

GIULIANO MORETTI *

Avogadro, Cannizzaro e la «legge degli atomi»

Avogadro, Cannizzaro and the «law of atoms»

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.

Key words: Avogadro's hypothesis, Cannizzaro's method, law of atoms, molecular formula, molecular and atomic masses

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

* Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma.
E-mail: giuliano.moretti@uniroma1.it

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 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 [3].

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. 7]. 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. In un seguente contributo dimostreremo la centralità di queste idee da cui si possono derivare tutte le leggi fondamentali della Chimica classica [9].

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 [5].

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 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* [6]. 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 ($H_nO_{m/2}$);

b) *molecole costituenti*: idrogeno (H_n), ossigeno (O_m), essendo queste le molecole costituenti della molecola integrante acqua ($H_nO_{m/2}$);

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:

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

La composizione percentuale dell'acqua sarà quindi:

$$H\% = 1 \cdot 100 / 8.5 \approx 11.8$$

$$O\% = (15/2) \cdot 100/8.5 \approx 88.2 \quad (2'')$$

Valori molto prossimi a quelli oggi stabiliti con notevole precisione.

La «legge degli atomi» di Cannizzaro

La formula dell'acqua viene scritta HO oppure H₂O 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 [4], 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 [1], 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».

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 [2]. 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 H₂, 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 H₂O_{m/2} = 18 (cioè 2 · 9) e massa O_m = 32 (cioè 2 · 16). Da ciò si deduce che m = 2, da cui le formule corrette H₂O ed O₂.

Appare quindi evidente come per tutte le sostanze di cui è misurabile la den-

sità gassosa si possa facilmente calcolare il valore della massa molecolare nella scala massa H = 1 uma. Da questi valori, e dalla composizione delle sostanze ottenuta 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. 4]:

«... 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 nelle molecole 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.

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 grande 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 [vedi anche Rif. 9]. 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 tesi esposte al congresso [2].

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 ($m_H =$

Sostanza <i>j</i>	d_j/d_{H_2}	C %	H %	O %	Cl %	N %	S %	M_j
<i>idrogeno</i>	1.00	–	100	–	–	–	–	2.00
<i>metano</i>	8.02	74.87	25.13	–	–	–	–	16.0
<i>alcol metilico</i>	15.9	37.48	12.58	49.93	–	–	–	31.8
<i>alcol etilico</i>	22.9	52.11	13.13	34.73	–	–	–	45.8
<i>glicole etilenico</i>	30.8	38.70	9.74	51.55	–	–	–	61.6
<i>etere etilico</i>	36.8	64.82	13.60	21.59	–	–	–	73.6
<i>ossigeno</i>	15.9	–	–	100	–	–	–	31.8
<i>acqua</i>	9.01	–	11.19	88.81	–	–	–	18.0
<i>acqua ossigenata</i>	16.9	–	5.93	94.07	–	–	–	33.7
<i>cloro</i>	35.5	–	–	–	100	–	–	71.0
<i>cloruro di idrogeno</i>	18.2	–	2.76	–	97.24	–	–	36.4
<i>diclorometano</i>	42.5	14.14	2.37	–	83.49	–	–	85.0
<i>cloroformio</i>	59.7	10.06	0.84	–	89.09	–	–	119.4
<i>tetracloruro di carbonio</i>	76.9	7.81	–	–	92.19	–	–	153.8
<i>solfuro di idrogeno</i>	17.0	–	5.91	–	–	–	94.09	34.0
<i>ammoniacca</i>	8.51	–	17.76	–	–	82.24	–	17.0

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: $i = C, H, O, Cl, N, S$; $i \% \equiv p_{i_j} \% \equiv p_{i_j} \cdot 100$). La massa molecolare della sostanza (in uma o g/mol), riportata nell'ultima colonna, è stata calcolata utilizzando l'equazione $d_j/d_{H_2} = M_j/2$.

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

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

Riportiamo nell'ultima colonna della Tab. 1 le masse molecolari delle sostanze calcolate utilizzando l'Eq. (4) ponendo $M_j/m_H \equiv M_j$ (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 $M_j = \sum_i m_i v_{i_j}$, dove i coefficienti v_{i_j} rappresentano il numero di atomi *i*-esimi per molecola *j*-esima.

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 equa-

zione 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. 2 i valori del prodotto $m_i \cdot v_{i/j}$ per gli elementi $i = C, H, O, Cl, N$ e S , presenti nelle sostanze j -esime ottenuti con i dati della Tab. 1. In accordo con la legge degli atomi, l'esame della Tab. 2 permette di definire le masse atomiche di C, O e Cl , e quindi di ottenere la formula molecolare delle sostanze esaminate, tranne ammoniacca e solfuro di idrogeno. **Le masse atomiche si ottengono dai**

<i>Sostanza</i> <i>j</i>	$m_C \cdot v_{C/j}$	$v_{H/j}$	$m_O \cdot v_{O/j}$	$m_{Cl} \cdot v_{Cl/j}$	$m_N \cdot v_{N/j}$	$m_S \cdot v_{S/j}$
<i>idrogeno: H₂</i>	—	2	—	—	—	—
<i>metano: CH₄</i>	12.0	4	—	—	—	—
<i>alcol metilico: CH₃OH</i>	12.0	4	16.0	—	—	—
<i>alcol etilico: C₂H₅OH</i>	24.0	6	16.0	—	—	—
<i>glicole etilenico: (CH₂)₂(OH)₂</i>	24.0	6	32.0	—	—	—
<i>etere etilico: (C₂H₅)₂O</i>	48.0	10	16.0	—	—	—
<i>ossigeno: O₂</i>	—	—	32.0	—	—	—
<i>acqua: H₂O</i>	—	2	16.0	—	—	—
<i>acqua ossigenata: H₂O₂</i>	—	2	32.0	—	—	—
<i>cloro: Cl₂</i>	—	—	—	71.0	—	—
<i>cloruro di idrogeno: HCl</i>	—	1	—	35.5	—	—
<i>diclorometano: CH₂Cl₂</i>	12.0	2	—	71.0	—	—
<i>cloroformio: CHCl₃</i>	12.0	1	—	107	—	—
<i>tetracloruro di carbonio: CCl₄</i>	12.0	—	—	142	—	—
<i>solfuro di idrogeno: H₂S</i>	—	2	—	—	—	32.1
<i>ammoniaca: NH₃</i>	—	3	—	—	14.0	—

Tab. 2. 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 ($v_{i/j} = 1$) si ottengono le masse atomiche (in grassetto corsivo, in uma o g/mol), il numero di atomi per molecola, e le formule molecolari. (Per l'idrogeno abbiamo $m_H \equiv 1$ uma o $m_H \equiv 1$ g/mol.)

valori minimi della quantità $m_i \cdot v_{ij}$ assumendo per questi casi $v_{ij} = 1$. 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 ($v_{H/j}$).

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. 2 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.

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 [10], altri la conclusione logica delle esperienze condotte da Gay-Lussac sulla combinazione tra sostanze gassose [8].

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. 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 ($v_{H/H_n} \equiv n$):

$$dj/d_{H_n} = \mathbf{M}_j / (v_{H/H_n} \cdot \mathbf{m}_H) = \frac{M_j}{v_{H/H_n}} \quad (6)$$

$$M_j \cdot p_{H/j} = v_{H/j} \quad (7)$$

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

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

Il rapporto $(v_{H/j} / v_{H/H_n}) \equiv v_{H_n/j}$ 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 $(dj/d_{H_n}) \cdot p_{H/j} = v_{H/j}/v_{H/H_n} = 0.5$, relativo alle sostanze $j =$ cloruro di idrogeno e $j =$ cloroformio, corrisponde alla molecola contenente un atomo di idrogeno, cioè $v_{H/j} = 1$. Da questo deriva direttamente che $v_{H/H_n} = n = 2$.

Ora risulta evidente che si ottiene lo stesso rapporto $v_{H/HCl} / v_{H/H_n} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/H_n} = 0.5$ 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 $v_{H/H_n} = 2$, invece di $v_{H/H_n} = 4, 8, 12$, ecc., ugualmente accettabili dal punto di vista matematico. (Se per assurdo fosse $v_{H/H_n} = 4$ le masse atomiche risulterebbero la metà del valore riportato poiché, seguendo Cannizzaro, come unità di massa atomica avremmo assunto $2 m_H$).

Notiamo, infine, che nel caso di sostanze solide e di liquidi alto bollenti, non facilmente vaporizzabili, Cannizzaro utilizza la «legge dei calorici 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. 4]. 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 $m_H = 1$ uma) 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:

$$c_j \cdot M_j / (\sum_i v_{i/j}) \approx 6 \quad (10)$$

con $M_j = \sum_i m_i v_{i/j} =$ 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 [4] si tratta di un'assenza singolare se si tiene conto sia del ruolo che lo studio dei calori specifici dei solidi svolge nell'argomentazione di Cannizzaro sia dell'uso magistrale che egli fa dell'approccio storico-critico.

Conclusioni

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

Le leggi della Chimica classica (delle proporzioni definite di Proust, delle proporzioni multiple di Dalton, delle proporzioni equivalenti di Richter ed altre importanti relazioni stechiometriche) derivano dalla fondamentale equazione della legge degli atomi di Cannizzaro, Eq. (5), come riportato in dettaglio in una seguente pubblicazione [9].

Per sperimentare l'efficacia di tali argomenti nel favorire una completa e profonda comprensione della Chimica classica il presente contributo sarà reso disponibile come materiale complementare al manuale 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] Associazione italiana di chimica generale ed applicata, 1926 (A cura dell'). *S. Cannizzaro, Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*. Tipografia Leonardo da Vinci, Roma. (<http://www.minerva.unito.it/Storia/Cannizzaro/CannizzaroIndice.htm>, ultimo accesso settembre 2009).
- [2] Beretta M., 2002. I Congressi. In: *Storia materiale della scienza*, Bruno Mondadori, Milano, 265-268.
- [3] Bernatowicz A.J., 1970. Dalton's Rule of Simplicity. *Journal of Chemical Education*, 47, 577-579.
- [4] Cerruti L., 1991. (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.
- [5] Ciardi M., 1995. *L'atomo fantasma*. Leo S. Olschki, Firenze.
- [6] Ciardi M., 1995. *A. Avogadro, Saggi e memorie sulla teoria atomica (1811-1838)*. Giunti, Firenze.
- [7] Franceschin M., 2007. Da Democrito a Dalton: un percorso di 2000 anni per definire il concetto di atomo. *CnS-La Chimica nella Scuola*, Ottobre-Dicembre, 157-166.
- [8] Giannoccaro P., 2008. A proposito della lettera di Zingales riguardo al metodo di Cannizzaro. *CnS-La Chimica nella Scuola*, Gennaio-Marzo, 51-52.
- [9] Moretti G., 2010. *CnS-La Chimica nella Scuola*, sottoposto per la pubblicazione.
- [10] Zingales R., 2007. Riguardo al metodo di Cannizzaro, *CnS-La Chimica nella Scuola*, Ottobre-Dicembre, 173.