

Prefazione

A 10 anni dalla 5^a edizione, e dopo molte ristampe, abbiamo deciso di fare una revisione del testo di Stechiometria, spinti anche dalle ridefinizioni delle principali unità di misura da parte dall'International Bureau of Weights and Measures. Ora le unità di misura delle grandezze fondamentali sono basate su valori numerici esattamente definiti di costanti fisiche fondamentali, per esempio quella di Planck per il kilogrammo, di Boltzmann per il kelvin, la velocità della luce per il metro, abbandonando i campioni fisici del kilogrammo e del metro, conservati a Parigi. Si perde in concretezza ma si guadagna in precisione. Le nuove definizioni delle unità di misura sono entrate in vigore ufficialmente il 20 maggio 1919.

In campo chimico, la nuova definizione di mole non cambia, in pratica, i risultati dei calcoli stechiometrici riportati nella precedente edizione, che sono approssimati a non più di quattro cifre significative, ma è stato uno shock dal punto di vista formale. Fino ad ora, si partiva dai pesi atomici per arrivare alla definizione di mole. D'ora in avanti il punto di partenza è la nuova definizione di mole che comporta una variazione nel valore di pesi atomici, anche se trascurabile nei calcoli stechiometrici, e ¹²C non ha più una massa esattamente uguale a 12. Allo stesso modo, la nuova definizione di kilogrammo ci dice che il famoso campione di 1 kg di platino-iridio custodito nell'ufficio dei Pesì e delle Misure a Sèvres non pesa più esattamente 1 kg!

I valori dei pesi atomici riportati in questa edizione sono aggiornati al 2018. Ci sono 13 elementi, fra i quali l'idrogeno, il carbonio, l'azoto, l'ossigeno, il cloro, che hanno un peso atomico compreso in un intervallo di valori a causa della composizione isotopica naturale che varia da campione a campione; a questi elementi è stato assegnato un peso atomico convenzionale.

L'impostazione generale del testo è rimasta fedele a quella dell'edizione precedente, considerando la buona accoglienza che negli anni ha ricevuto presso i colleghi docenti e gli studenti.

Per le definizioni chimiche ci siamo attenuti alle convenzioni aggiornate dell'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), e alle nuove unità di misura del Sistema Internazionale.

La mole è la base di tutti i calcoli stechiometrici, ed è stata ridefinita molto semplicemente in base a un numero fisso, esattamente $6,02214076 \cdot 10^{23}$, di unità elementari. Ora la misura della costante di Avogadro si basa sul silicio e sul numero di atomi contenuti nella cella elementare ottenuta con la diffrazione ai raggi X.

La terminologia IUPAC ha sostituito la locuzione "concentrazione molare" con "concentrazione di quantità (di sostanza)". In questo testo usiamo sia la nuova terminologia che quella semplificata "concentrazione", sempre accompagnata dalle unità di misura. Quindi "concentrazione" in questo testo non ha un significato generico, bensì è sempre espressa in mol dm⁻³ o mol m⁻³. È confermata invece

la locuzione “concentrazione molale” espressa in mol kg^{-1} . Può sembrare una scelta non molto logica, ma in questo modo si evita la possibile confusione fra le concentrazioni molare e molale. La Commissione Internazionale della termodinamica ha proposto la scrittura, per esempio, $\Delta_f H^\circ$ per indicare la variazione di una grandezza termodinamica, in questo caso dell’entalpia di formazione. Ci è sembrata una scelta irrazionale e fuorviante: il pedice f (formazione) si riferisce evidentemente alla grandezza termodinamica, in questo caso H° , non al simbolo di variazione. Per non creare confusione allo studente, abbiamo deciso di continuare a scrivere, per esempio, $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)$, per indicare l’entalpia di formazione dell’ammoniaca. Lo stesso per le altre grandezze termodinamiche.

La IUPAC non accetta l’equivalente come unità di misura, per cui non può essere usato in un’equazione dimensionale. Di conseguenza non sono più accettabili il peso equivalente e la normalità, che erano soprattutto usati nella chimica analitica. Tanto più che anche il peso atomico e il peso molecolare hanno perso di importanza, sostituiti dalla massa molare. Abbiamo lasciato qualche esempio numerico per confrontarne la risoluzione usando sia la mole sia l’equivalente.

Nel capitolo sui gas abbiamo introdotto l’equazione di van der Waals e abbiamo aggiunto esempi numerici per mostrare la differenza fra la pressione, per esempio, del gas ideale e quella di alcuni gas reali, e come i risultati dipendano dalle proprietà molecolari dei gas reali. È stato aggiunto un paragrafo sulla legge di Graham e sull’effusione dei gas, con i relativi esempi numerici.

Molti esercizi sui gas erano tradizionalmente dedicati ai calcoli dei pesi molecolari ricavati da metodi sperimentali che non sono più in uso da decine di anni: abbiamo deciso di togliere la maggior parte di questi esercizi, e ne abbiamo introdotti di nuovi più attuali. Alcuni riguardano la combustione di combustibili gassosi, sostanze inquinanti nell’atmosfera e gas a effetto serra. Ci sono anche esempi più curiosi, come l’autonomia di un subacqueo con autorespiratore e di un’auto a metano.

Il Sistema Internazionale ha bandito l’atmosfera, tanto cara ai chimici, per cui ora la pressione è misurata in pascal o nel suo multiplo, il bar. Nella misura dei volumi abbiamo dato più spazio al m^3 perché se è vero che il dm^3 e il cm^3 sono più adatti alla misura dei volumi – specialmente dei liquidi – in scala di laboratorio, è pur vero che in scala industriale i volumi si misurano in decine e centinaia di m^3 . Comunque, il dm^3 è ancora permesso dal sistema SI come sottomultiplo del m^3 .

Nel paragrafo sulle proprietà colligative delle soluzioni abbiamo tolto gli esempi numerici sulla misura dei pesi molecolari dei soluti, perché hanno soltanto un significato storico.

Abbiamo riveduto sostanzialmente il capitolo sulla termodinamica, tenendo anche conto delle nuove definizioni delle condizioni standard.

Fino ad ora, i termini condizioni “normali” e “standard” erano usati come sinonimi, ambedue basati sulla pressione di 1 atmosfera. Ora le condizioni “standard” di pressione sono quelle riferite esclusivamente a 1 bar (numero esatto, ovvero 10^5 pascal). Le condizioni “normali” sono invece riferite alla pressione di 1 atmosfera, ma il loro uso non è più accettato dalla IUPAC. In questo testo facciamo riferimento alle “condizioni standard” e di conseguenza abbiamo sostituito i valori delle grandezze termodinamiche riferite alle vecchie condizioni “normali” con quelle alle condizioni standard. Per esempio, il volume molare del gas ideale alle condizioni standard è $22,711 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, invece di $22,414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. E la costante universale dei gas è $8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ invece di $0,0821 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

I valori standard di alcune grandezze termodinamiche sono ancora quelli alla pressione di 1 atm. Per le sostanze in fase condensata, le differenze rispetto ai valori riferiti a 1 bar sono del tutto trascurabili, in confronto all'incertezza dei valori con cui sono riportate nelle tabelle. La differenza nei valori di entropia ed energia libera non è più trascurabile nelle sostanze gassose. Nondimeno, si deve considerare che la differenza tra atm e bar è solo dell'1% (1 atm corrisponde a 1,01 bar), e quindi nei calcoli stechiometrici che usualmente sono condotti con 3 cifre significative la differenza rientra negli errori sperimentali della misura.

Per le temperature di ebollizione o di fusione, ora si dovrebbe parlare di temperature "standard" riferite a 1 bar, non a 1 atm. La temperatura standard di ebollizione dell'acqua a 1 bar è 99,61 °C. Tuttavia, le tabelle riportano tuttora le temperature "normali" riferite a 101 325 Pa (1 atm), perché i valori non sono stati ancora aggiornati dalle commissioni preposte.

I chimici si erano abituati ai vecchi numeri e si fa una certa fatica ad abituarsi ai nuovi, ma per gli studenti tutto è nuovo e un numero vale l'altro.

Infine, abbiamo cercato di migliorare anche l'aspetto iconografico del libro, con figure disegnate in modo migliore, e aggiungendone di nuove: una figura vale più di cento parole.

Fra gli autori compare un nuovo nome: Enrico Ravera. La collaborazione di colleghi più giovani è stata ed è una consuetudine consolidata dei nostri testi, e ora E.R. ha l'onore e l'onore di continuare questa tradizione.

L'amico e collega Ivano Bertini ci ha lasciato otto anni fa, ma il suo nome rimane doverosamente fra gli autori di questo testo, in riconoscimento del suo contributo profuso negli anni passati, così come abbiamo lasciato la prefazione originale di Luigi Sacconi (del 1972!) che ci ricorda il Maestro e la sua dedizione alla scienza che ci ha trasmesso.

Speriamo di continuare ad avere il favore di colleghi e studenti, e, come sempre, suggerimenti e critiche sono molto ben accetti, perché non possono che migliorare il libro.

Firenze, giugno 2020

Claudio Luchinat
Fabrizio Mani

Prefazione alla prima edizione

In molte aule universitarie di Chimica, in alto, sulla parete dietro la cattedra, fa spicco una massima scritta in greco o in latino che può tradursi così: «Tutto è misura, numero e peso». I più trovano naturale attribuire questa affermazione a qualche scienziato del passato, Talete, Pitagora, Lucrezio, per esempio, fra gli antichi, o a Cartesio, Galileo, Newton, Leibniz, per venire all'epoca moderna. Pochi sanno invece che quella massima è scritta nel sommo dei testi religiosi, la Bibbia, Libro della Sapienza, XI, 20. Orbene, se anche la sacralità rivelata soccorre a un'enunciazione di principio così epistemologicamente corretta, ogni altro giudizio sull'argomento, anche se espresso dalla cattedra, dovrebbe risultare superfluo.

Dico dovrebbe, se l'idealismo, che in Italia riesce a inquinare anche il metodo scientifico, non gettasse un'ombra di discredito e di svalutazione su tutto ciò che sa di "pratico", di "applicato", di "esercizio", di "calcolo". Nella Milano del Manzoni, "vile meccanico" era un'ingiuria sanguinosa. Ma noi chimici sappiamo che gli esercizi, numerici o pratici, rappresentano la parte sostanziale della chimica, della generale come di ogni altro tipo. Gli esercizi servono non solo a dare una capacità di operare, ma contribuiscono anche all'acquisizione e alla fissazione di concetti altrimenti difficilmente assimilabili; i quali appunto, senza l'esercizio numerico o pratico, rimarrebbero superbamente arroccati nell'empireo delle idee, beandosi forse della visione profana di Platone, Hegel e, perché no, Croce.

Il presente volume scritto da due miei collaboratori, I. Bertini e F. Mani, ha realizzato con successo l'intento di condurre all'apprendimento dei concetti basilari della chimica tramite una scelta ampia e appropriata di esempi di calcoli numerici. Sono certo che esso incontrerà il favore di docenti e discenti.

Firenze, novembre 1972

Luigi Sacconi
Direttore dell'Istituto di Chimica Generale
e Inorganica dell'Università di Firenze