operative che hanno dovuto affrontare i padri fondatori di questa importante disciplina. In particolare, si vuole dare risalto al fondamentale contributo dato da Stanislao Cannizzaro nel risolvere il problema della identificazione dei pesi atomici ricordando la sua “legge degli atomi”. Va anche precisato che le esperienze proposte rappresentano un percorso analitico creato ad arte per essere proposto ad una scolaresca dei nostri tempi e nulla hanno a che vedere con le reali specifiche esperienze fatte dai chimici dell'Ottocento con le quali sono state scoperte le leggi fondamentali della Chimica. Lo scopo delle esperienze proposte è palese ed è quello di mettere i giovani neofiti nello studio di questa coinvolgente disciplina di fronte alle stesse difficoltà che hanno dovuto risolvere i padri della Chimica nel tentare di scoprire come è fatta la materia e quali sono le leggi che la governano. Partendo da conoscenze basilari ed inventandosi tecniche e protocolli analitici di volta in volta necessari essi sono stati capaci di venire a capo dei perché e dei come è fatto un determinato composto. Con lo stesso spirito dei ricercatori, partendo da conoscenze di base, e con una notevole dose di creatività sono

state realizzate delle semplici apparecchiature indispensabili per rendere possibili specifiche misurazioni.

2. Le esperienze

Le esperienze proposte riguardano le seguenti problematiche:

1. come determinare la percentuale in massa di un elemento in un composto
2. come determinare il rapporto di combinazione tra gli atomi di un composto come la CO_2

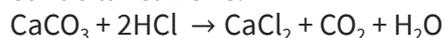
Le esperienze sono state realizzate con gli alunni di una quarta liceale, indirizzo Scienze Applicate, e hanno richiesto non meno di sei ore di lezione cadenzate nel corso del quadrimestre. Il protocollo seguito non è probabilmente molto ortodosso, ma ci ha permesso comunque di comprendere la problematica operativa di laboratorio e quanto sia importante la creatività nell'ipotizzare e costruire semplici apparati dimostrativi. Va, infatti, detto che tutte le attività e le semplici apparecchiature realizzate non sono state riprodotte da esperienze già riportate in letteratura, ma integralmente ipotizzate e realizzate per la nostra specifica attività.

Prima esperienza

Come fare a determinare in laboratorio la composizione percentuale di un composto? Si è pensato di analizzare alcuni carbonati che, essendo tutti caratterizzati dalla presenza nella loro molecola del gruppo CO_3 , ci permettevano di fare alcune riflessioni sui pesi atomici degli elementi metallici componenti. Appare evidente che l'analisi proposta presuppone la conoscenza della composizione qualitativa dei carbonati, tutti caratterizzati infatti dalla presenza del gruppo CO_3 . Pur volendoci considerare dei "pionieri" della Chimica, abbiamo avuto bisogno di alcune conoscenze precedentemente acquisite da altri. Per giustificare questa conoscenza pregressa sulla composizione dei carbonati, si può ipotizzare che siano già state fatte delle prove sperimentali di raccolta del gas prodotto a seguito della reazione con acidi. Con tale gas è possibile, ad esempio,

estinguere una fiamma libera. Si può anche rendere frizzante l'acqua nella quale viene fatto gorgogliare e si può osservare il cambiamento di colore della sua soluzione in presenza di un indicatore di pH. Queste osservazioni, e altre ancora che si possono aggiungere, suggeriscono che possa realmente trattarsi di anidride carbonica (il cui nome accettato oggi è diossido di carbonio). Gas ben conosciuto perché presente nelle esalazioni del vulcanismo secondario e nel processo di fermentazione. Infine, la combustione di sostanze organiche, come lo stesso carbone, produce un gas con le medesime proprietà fisiche e chimiche. Si deduce per certo che si tratta dunque di un ossido del carbonio la cui formula dovrà però essere accertata (CO_2 o CO).

Il primo carbonato preso in esame è stato il carbonato di calcio CaCO_3 (PF = 100,089 u). Sappiamo che tale sale reagisce vivacemente con l'acido cloridrico secondo la reazione:



Tuttavia, nella nostra indagine non viene data per certa la formula del carbonato, ma si assume di conoscere la formula del cloruro di calcio e si ipotizza quella degli altri composti presenti. Si deduce, quindi, una possibile formula del composto e si lavora con la reazione sopra riportata presupponendone la correttezza, che dovrà poi essere verificata in relazione ai risultati dell'analisi realizzata e di altre simili indagini analitiche ad essa correlate.¹

Se si fanno reagire quantità stechiometriche del sale con l'acido si ottiene una certa massa di cloruro di calcio che può essere isolata per evaporazione del solvente presente nel recipiente di reazione. In tal modo si elimina tutta l'acqua e l'anidride carbonica prodotte dalla reazione. La conoscenza delle masse iniziali dei reagenti (CaCO_3 e HCl) e del prodotto principale (CaCl_2) ci permette di determinare la massa dei prodotti volatili CO_2 e H_2O . Presupponendo di conoscere già il peso molecolare dell'acqua e quello dell'anidride carbonica,² la conoscenza della sommatoria delle masse di CO_2 e H_2O prodotte ci permette di conoscere la massa del gruppo CO_3 presente nel carbonato. Infatti, tenuto conto che: $\text{PM CO}_2 = 44,01 \text{ u}$

¹ Dare per acquisita la composizione dello ione carbonato e dei pesi atomici degli elementi che lo costituiscono è ovviamente una semplificazione procedurale necessaria in un contesto operativo scolastico che ci permette di proseguire senza troppe difficoltà in questa simulazione analitica.

² L'analisi proposta potrebbe rappresentare un protocollo percorribile solo dopo aver risolto problematiche più basilari per quanto riguarda la determinazione della composizione percentuale degli elementi di un composto. Come vedremo, anche nelle esperienze di seguito proposte, è possibile determinare la quantità di CO_2 e di H_2O prodotte, nonché il rapporto volumetrico dei gas coinvolti nella formazione di questi composti, ma il problema di fondo rimarrà la determinazione dei pesi atomici degli elementi componenti. Dobbiamo dire grazie ai grandi padri della Chimica, e in particolar modo a Stanislao Cannizzaro, che con le loro leggi ponderali hanno indicato la strada giusta per la risoluzione di tale problema.

PM H₂O = 18,015 u

PM (CO₂ + H₂O) = 62,025 u

I grammi di CO₃ presenti nel carbonato è possibile ricavarli dalla seguente relazione:

$g \text{ CO}_3 = [\text{MM}(\text{CO}_2) + \text{MM}(\text{O})]/62,025 \times g (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})^3$ (1)

Indicando con X la quantità in grammi inizialmente usata di CaCO₃ si ha:

$X - g \text{ CO}_3 = g \text{ Ca}$

Possiamo, quindi, ricavare la percentuale di calcio presente nel composto con la seguente relazione:

$g \text{ Ca} \times 100/X = \% \text{ in peso Ca}$

Materiali e attrezzature

Becher da 50 mL

Pipetta Pasteur

Bacchetta di vetro

Indicatore metilarancio

Indicatore blu di bromotimolo

Cilindro graduato da 10 mL

Spruzzetta con acqua distillata

Bilancia analitica

Procedimento

Si è deciso di utilizzare 1 mL di HCl non diluito del quale è stato calcolato il numero teorico di moli di HCl presenti così come di seguito riportato⁴:

V HCl = 1 mL d = 1,19 g/mL 37% in peso

PM = 36,461 u

$g \text{ HCl} = 1,19 \times 0,37 = 0,4403 \text{ g}$

$\text{moli HCl} = 0,4403/36,461 = 0,0121 \text{ mol}$

Dal numero di moli di HCl è stato calcolato il numero di moli di carbonato pari alla metà di quelle dell'acido così come indicato dai coefficienti stechiometrici riportati nell'equazione di reazione.

$\text{mol CaCO}_3 = 0,0121/2 = 0,00605^5$

che corrispondono a:

$g \text{ CaCO}_3 = 0,00605 \times 100,089 = 0,606 \text{ g}$

Si procede quindi pesando le quantità calcolate. Prelevato l'acido con pipetta Pasteur se ne misura il volume utilizzando un cilindro graduato da 10 mL.⁶ Versato l'acido in un becher si provvede a sciacquare il cilindro con acqua distillata fino a formare nel becher utilizzato circa 20 mL di soluzione acida. Si aggiunge poi metilarancio come indicatore di pH (pH di viraggio 3,2 – 4,4) e si versa gradualmente la polvere di carbonato fino al viraggio da rosso ad arancio. Si aggiungono poi alcune gocce di un secondo indicatore, il blu di bromotimolo (pH di viraggio 6 – 7,6), e si continua ad aggiungere un altro po' di carbonato fermandosi ad inizio del secondo viraggio. Ci si accorge che serve meno della quantità pesata del sale per raggiungere la neutralizzazione della soluzione di acido cloridrico. Infatti, il colore della soluzione vira prima di aver esaurito il sale pesato (si confronta la raggiunta neutralizzazione anche con la cartina tornasole). Evidentemente

³ Il gruppo carbonato è costituito dall'insieme degli atomi presenti in CO₂ e H₂O (ΣPM = 62,02528) ad esclusione dell'idrogeno. Essendo la somma del peso molecolare dell'anidride carbonica e del peso atomico dell'ossigeno pari a = 44,01 + 15,9994 = 60,009, il rapporto 60,009/62,02528 = 0,9675 indica anche la frazione in peso di CO₃ in rapporto alle quantità in grammi di CO₂ + H₂O che si ottiene dalla reazione.

⁴ I decimali dopo la virgola non sono stati arrotondati a tre cifre dopo la virgola, come vuole la prassi, essendo i valori teorici tabulati (o derivati da essi per moltiplicazione o divisione) la base di calcolo per gli sviluppi successivi (si tratta di valori da considerare attendibili, come i pesi atomici e molecolari, la purezza percentuale di un composto, ecc.). Se consideriamo le operazioni di moltiplicazione e divisione fatte con tali valori è necessario considerare anche qualche altra cifra dopo la virgola rispetto a quelle ritenute sufficienti (di solito 3). Infatti, a causa dell'effetto moltiplicatore o riduttore di queste operazioni di base si può incorrere nel problema di eliminare involontariamente una certa quantità di massa. Sebbene questo problema possa essere di solito trascurabile nella normale pratica laboratoriale, nel caso in specie, poiché si vuole determinare la composizione percentuale di un elemento in un composto, il valore percentuale trovato potrebbe differire in modo significativo imponendo una revisione del procedimento sperimentale. Per queste ragioni nei calcoli di seguito riportati è stato realizzato un arrotondamento alla terza cifra decimale nelle misure eseguite con la bilancia analitica a quattro cifre dopo la virgola. Nelle altre, là dove si poteva temere l'effetto su menzionato, l'arrotondamento ha lasciato una o due cifre oltre la terza.

⁵ Vedi nota 4.

⁶ Pur sapendo che la misura di piccoli volumi va realizzata utilizzando la buretta abbiamo comunque (per ragioni di tempo, l'ora di lezione sembra volare via in un attimo!) scelto di effettuare tale misurazione con un cilindretto da 10 mL in quanto in esperienze precedenti avevamo verificato la sua sensibilità proprio con l'uso di una buretta. Dalle verifiche effettuate sembrava presentare una precisione adeguata che ci rassicurava. Questa semplificazione procedurale ci ha però costretto ad effettuare la titolazione con il carbonato in modo inverso a come conviene per una migliore precisione, cioè abbiamo versato il carbonato nell'acido invece che il contrario. Ciò probabilmente è una ulteriore causa di imprecisione che affligge le misure effettuate.

la concentrazione dell'acido non corrispondeva a quanto calcolato, probabilmente anche a causa delle perdite per evaporazione correlabili alle numerose aperture del flacone.⁷ Si riportano i dati in Tabella 1:

CaCO ₃ residuo: 0,022 g
CaCO ₃ usato: 0,604 (pesata) – 0,022 (residuo) = 0,582 g
moli CaCO ₃ = 0,582/100,089 = 0,00582 mol ⁸

Tab. 1.

Le moli di HCl realmente utilizzate sono state quindi:

$$\text{moli HCl} = 0,00582 \times 2 = 0,01164 \text{ mol}^9$$

e i corrispondenti grammi di HCl:

$$\text{g HCl} = 0,01164 \times 36,461 = 0,4244 \text{ g}^{10}$$

Chiamando con X i grammi di CaCO₃ utilizzati e con Y i grammi di HCl avremo:

$$X + Y = 0,582 + 0,4244 = 1,0064 \text{ g}$$

Con i dati ricalcolati la quantità di CaCl₂ (PF = 110,986 u) attesa è:

$$\text{g CaCl}_2 = 0,00582 \times 110,986 = 0,646 \text{ g}$$

A reazione completata la soluzione è stata pesata versandola in un altro equivalente becher posto sulla bilancia analitica, dopo averne azzerato la tara. Posto il secondo becher con la soluzione su un fornello elettrico lo si è lasciato a riscaldare fino a completa evaporazione di tutta l'acqua contenuta. Pesando nuovamente il becher con il suo contenuto essiccato è stato possibile ricavare la massa del cloruro di calcio ottenuto.

Quantità di CaCl₂ ottenuta: 0,647 g

Adesso è possibile risalire per differenza alla quantità di CO₂ e H₂O prodotte:

$$(X + Y) - Z = \text{g (CO}_2 + \text{H}_2\text{O)} = 1,0064 - 0,647 = 0,3594 \text{ g}^{11}$$

Facendo riferimento alla relazione (1) si ha:

$$\text{g CO}_3 = (44,01 + 15,999)/62,025 \times \text{g (CO}_2 + \text{H}_2\text{O)} = (44,01 + 15,999)/62,025 \times 0,3594 = 0,3477 \text{ g}$$

Sale	% in peso del metallo
CaCO ₃	40,04
MgCO ₃	28,8
CuCO ₃	51,4
BaCO ₃	79
BeCO ₃	13,1
SrCO ₃	59,4
Na ₂ CO ₃	43,4
K ₂ CO ₃	56,6

Tab. 2.

Quindi:

$$\text{g Ca} = X - \text{g CO}_3 = 0,582 \text{ g} - 0,3477 = 0,2343 \text{ g}$$

$$\text{g Ca} \times 100/X = 0,2343/0,582 \times 100 = 40,2 \% \text{ peso Ca}$$

Supponiamo adesso di aver analizzato con lo stesso metodo tutti i sali riportati nella Tabella 2 e di aver ottenuto i rispettivi valori percentuali.¹²

Possiamo confrontare i pesi atomici dei precedenti elementi con le percentuali così trovate, disponendoli ad esempio in ordine crescente (Tabella 3):

Come si vede in Tabella 3, ad eccezione degli elementi presenti in quantità doppia nella formula del composto (segnati in rosso), le percentuali trovate se-

Elemento	% in peso	P.A.
Be	13,1	9,01218
Mg	28,8	24,305
Ca	40,2	40,08
Na	43,4	22,98977
Cu	51,4	63,546
K	56,6	39,098
Sr	59,4	87,2
Ba	79	226,0254

Tab. 3.

⁷ In verità nei calcoli riportati è stato probabilmente commesso un errore sistematico che è quello di considerare la densità dell'acido cloridrico pari a 1,19 g/mL alla concentrazione del 37%, nonostante che tali valori fossero dichiarati in etichetta. A tale concentrazione la densità della soluzione acida presente nel suo contenitore dovrebbe essere di circa 1,1856 (corrispondente ad una molarità di 12,031 mol/L) come si può dedurre dai dati riportati nella tabella presente su Wikipedia al seguente link: https://it.wikipedia.org/wiki/Acido_cloridrico.

⁸ Valore lasciato appositamente con un arrotondamento minimo perché derivato da una misurazione ponderale (già arrotondata) che viene divisa per un valore tabulato che è quello del peso formula accertato con precisione elevata. Arrotondare ulteriormente, in questo caso, significherebbe togliere arbitrariamente massa al composto.

⁹ Valore non arrotondato (o con arrotondamento minimale) perché derivato da una operazione matematica che riguarda un valore già accertato precedentemente e quindi non deve modificare le quantità decimali quando queste possono essere cifre significative per accertare grandezze come i pesi atomici relativi.

¹⁰ Vedi nota 9.

¹¹ Vedi nota 9.

¹² Le percentuali riportate in Tabella 2 sono state calcolate sulla base della formula del composto.

guono l'andamento crescente dei pesi atomici. Esse, quindi, rappresentano in qualche modo i pesi atomici. Ma come ricavare i pesi atomici veri e propri?

Agli inizi del 1800 Amedeo Avogadro¹³ riconosce valida la legge dei volumi di Gay-Lussac e precisa che: "volumi uguali di gas diversi alle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole". Secondo l'ipotesi di Avogadro, quindi, la densità di una qualsiasi sostanza gassosa X (elemento o composto) rispetto all'idrogeno rappresenta anche il rapporto tra le loro masse, come indicato dalla relazione (2), dove *m* ed *n* corrispondono ai rispettivi indici interatomici:

$$\text{densità } X_m / \text{densità } H_n = MM(X_m) / MM(H_n) \quad (2)$$

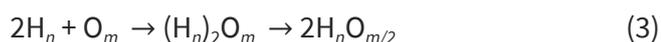
In tal modo essendo

$$\text{densità } H_2O / \text{densità } H_n = 9$$

si ha anche

$$MM(H_2O) / MM(H_n) = 9$$

Un enorme balzo in avanti nella determinazione dei pesi atomici si ebbe quando Stanislao Cannizzaro,¹⁴ consapevole dell'ipotesi di Avogadro, assunse per l'idrogeno la formula diatomica H₂.¹⁵ Fino a quel momento non si aveva idea di quale fosse il numero di atomi che costituiva la molecola dell'elemento idrogeno e quella dell'elemento ossigeno. L'evidenza empirica che dalla reazione tra i gas idrogeno e ossigeno i volumi consumati del primo fossero sempre doppi rispetto a quelli del secondo non chiariva quanti atomi componessero le rispettive molecole. La reazione di formazione dell'acqua poteva essere scritta soltanto nella forma generica:



Con l'ipotesi di Cannizzaro la (3) diventa:



In tal modo Cannizzaro dedusse che la massa molare relativa (all'idrogeno) dell'acqua dovesse essere 18 (cioè 2 × 9). Infatti, indicando con *d*(X) la densità

della sostanza X presa in considerazione, con *d*(H₂) la densità dell'idrogeno, con MM(X) la massa in grammi della molecola/entità X e con MM(H) la massa in grammi dell'atomo di idrogeno possiamo porre:

$$d(X)/d(H_2) = MM(X)/2 \times MM(H) \quad (5)$$

Dove

$$MM(X)/MM(H) = MM(X)_{rel}$$

diventa la massa molare relativa della sostanza X. Quindi riscrivendo la (5) nella forma di seguito riportata, si ottiene:

$$d(X)/d(H_2) = MM(X)_{rel}/2 \quad (6)$$

Ne discende:

$$MM(X)_{rel} = 2 \times d(X)/d(H_2) \quad (6a)$$

Quindi nel 1858 Stanislao Cannizzaro ipotizza la biatomicità della molecola di idrogeno e definisce la sua "legge degli atomi" che così recita: "... le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole sono tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo."

Consideriamo ora, ad esempio, i dati riportati nella Tabella 4 riguardanti la densità e la composizione qualitativa e quantitativa risultante da analisi chi-

Sostanza X	d(X)/d(H ₂)	% C	% H	% O
Idrogeno: H ₂	1,00	-	100	-
Metano: CH ₄	8,02	74,87	25,13	-
Alcool metilico: CH ₃ OH	15,9	37,48	12,58	49,93
Alcool etilico: C ₂ H ₅ OH	22,9	52,11	13,13	34,73
Glicole etilenico: (CH ₂) ₂ (OH) ₂	30,8	38,70	9,74	51,55
Etere etilico: (C ₂ H ₅) ₂ O	36,8	64,82	13,60	21,39
Ossigeno: O ₂	15,9	-	-	100
Acqua: H ₂ O	9,01	-	11,19	88,81

Tab. 4.

¹³ Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (Torino, 9 agosto 1776 – Torino, 9 luglio 1856) è stato un fisico e chimico italiano. Approfondisci su: https://it.wikipedia.org/wiki/Amedeo_Avogadro

¹⁴ "Stanislao Cannizzaro (1826 - 1910) fu un illustre scienziato di fama internazionale che contribuì allo sviluppo della Chimica a Palermo e nelle altre sedi universitarie di Genova, Alessandria e di Roma dove venne chiamato ad insegnare. A Palermo creò il gabinetto di Chimica che costituì il nucleo fondante del Regio Istituto di Chimica Generale e fu anche rettore dell'Università dal 1865 al 1868. Fu il fondatore della Gazzetta Chimica Italiana, il primo giornale scientifico italiano dedicato alle ricerche nel campo della Chimica, dove sono raccolti i risultati delle ricerche dei più eminenti chimici dell'epoca da Piria a Berthelot, a Wurtz a Mendeleev a Kekulé, solo per citarne alcuni. Per il suo alto impegno sociale fu nominato Senatore del Regno e componente della Commissione Pubblica Istruzione." Da: Stanislao Cannizzaro scienziato e politico all'alba dell'Unità d'Italia in *Raccolta di memorie nel centenario della morte* (a cura di) Antonella Maria Maggio e Roberto Zingales – Ermes. Servizi Editoriali Integrati S.r.l. 2011.

¹⁵ Tale assunzione fu, in realtà, la conclusione logica a cui Cannizzaro giunse considerando le esperienze condotte da Gay-Lussac sulla combinazione tra sostanze gassose. Probabilmente Cannizzaro applicò la sua *legge degli atomi* e la *regola di semplicità* di Dalton ai dati riguardanti le sostanze contenenti idrogeno. Confronta con [1] pag. 161 e pag. 162.

Sostanza X	d(X)/d(H ₂)	MM(X) _{rel}
Idrogeno: H ₂	1,00	2,00
Metano: CH ₄	8,02	16,0
Alcool metilico: CH ₃ OH	15,9	31,8
Alcool etilico: C ₂ H ₅ OH	22,9	45,8
Glicole etilenico: (CH ₂) ₂ (OH) ₂	30,8	61,6
Etere etilico: (C ₂ H ₅) ₂ O	36,8	73,6
Ossigeno: O ₂	15,9	31,8
Acqua: H ₂ O	9,01	18,0

Tab. 5.

niche simili a quella ora effettuata su sostanze gassose o liquide facilmente vaporizzabili.¹⁶

Le masse molari $MM(X)_{rel}$ calcolate con la (6a) diventano quelle mostrate in Tabella 5.

Partendo adesso dalla convinzione che la composizione percentuale dell'elemento nella sostanza che indichiamo con %E/X sia uguale a quella nella singola molecola possiamo scrivere:

$$MM(X)_{rel} \times \%E/X = MM(E) \times nE \quad (7)$$

dove nE rappresenta il numero di atomi di quell'elemento presenti nella sostanza X.

Utilizzando la (6) si ha allora:

$$2[d(X)/d(H_2)] \times \%E/X = MM(E) \times nE \quad (8)$$

Con quest'ultima relazione possiamo calcolare, con i dati di Tabella 4, i prodotti $MM(E) \times nE$ di tutti i composti riportati nella medesima tabella (Tabella 6).

Dai dati di Tabella 6 si riconosce la grande validità della "legge degli atomi" di Cannizzaro: la quantità più piccola, espressa da un numero intero, con la quale un determinato elemento entra a far parte della composizione di una molecola rappresenta il

Sostanza X	MM(C) × nC	nH	MM(C) × nO
Idrogeno: H ₂	-	2	-
Metano: CH ₄	12,0	4	-
Alcool metilico: CH ₃ OH	12,0	4	16,0
Alcool etilico: C ₂ H ₅ OH	24,0	6	16,0
Glicole etilenico: (CH ₂) ₂ (OH) ₂	24,0	6	32,0
Etere etilico: (C ₂ H ₅) ₂ O	48,0	10	16,0
Ossigeno: O ₂	-	-	32,0
Acqua: H ₂ O	-	2	16,0

Tab. 6.

peso dell'atomo di quell'elemento! La quantità più piccola ed intera in cui è presente il carbonio è 12,00, mentre per l'ossigeno è 16. Essi rappresentano i pesi atomici relativi rispetto all'idrogeno di questi elementi!

Nel caso di sostanze solide o liquide alto bollenti non vaporizzabili Cannizzaro utilizzò la "legge dei calori specifici dei corpi semplici e dei composti". Il principio si basa sulla legge di Dulong e Petit per la quale il calore specifico di qualsiasi sostanza semplice è uguale a circa $25 \text{ J/K} \times \text{g-atomo} = 6 \text{ Cal/K} \times \text{g-atomo}$. Considerando che il calore specifico per atomo non cambia passando dall'elemento ai suoi composti ed indicando con C_x il calore specifico dell'unità di massa della sostanza si può quindi impostare la seguente uguaglianza:

$$C_x \times MM(X)_{rel}/(nE_x) = 6 \quad (9)$$

dove $MM(X)_{rel}$ è massa molare della sostanza di cui si sta cercando di determinare il peso atomico, nE_x il numero di atomi dell'elemento X e $MM(X)_{rel}/(nE_x)$ la massa molare relativa dell'elemento considerato.

La (9) può quindi essere utilizzata per confermare i dati ottenuti applicando la legge degli atomi o per fare previsioni sui pesi atomici di elementi non ancora determinati per questa via.

Nel nostro caso, ad esempio, possiamo verificare che il valore del 40,19% ottenuto per il calcio nell'analisi del suo sale possa essere sostanzialmente corretto e rappresentare il peso atomico dell'elemento. Tenuto conto, infatti, che il calore specifico dell'unità di massa del calcio è di $632 \text{ J/Kg} \times \text{K}$, equivalenti a $0,15105 \text{ Cal/g} \times \text{K}$, avremo un valore di $MM(\text{Ca})_{rel}$ pari a $6/0,15105 = 39,72 \text{ g}$. Questo risultato ci conforta, in quanto molto simile al peso atomico reale del calcio e sostanzialmente prossimo anche al valore da noi ottenuto; ci informa anche che nella formula del carbonato si trova un solo atomo di calcio. Diversamente il valore della percentuale trovata avrebbe dovuto essere un multiplo del valore suggerito dalla legge in questione.

Combinando la (9) con misure chimiche di massa equivalente, cioè con massa dell'elemento che si combina con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno, è possibile ottenere masse atomiche abbastanza precise.

In molti casi, quando bisogna determinare la composizione percentuale in peso degli elementi che costituiscono un composto organico, si procede per

¹⁶ I valori riportati nelle Tabelle 4, 5 e 6 sono tratti da: G. Moretti, Dalla legge degli atomi di Cannizzaro alle leggi della chimica classica, *CnS - La Chimica nella Scuola* (luglio - settembre 2010), 155-169.

combustione del composto medesimo. Dalle quantità di CO_2 , NO ed H_2O ottenute si può risalire alla formula minima del composto. Ad esempio, se dall'analisi di Z g di un composto organico si ottenessero X g di H_2O e Y g di CO_2 , si può fare il seguente semplice ragionamento. Si ricavano le moli di acqua e di anidride carbonica:

$$\text{moli H}_2\text{O} = X/18,016 = X_1 \text{ mol}$$

$$\text{moli CO}_2 = Y/44,011 = Y_1 \text{ mol}$$

Tenuto conto che nella molecola dell'acqua vi sono 2 atomi di H ed 1 di O ne discende che le moli di H saranno il doppio delle moli di H_2O cioè:

$$\text{moli H} = 2 \times X_1 = X_2 \text{ mol}$$

Le moli di C saranno invece uguali a quelle della CO_2 , visto che il carbonio nella molecola è presente con un solo atomo:

$$\text{moli C} = Y_1 \text{ mol}$$

Determiniamo adesso i grammi di carbonio e di idrogeno presenti nella massa del composto:

$$\text{g C} = Y_1 \times 12,011 = C_y \text{ g}$$

$$\text{g H} = X_2 \times 1,008 = H_x \text{ g}$$

I grammi di ossigeno vengono determinati per differenza:

$$\text{g O} = Z - C_y - H_x = O_z \text{ g}$$

che corrispondono a:

$$O_z/16 = Z_1 \text{ mol}$$

Il rapporto tra le moli è dunque:

$$X_2 \text{ (H)} : Y_1 \text{ (C)} : Z_1 \text{ (O)}$$

Se adesso dividiamo ciascun valore del numero di moli per quello più piccolo trovato, otteniamo il numero di atomi di ciascun elemento (a , b , c) che sono presenti nella formula minima del composto: $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$. Ricavata la formula minima bisognerà effettuare ulteriori indagini analitiche per risalire al tipo di composto e alla sua eventuale formula molecolare.

Seconda esperienza

Nella nostra attività analitica abbiamo supposto di conoscere già il rapporto tra ossigeno e carbonio nell'anidride carbonica (come anche la composizione del gruppo carbonato). Ma anche questo rapporto deve essere stato determinato con qualche analisi chimica come nel caso delle percentuali in massa degli elementi carbonio, idrogeno e ossigeno presenti nei vari composti di Tabella 4. In generale, un metodo per determinare la percentuale di un elemento in un composto potrebbe probabilmente essere anche quello che abbiamo visto nella prima esperienza.

Oltre a conoscere il rapporto di combinazione tra carbonio e ossigeno nell'anidride potrebbe essere necessario determinare anche il rapporto di combinazione tra C e O nel gruppo carbonato presente nei vari sali. Proviamo quindi a determinare inizialmente il primo rapporto; la determinazione del secondo risulterà poi più facile.

Basandoci sulle analogie fisico – chimiche abbiamo ipotizzato che l'aeriforme liberato dalla reazione con l'acido cloridrico possa trattarsi del gas della fermentazione alcolica. Un'ipotesi analitica per accertare il rapporto di combinazione tra carbonio e ossigeno potrebbe allora essere quella di seguito descritta basata su semplici principi fisici più che su analisi chimiche vere e proprie.

Si tratterebbe di determinare la densità di tale gas e porla in relazione a quella dell'idrogeno. Lo scopo è quello di determinare la sua massa molare utilizzando la (8), così come è stato fatto dai chimici dell'Ottocento quando hanno determinato le masse dell'idrogeno, del carbonio e dell'ossigeno (vedi Tabella 6). In tal modo dalla (8) sarà possibile conoscere la massa molare dell'ossido liberato e poi, utilizzando i valori delle masse molari atomiche riportati in Tabella 6 (utilizzando quindi il lavoro fatto ai tempi di Cannizzaro), determinare il rapporto di massa tra ossigeno e carbonio. Quindi, se nella (8) poniamo $\%E/X = 100/100$ ¹⁷ e $nE = 1$,¹⁸ si dovrebbe avere:

$$2[d(X)/d(\text{H}_2)] = MM(E) \quad (10)$$

che è sostanzialmente identica alla (6) e che porta a:

$$2[d(X)/d(\text{H}_2)] \approx 44 \quad (10a)$$

Se nE non fosse uguale a 1 allora $MM(E)$ sarebbe un multiplo di $2[d(X)/d(\text{H}_2)]$. La densità della CO_2 può essere facilmente determinata immagazzinando dapprima tale gas, ottenuto da processi di fermentazione anaerobici, per poi saturare a pressione atmosferica contenitori, di volume noto, di cui va determinato il peso prima e dopo la saturazione con CO_2 . Volendo evitare il lungo e laborioso iter di produrre CO_2 in pressione, utilizzando il processo di fermentazione, abbiamo fatto ricorso al moderno uso di bombolette di CO_2 pressurizzate, di solito utilizzate per gonfiare le camere d'aria delle bici, impiegandole nella semplice apparecchiatura mostrata nella foto sotto riportata.

¹⁷ Non stiamo analizzando un elemento di un composto, ma l'intero composto che è di fatto il gas liberato dalla reazione, non più il carbonato di partenza. Quindi la percentuale sul totale è il 100%.

¹⁸ Cioè una molecola del composto liberato dalla reazione.



Per quanto riguarda il contenitore da riempire con la CO_2 abbiamo utilizzato una sacca per la raccolta delle urine della capacità massima di 2 L, comprata in farmacia. Per garantire infine il riempimento della sacca a pressione atmosferica, abbiamo sfruttato il principio dei vasi comunicanti utilizzando l'apparecchiatura sopra mostrata. L'apparecchiatura consiste di un semplice tubo di plastica piegato ad U e tenuto in questa posizione da una pinza a ragno montata su un sostegno. Il tubo è riempito d'acqua che raggiunge lo stesso livello sia nel ramo di destra che in quello di sinistra, appunto per il principio dei vasi comunicanti. Mentre il ramo di destra del tubo è lasciato aperto quello di sinistra viene collegato all'uscita inferiore della sacca dotata di rubinetto. Il tubicino di ingresso della sacca è stato invece collegato con la bomboletta di CO_2 , tramite l'apposito erogatore. Un secondo tratto di tubo viene collegato a quello principale, tra la sacca e il ramo di sinistra, utilizzando una T e viene tenuto chiuso all'estremità libera semplicemente piegandolo e legandone la piega. La sua funzione è quella di equilibrare la pressione della CO_2 nel modo che verrà chiarito tra breve. Dopo aver accertato il peso a vuoto della sacca, l'esperienza è stata eseguita aprendo un po' il rubinetto di erogazione del gas al fine di riempire la sacca. Va anche precisato che la sacca non viene completamente riempita con la CO_2 fino al suo volume massimo, perché l'equilibrio pressorio viene raggiunto prima. Riempiendo la sacca si osserva che, ad un certo punto, il livello dell'acqua nel lato di destra del tubo ad U comincia a salire. Se sale bisogna ridurre la pressione della CO_2 contenuta nella sacca, facendo sfiatare l'eccesso attraverso il

tubo di scarico. In tal modo si potrà far scendere il livello dell'acqua nel ramo di destra del tubo ad U fino ad ottenere lo stesso livello raggiunto nel ramo di sinistra. In tal modo la pressione interna della CO_2 sarà uguale a quella atmosferica. A questo punto, ad erogatore chiuso, si chiude anche il rubinetto della sacca e la si stacca dal tubo ad U. Si stacca il tubicino della sacca anche dal lato dell'erogatore di CO_2 , piegando il tubicino stesso per evitare che la CO_2 fuoriesca. Si inserisce un anellino di plastica sulla piega del tubicino in modo che rimanga chiuso e si ripesa la sacca sulla bilancia (anche l'anellino di plastica era stato pesato inizialmente insieme alla sacca vuota). Va adesso osservato che la differenza di peso della sacca, registrata con le due pesate successive, rappresenta la differenza di peso tra volumi uguali di anidride carbonica ed aria. Infatti, il volume interno alla sacca, occupato dalla CO_2 , corrisponde ad un eguale volume di aria spostato dal nuovo gas introdotto. In altre parole, pesando sulla bilancia la sacca vuota viene pesata anche l'aria che la sacca non può spostare. Quando la sacca è piena di CO_2 viene pesato il volume di CO_2 che riempie la sacca al posto di un egual volume d'aria che adesso non grava più sulla bilancia. Quindi, la bilancia pesa lo scarto differenziale tra le due masse di gas, aria e CO_2 .¹⁹ Il peso della CO_2 sarà pertanto uguale a: peso del volume d'aria pari al volume della sacca più la differenza ponderale misurata. Dopo aver pesato la sacca riempita con CO_2 abbiamo verificato il volume occupato dal gas all'interno della sacca. Per fare questo ci siamo serviti di una scodella di opportune dimensioni di cui abbiamo verificato il volume riempiendola d'acqua fino al trabocco, per poi determinarne la quantità contenuta utilizzando un cilindro graduato da 250 mL. Abbiamo quindi misurato il volume della sacca vuota ponendola all'interno della scodella vuota e riempiendo nuovamente quest'ultima con acqua fino al trabocco. Misurando poi la quantità d'acqua

¹⁹ L'aria esercita un peso sulla bilancia. Possiamo provare questo facendo un semplice esperimento. Prendiamo una bottiglia di vetro di piccole dimensioni (una bottiglia di birra può andare bene). Prepariamo un tappo di gomma forato di opportune dimensioni e un tubicino che serve come raccordo al fine di poterla collegare ad una pompa del vuoto. Pesiamo prima bottiglia aperta, tappo e tubicino di raccordo sulla bilancia per segnare il peso del nostro sistema. Poi colleghiamo il tutto alla pompa del vuoto e aspiriamo l'aria contenuta all'interno della bottiglia. Dopo aver creato la depressione spegniamo la pompa, pieghiamo il tubicino di raccordo e lo leghiamo con un filo e ripesiamo il nostro sistema sulla bilancia. Si noterà che il peso complessivo è diminuito perché adesso non stiamo pesando l'aria che riempiva la bottiglia. Quindi abbiamo accertato che l'aria ha un peso.

n moli gas in 1,378 L (da $PV = nRT$)	g N ₂ (% N ₂ × n moli × 28)	g O ₂ (% O ₂ × n moli × 32)	massa aria (g)	peso sacca piena di CO ₂ (g)	g CO ₂
0,05735	1,253	0,4037	1,6567	0,88	2,537
Volume molare a 20 °C	n moli corrispondenti a 1,378 L	g CO ₂ corrispondenti (n moli × 44)			
24,026	0,05735	2,5234			

Tab. 7. (Dati di partenza: pressione atmosferica = 1 atm; temperatura = 20 °C; volume della sacca piena = 1,378 L; % N₂ = 78; %O₂ + % altri gas considerati come O₂ equivalente = 22)

presente nella scodella abbiamo determinato, per differenza con il volume d'acqua massimo che la riempie, il volume a vuoto della sacca. Successivamente abbiamo ripetuto in modo analogo la misurazione immergendo questa volta la sacca piena di CO₂; i dati sono riportati in Tabella 7.

Conosciuta la massa della CO₂ contenuta nella sacca è possibile adesso determinarne la densità dal rapporto tra massa e volume. Nel nostro caso si ha:

$$2,537/1,378 = 1,841 \text{ g/L}$$

Sapendo che la densità dell'idrogeno a 20 °C è pari a 0,0838 Kg/m³,²⁰ che corrispondono a 0,0838 g/L, si determina facilmente il rapporto delle due densità: $1,841/0,0838 = 21,97$

Il valore trovato corrisponde quasi perfettamente a quello conosciuto pari a 22. Inserendo tale valore nel primo membro della (10a) notiamo che l'uguaglianza viene soddisfatta. A questo punto, fidandoci della Tabella 6 e del lavoro di Cannizzaro, deduciamo che, essendo il peso atomico del carbonio uguale a 12 u e quello dell'ossigeno a 16 u, la formula dell'anidride carbonica deve essere CO₂, perché $2 \times 16 = 32$ e $32 + 12 = 44$. Questo risultato non può essere ottenuto nell'ipotesi di una formula molecolare del tipo C₂O o di altro tipo.

Come abbiamo già detto, da semplici verifiche sperimentali qualitative si può dedurre che il gas liberato dalla reazione dei carbonati con l'acido cloridrico debba essere anidride carbonica. L'analisi precedente lo ha confermato. Un primo passo analitico da fare per determinare adesso il rapporto di combinazione tra ossigeno e carbonio nel gruppo carbonato dovrebbe essere quello di determinare la quantità di CO₂ che si libera dalla reazione, per poi confrontare questo dato con le masse di partenza e quelle ottenute dalla reazione. Possiamo raggiungere l'obiettivo ripetendo la medesima esperienza fatta inizialmente, con la quale abbiamo determinato la percentuale di calcio presente nel carbonato misurando i grammi di cloruro ottenuti dalla reazione. Conoscendo quindi la quantità di anidride e di sale cloruro prodotti, sarà possibile determinare la massa residua

sottraendo alla massa iniziale di carbonato la somma delle masse dell'anidride e del cloruro. La massa residua così determinata dovrà contenere ossigeno se, come è vero, dalla reazione si forma acqua e, quindi, dovrebbe essere proporzionale alla massa atomica di questo elemento. In tal modo deduciamo che il gruppo che forma i carbonati è costituito da anidride carbonica + ossigeno. Pertanto, la sua formula dovrà essere CO₃ con un rapporto di combinazione ossigeno - carbonio di 3 : 1. Per determinare la quantità di CO₂ è stato seguito il semplice principio analitico che prevede di ripetere la reazione tra carbonato e acido cloridrico e verificare con una doppia pesata la variazione di massa dovuta alla CO₂ liberata. Si è quindi proceduto nel seguente modo.

1. Sono stati poggiati due becher da 50 mL sul piatto della bilancia analitica ed è stata azzerata la tara.
2. In uno dei due becher è stato pesato 1 g di carbonato di calcio; poi sono stati aggiunti circa 2 mL di acqua distillata per favorire un parziale scioglimento del sale.
3. Nell'altro becher è stato aggiunto dell'acido solforico (scarsamente volatile rispetto all'HCl) stechiometricamente in eccesso rispetto al carbonato (circa 2 mL).
4. Si è preso nota della massa complessiva indicata dalla bilancia.
5. In una vaschetta è stato preparato del ghiaccio tritato nel quale è stato posto a bagnomaria il becher contenente la soluzione di carbonato. Lo scopo è stato quello di abbassare, per quanto possibile, la temperatura della soluzione presente in modo da mantenerla al di sotto di valori che possono far evaporare eccessivamente acqua dal becher, quando viene aggiunto l'acido solforico a causa del calore liberato. La variazione di peso registrata alla fine deve essere causata solo dalla perdita di CO₂ e non anche di H₂O. L'esiguo volume d'acqua utilizzato riduce, poi, la quantità di CO₂ che rimane disciolta sotto forma di acido carbonico.

²⁰ Confrontare con [12] e [13].

g CaCO ₃	mL H ₂ SO ₄	mL H ₂ O	massa iniziale (g)	massa finale (g)	differenza di massa (g)
1	2	circa 2	6,55	6,083	0,467

Tab. 8.

- Con una pipetta e molto gradualmente è stato aggiunto poi l'acido solforico al carbonato presente nell'altro becher mescolando contemporaneamente la soluzione per favorire la liberazione della CO₂ prodotta.
- Completata la reazione si è provveduto a riportare sulla bilancia i due becher utilizzati al fine di registrare il nuovo valore del peso. Poiché tale valore segnato dalla bilancia diminuiva progressivamente con il passare dei secondi a causa della ulteriore e progressiva liberazione di CO₂, presente ancora in soluzione sotto forma di acido carbonico, si è atteso per circa 45 minuti prima di effettuare la lettura del nuovo peso. L'innalzamento termico verificatosi dopo che il becher era stato tolto dal bagnomaria con ghiaccio aveva favorito l'eliminazione della CO₂ presente in soluzione. Dopo tale intervallo di tempo si è visto che il peso segnato dalla bilancia analitica diminuiva molto più lentamente rispetto a prima. Abbiamo quindi deciso che era il momento di prendere lettura del peso. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 8.

Il risultato atteso era 0,44 g,²¹ tuttavia, considerate le condizioni operative sperimentali possiamo ritenere accettabile il risultato ottenuto. Misurazioni più attente possono fornire il risultato atteso. Ricordando la percentuale ottenuta per il calcio nel carbonato, pari a circa il 40% (40,19% nella nostra analisi), si deduce che la differenza di massa percentuale si aggira intorno al 16% (considerando magari i risultati di un'analisi più puntuale). Appare quindi chiaro (usando opportuni arrotondamenti per tenere conto degli errori di misurazione) che, se su 1 g di carbonato circa 0,40 g sono costituiti da calcio e 0,44 g sono dati dalla CO₂, ne rimangono per differenza 0,16 g di un ultimo elemento. Ma 0,16 è un valore proporzionale a quello del peso atomico relativo dell'ossigeno, come 0,44 lo è al peso molecolare dell'anidride carbonica e 0,40 al peso atomico del calcio. Ciò conferma, quindi, la nostra previsione sulla formula del gruppo carbonato.

Conclusioni

Il veloce cambiamento della didattica e della concezione della formazione scolastica pone nuovi limiti

all'insegnamento della Chimica che tende a restare, comunque, una disciplina distante dalla percezione del discente. Non esiste una cura totalmente efficace per questo problema. Tuttavia, il percorso esperienziale fatto in un laboratorio scolastico può rappresentare un momento di coinvolgimento volto a scuotere le coscienze e a svegliare la curiosità scientifica. Le semplici esperienze proposte in questa relazione non richiedono apparecchiature particolari, difficilmente reperibili in un comune laboratorio scolastico, ma si crede che possano essere comunque in grado di stimolare l'approccio logico – scientifico e tecnico – operativo necessario per la crescita formativa del discente permettendo un proficuo approccio alla disciplina. ■

Sitografia

- https://www.soc.chim.it/sites/default/files/users/sci_didattica/Cannizzaro-chimica-classica.pdf
- https://online.scuola.zanichelli.it/scopriamolachimica-files/Approfondimenti/Zanichelli_Bagatti_Scopriamo_Ca_p03_A_Composizione.pdf
- https://it.wikipedia.org/wiki/Analisi_elementare#:~:text=In%20chimica%20analitica
- <https://www.chimica-online.it/download/legge-dalton-proporzioni-multiple.htm>
- <https://www.chimica-online.it/test/esercizio-formula-minima-molecolare-5.htm>
- <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/100852>
- <https://www.chimica-online.it/download/densita-dell-idrogeno.htm>
- <https://www.chimica-online.it/download/densita-anidride-carbonica.htm>
- https://online.scuola.zanichelli.it/pidatellameccanica-files/vol2/approfondimenti/Zanichelli_Pidatella_approfondimento_2_25A.pdf
- https://it.wikipedia.org/wiki/Acido_cloridrico
- <https://digilander.libero.it/padetti/5/Meccanica/deforabili/gas/atm/atmosfera.htm>
- <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/113071>
- <https://www.siad.com/documents/30774/82464/propriet%C3%A0+fisiche.pdf/f8a36765-91ad-de2d-0182-9f01342e6380>

²¹ Nel CaCO₃ la quantità di CO₂ presente contribuisce per circa il 44% in peso nella formula. Infatti, in CaCO₂O: %Ca = 40,08/100,089 ↔ 100 = 40,04; %CO₂ = 44,0098/100,089 ↔ 100 = 43,971; %O = 15,9994/100,089 ↔ 100 = 15,985.