

a cura di
Mauro Pasquali
Alessandro Latini

Silvestroni Chimica generale

quinta edizione



cea

casa editrice ambrosiana

Silvestroni Chimica generale

con elementi di chimica
inorganica online

quinta edizione



Risorse online

A questo indirizzo si può accedere al sito di complemento al libro online.universita.zanichelli.it/silvestroni-generale5e



Ebook

L'intero libro in formato elettronico, con possibilità di evidenziare, commentare e personalizzare il testo



Per l'accesso registrarsi su my.zanichelli.it e abilitare le risorse. Maggiori informazioni nelle pagine iniziali del libro.

Come le altre opere del professor Silvestroni, *Chimica generale* si caratterizza per un'impostazione didattica che porta ad apprendere la chimica criticamente. L'acquisizione mnemonica di conoscenze, di dimostrazioni e formule è infatti solo il punto di partenza; ciò che conta è imparare a inquadrare i fatti chimici in base alle leggi della termodinamica e riuscire a farlo anche davanti a fenomeni nuovi.

È un approccio didattico che punta alla partecipazione attiva degli studenti, e che ha innovato profondamente l'insegnamento e l'apprendimento della chimica in ambito universitario.

Questa quinta edizione mantiene il livello espositivo approfondito e il rigoroso sistema di rimandi delle edizioni precedenti, ma si fa più scorrevole grazie all'introduzione di oltre 175 box di approfondimento, che alleggeriscono il testo principale.

Le caratteristiche di base del libro sono:

- la termodinamica come il filo conduttore dei capitoli di chimica generale;
- il libro è utile anche per la consultazione e per il proseguimento degli studi, per la grande quantità di dati e di esempi, la presenza di circa 300 schemi/figure e di oltre 100 tabelle, più un'appendice sulle unità di misura;
- la chimica inorganica è concentrata in dieci capitoli online, che presentano le caratteristiche principali di tutti i gruppi e gli approfondimenti richiamati nella parte di chimica generale.

Sul sito del libro sono disponibili anche un sintetico capitolo di chimica organica e 150 problemi numerici risolti.

L'autore

Paolo Silvestroni (1917-2003) è stato professore di Chimica generale e figura di spicco nei settori della chimica-fisica. È autore di importanti testi didattici pubblicati da Cea: *Problemi di chimica generale* (1996), *Fondamenti di chimica* (2020) e *Chimica generale*, di cui questa è la quinta edizione.

I curatori

Mauro Pasquali è professore ordinario di Fondamenti chimici delle tecnologie alla Sapienza Università di Roma dove insegna Chimica nei corsi di laurea di Ingegneria.

Alessandro Latini è ricercatore di Chimica fisica alla Sapienza Università di Roma dove insegna Chimica generale e inorganica nei corsi di laurea di Biotecnologie.

SILVESTRONI*CHIMICA GEN 5ED(CEA LUM

ISBN 978-88-08-75395-3



9 788808 753953

2 3 4 5 6 7 8 9 0 (64G)

Al pubblico € 67,00 •••

In caso di variazione Iva o cambiamento prezzo consultare il sito o il catalogo dell'editore

www.zanichelli.it

Paolo Silvestroni

Chimica generale

quinta edizione

a cura di

Mauro Pasquali

Alessandro Latini

cea

casa editrice ambrosiana

© 2021 CEA – Casa Editrice Ambrosiana, viale Romagna 5, 20089 Rozzano (MI) [75395]
CEA – Casa Editrice Ambrosiana è un marchio editoriale di Zanichelli editore S.p.A.

I diritti di elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale su supporti di qualsiasi tipo (inclusi magnetici e ottici), di riproduzione e di adattamento totale o parziale con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche), i diritti di noleggio, di prestito e di traduzione sono riservati per tutti i paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

Fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale con esclusione quindi di strumenti di ordine collettivo) possono essere effettuate, nel limite del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla SIAE del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941, n. 633. Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati SIAE o con altre modalità indicate da SIAE. Per riproduzioni ad uso non personale (per esempio: professionale, economico o commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense o simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume. Le richieste per tale tipo di riproduzione vanno inoltrate a:

Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali (CLEARedi), Corso di Porta Romana 108, 20122 Milano
e-mail: autorizzazioni@clearedi.org e sito web: www.clearedi.org

L'autorizzazione non è concessa per un limitato numero di opere di carattere didattico riprodotte nell'elenco che si trova all'indirizzo <https://www.zanichelli.it/chi-siamo/fotocopie-e-permessi>. L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La riproduzione degli esemplari esistenti nelle biblioteche di tali opere è consentita, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche. Nei contratti di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei e archivi, la facoltà di cui all'art. 71-ter legge diritto di autore. Per permessi di riproduzione, anche digitali, diversi dalle fotocopie, rivolgersi a: segreteria_cea@ceaedizioni.it

.....
Realizzazione editoriale: Epitesto, Milano
Impaginazione: Pre&stampa, Segrate (MI)
Disegni: Giuseppe Maserati
Copertina: Anchora, Milano
Immagine di copertina: © Anchora, Milano

.....
Quinta edizione: gennaio 2021

Ristampa: **prima tiratura**

5 4 3 2 1 2021 2022 2023 2024 2025

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli: sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra loro. L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.

Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro rivolgersi a: CEA – Casa Editrice Ambrosiana
viale Romagna 5, 20089 Rozzano (MI)
fax 02 52202260 e-mail: segreteria_cea@ceaedizioni.it

Sul sito online.universita.zanichelli.it/silvestroni-generale5e è possibile verificare se sono disponibili errata corrige o aggiornamenti per questo volume.

Stampa:

per conto di Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34, 40126 Bologna

PREFAZIONE

Da anni la chimica ha esteso i suoi interessi a sempre nuove aree di ricerca e oggi, a giusta ragione, è considerata scienza di base, al pari della fisica e della matematica. Questo sviluppo e il continuo ampliarsi delle conoscenze in ogni area di ricerca hanno portato a molte specializzazioni, spesso assai diverse fra loro per problematica, per conoscenza, per metodologie sperimentali: biochimica, elettrochimica, radiochimica, chimica teorica, chimica dell'ambiente e così via.

Nonostante la straordinaria varietà degli innumerevoli fenomeni chimici, essi possono essere considerati tutti, al limite, come aspetti diversi di un fenomeno unico che è il trasferimento di energia da un sistema a un altro. Le poche, rigorose leggi fisiche che governano tale trasferimento di energia costituiscono anche le basi teoriche di altrettante poche leggi-quadro, valide per ogni fenomeno chimico. Queste poche leggi-quadro, e altre numerose leggi specifiche per singole classi di fenomeni, formano una disciplina piuttosto complessa, indicata con il nome di "chimica fisica". La necessità di acquisire la conoscenza di alcune parti di essa per affrontare razionalmente lo studio dei fenomeni chimici, anche a un livello base, ha portato a una chimica fisica semplificata, ridotta nel numero di argomenti e nel rigore della loro trattazione, indicata come "chimica generale".

Il corso di Chimica generale, come quasi tutti i corsi dei primi anni di università, è vasto nelle tematiche e limitato nell'approfondimento dei singoli argomenti; questa impostazione, di per sé poco gratificante, ha aspetti positivi dal punto di vista didattico, perché consente di dare un quadro d'insieme della materia in cui si evidenziano le parti concettualmente essenziali, e sono mantenute in dissolvenza altre parti che, se approfondite all'inizio dell'apprendimento, sarebbero più dispersive che utili.

La quinta edizione del libro "Chimica generale" di Paolo Silvestroni ha seguito più moderne logiche di approccio e di studio che hanno portato i revisori a inglobare nel testo le numerosissime note che caratterizzavano il libro del prof. Silvestroni, rendendone più scorrevole la lettura; alcune di queste sono state riportate in "Box" dando così un rilievo specifico e trattando in maniera approfondita e dettagliata l'argomento. I curatori hanno voluto in questa maniera rispettare la volontà dell'autore, non privando il libro delle tantissime informazioni riportate nelle note. Il nostro obiettivo è stato quello di non frammentare la lettura e lo studio, riportando nel testo tutte le informazioni contenute nelle edizioni precedenti, con l'obiettivo di rendere la trattazione più scorrevole e aggiornata. Lo studente potrà avvalersi di una parte elettronica a corredo del testo, che contiene sia gli elementi di chimica inorganica sia i problemi numerici svolti e da svolgere.

Ci auguriamo che il lungo e complesso lavoro che è stato fatto possa contribuire al miglioramento delle capacità di analisi-sintesi che costituisce un reale e irreversibile miglioramento intellettuale di tutti coloro che vorranno studiare la chimica generale su questo libro: in tal caso il nostro sforzo sarà stato ampiamente ripagato.

GUIDA ALLA LETTURA

Prima di iniziare la lettura dei capitoli, si invita il lettore a consultare l'Appendice, posta in fondo al libro, prima dell'indice analitico, inerente le Unità di misura del Sistema Internazionale e la notazione per le variazioni di funzioni termodinamiche associate a trasformazioni chimiche e fisiche.

Il testo è caratterizzato dalla presenza di numerosi strumenti a corollario del flusso di testo principale.

NOTE LATERALI

Poste nel colonnino, contengono dettagli utili o brevi precisazioni su parti specifiche del testo. Il numero in colore posizionato nella colonna di testo indica la nota di riferimento

³ Si ricordi che $\Delta H = Q_p$, e che nell'evaporazione di un liquido a temperatura costante il valore della pressione (di vapore) si mantiene costante [7.10].

² Ricordando la definizione di molalità, indicando con n_s il numero di moli di solvente contenute in 1000 g di solvente, ed essendo $x_b = n_b/n_{\text{solv}}$, può scriversi la proporzione $n_b:n_{\text{solv}} = m:n_s$ da cui $x_b = m/n_s$.

RIMANDI AD ALTRI PARAGRAFI E/O CAPITOLI

Aiutano il lettore a ritrovare facilmente nel testo le parti dove sono trattati i concetti che si stanno esplicitando; sono riconoscibili dalle parentesi quadre che contengono la destinazione nel formato [capitolo.paragrafo]

VAZIONE. Nelle reazioni chimiche, l'energia di attivazione e temperatura sono legate dal fattore di Boltzmann [4.12], e la relazione fra le due grandezze è quindi logaritmica [6.7]; ciò si ripete per le reazioni elettrochimiche, nelle quali è logaritmica la relazione fra intensità di corrente e sovratensione. Nelle reazioni chimiche la presenza di un catalizzatore che fa diminuire l'energia di attivazione [6.9] aumenta la velocità della reazione; nelle reazioni elettrochimiche la presenza di un catalizzatore sull'elettrodo, o le proprietà catalitiche dello stesso materiale elettrodico, fanno aumentare, a parità di sovratensione, l'intensità di corrente (o, il che è lo stesso, a parità di corrente fanno diminuire la sovratensione).

BARRA LATERALE

Richiama il lettore sui concetti fondamentali

1.12 Forme degli orbitali

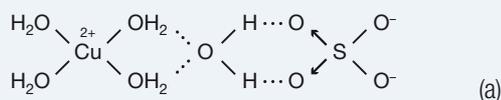
È stato detto che dal valore del numero quantico l dipende la forma dell'orbitale ψ nello spazio. Però quello che interessa di più conoscere per scopi chimici non è la forma dell'orbitale ψ ma la forma della funzione ψ^2 [1.8] che dà la probabilità di trovare l'elettrone in un punto dello spazio: questa descrive forma e densità elettronica della **nube elettronica** corrispondente a un elettrone che si trova sull'orbitale ψ ; sono appunto queste nubi che, come si è già accennato, troveremo alla base della formazione dei legami chimici.

BOX

Approfondimenti utili per consolidare, ampliare o avere una visione delle ricadute applicative degli argomenti trattati nel testo; sono caratterizzati da un fondino colorato

BOX 12.6 - IL SOLFATO DI RAME PENTAIDRATO

Il fatto che $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ perda le 5 molecole d'acqua non contemporaneamente, ma con le successive reazioni (17), (18) (19) è dovuto alla diversità dei legami con cui le 5 molecole d'acqua sono legate nel $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mostrata dalla struttura (schematizzata) di questo sale:



Le due molecole H_2O che compaiono all'estremità sinistra della

BOX 9.1 - L'ENERGIA DI SOLVATAZIONE

L'energia molare di solvatazione è l'energia messa in gioco allorché una mole di ioni (o molecole) passa dallo stato gassoso allo stato di soluzione. Ricordando la definizione di energia reticolare [2.2.2], possiamo definire l'energia molare di soluzione come la differenza fra l'energia molare di solvatazione e l'energia molare reticolare. Per esempio, nel caso della soluzione di LiCl in acqua è $\Delta H^\circ_{(\text{solvatazione})} = -898 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{(\text{reticolare})} = -860 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, e $\Delta H^\circ_{(\text{soluzione})} = -38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. I valori delle energie di solvatazione e reticolari sono piuttosto elevati ma non molto diversi fra loro, e perciò i valori delle energie di soluzione sono di norma modesti.

loro equivalenti dal punto di vista dell'energia di legame. La restante molecola H_2O , che ha due legami idrogeno con lo ione SO_4^{2-} , è quella più fortemente legata e quindi è l'ultima a passare allo stato di vapore (0,18 torr). In realtà nel reticolo cristallino le interazioni fra ioni Cu^{2+} , molecole H_2O e ioni SO_4^{2-} sono più complesse, ma questa maggiore complessità non inficia,

amente
vapore
e mole-
legame
sse fra

QUADRO RIASSUNTIVO A FINE CAPITOLO

Permette al lettore di avere una sintesi dei concetti esposti nel capitolo

3.6 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo

- 1) Si indicano col nome di *reazioni di ossidoriduzione* (o *reazioni redox*) quelle reazioni, per lo più in soluzione acquosa, nelle quali si ha variazione del numero di ossidazione [3.1] di almeno due atomi, facenti parte di specie chimiche diverse (o della stessa specie chimica nelle disproporzioni).
- 2) A ogni variazione del numero di ossidazione corrisponde la perdita o l'acquisto di elettroni: nel primo caso il numero di ossidazione aumenta e si dice che la specie *si ossida*, nel secondo caso diminuisce e si dice che la specie *si riduce* [3.2].
- 3) Poiché non esistono elettroni liberi nelle reazioni, gli elettroni acquistati

MATERIALE ONLINE

Sul minisito del libro sono disponibili alcuni brevi capitoli relativi alla chimica inorganica (Capp. 19-30) e alla chimica organica (Cap. 31).

INDICE GENERALE

Capitolo 1

L'ATOMO E IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

1.1	Generalità sulla struttura dell'atomo	4
	BOX 1.1 • MASSA DELL'ATOMO E MASSA DELL'ELETTRONE	4
1.2	Modello quantistico dell'atomo di idrogeno	5
1.3	Quantizzazione dei raggi delle orbite dell'atomo di idrogeno	5
	BOX 1.2 • NUMERO ATOMICO E LEGGE DI COULOMB	6
1.4	Quantizzazione dell'energia dell'elettrone dell'atomo di idrogeno	6
	BOX 1.3 • STATI STAZIONARI ED ENERGIA DELL'ELETTRONE	7
1.5	Spettro di emissione dell'idrogeno	8
1.6	Completamenti successivi della quantizzazione di Bohr	9
1.7	Principio di esclusione di Pauli	11
1.8	L'elettrone e la sua onda associata	11
	BOX 1.4 • MICROSCOPIO OTTICO E MICROSCOPIO ELETTRONICO	12
1.9	Trattazione ondulatoria degli elettroni di un atomo	15
1.10	Gli orbitali	16
	BOX 1.5 • SIGNIFICATO FISICO DEL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE	19
1.11	Rappresentazione dell'atomo di idrogeno nella teoria ondulatoria	19
1.12	Forme degli orbitali	20
1.13	Energia degli orbitali	22
1.14	Principio della massima molteplicità	23
	BOX 1.6 • SPIN E PRINCIPIO DI HUND	24
1.15	Costruzione ideale di atomi	24
	BOX 1.7 • DAL PROTONE ALLO IONE	25

1.16	Il sistema periodico degli elementi	26
1.17	Cenno storico sulla classificazione periodica degli elementi	29
1.18	La tabella periodica di Bohr	30
	BOX 1.8 • IL RAGGIO ATOMICO	31
1.19	Elementi di uno stesso gruppo	33
	BOX 1.9 • AUFBAU: DUE CASI REALI	34
1.20	Elementi di uno stesso periodo	34
1.21	Sistema periodico e proprietà chimiche	36
	BOX 1.10 • CARICA NUCLEARE EFFETTIVA: ESEMPI DI CALCOLO	40
1.22	La posizione dell'idrogeno nella tabella periodica	42
1.23	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	42
1.24	Alcune considerazioni di filosofia della scienza	45

Capitolo 2

IL LEGAME CHIMICO

2.1	Introduzione	49
	BOX 2.1 • DISTANZA DI LEGAME	50
	BOX 2.2 • FORZE QUANTISTICHE DI SCAMBIO	51
2.2	Il legame ionico e i solidi ionici	53
2.3	Il legame covalente (o legame atomico)	68
	BOX 2.3 • RAPPRESENTAZIONE DEGLI ATOMI SECONDO LEWIS	70
2.4	Legame metallico	90
	BOX 2.4 • MECCANISMO DI FUSIONE DEI SOLIDI	94
	BOX 2.5 • EFFETTO DELLA TEMPERATURA SUL LEGAME METALLICO	95
	BOX 2.6 • MECCANISMO DI TRASPORTO NEI SEMICONDUTTORI INTRINSECI	96

2.5	I legami misti	96	BOX 4.1 • TERMOMETRI DI PRECISIONE	149	
2.6	Formule di struttura e geometria molecolare	98	4.5	Peso atomico, peso molecolare (peso formula)	150
2.7	Strutture molecolari	105	BOX 4.2 • PESO ATOMICO, PESO MOLECOLARE	151	
2.8	Il legame a elettroni delocalizzati	118	4.6	Grammoatomo, grammomolecola, grammoformula, mole	152
	BOX 2.7 • LA RISONANZA NELLA MOLECOLA DEL CO	119	4.7	L'equazione di stato dei gas ideali ricavata mediante osservazioni sperimentali	152
2.9	Solidi covalenti	121	4.8	Leggi di Boyle, di Charles, di Gay Lussac	153
2.10	I legami deboli	123	4.9	Legge di Avogadro	156
	BOX 2.8 • DIPENDENZA DELLE INTERAZIONI DEBOLI TRA MOLECOLE DALLA DISTANZA	126	4.10	Numero di Avogadro	156
2.11	I solidi molecolari	127	BOX 4.3 • DIMOSTRAZIONE DEL PRINCIPIO DI AVOGADRO	157	
2.12	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	127	4.11	Pressioni parziali: legge di Dalton	157
Capitolo 3			4.12	Teoria cinetica dei gas: legge di Maxwell-Boltzmann	159
NUMERO DI OSSIDAZIONE, OSSIDORIDUZIONE, CARICA FORMALE			BOX 4.4 • MISURA DELLE VELOCITÀ DELLE PARTICELLE DI UN GAS; VELOCITÀ MEDIA E QUADRATICA MEDIA	160	
3.1	Introduzione al bilanciamento delle reazioni chimiche	131	4.13	Relazione tra energia cinetica e temperatura	162
3.2	Numero di ossidazione	132	4.14	Equazione di stato del gas ideale ricavata mediante la teoria cinetica	163
3.3	Ossidazione, riduzione, ossidoriduzione	136	4.15	Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base all'equazione di stato dei gas	166
3.4	Reazioni di ossidoriduzione (reazioni redox)	137	4.16	Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base alla legge di Avogadro	166
3.5	Carica formale	142	4.17	Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base alla proporzionalità fra energia cinetica molecolare e temperatura	167
	BOX 3.1 • IL METODO DI BILANCIAMENTO IONICO-ELETTRONICO O DELLE SEMIREAZIONI	143	4.18	Gas reali	168
3.6	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	145	4.19	Equazione di van der Waals per i gas reali	169
Capitolo 4			4.20	Stato critico dei gas reali	172
LO STATO GASSOSO			BOX 4.5 • FLUIDI SUPERCRITICI	174	
4.1	Il gas ideale	147	4.21	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	175
4.2	Pressione	148			
4.3	Volume	148			
4.4	Temperatura	148			

Capitolo 5

TERMODINAMICA CHIMICA

	BOX 5.1 • IMPLICAZIONI ECONOMICHE E AMBIENTALI DELLO STUDIO TERMODINAMICO DEI PROCESSI	178
5.1	Stato termodinamico di un sistema e variabili di stato	179
5.2	Le funzioni di stato	181
5.3	Primo principio della termodinamica	183
	BOX 5.2 • EQUIVALENZA TRA LE UNITÀ DI MISURA PER L'ENERGIA	183
	BOX 5.3 • LA CONVENZIONE: ACCORDO TRA PERSONE	184
	BOX 5.4 • SIGNIFICATO DI INTEGRALE	186
5.4	Lavoro compiuto da un sistema reversibilmente o irreversibilmente	189
5.5	Effetto Joule-Thomson	192
5.6	La funzione di stato entalpia	194
5.7	Termochimica	195
	BOX 5.5 • CALORI SPECIFICI DEI GAS	202
5.8	Relazione tra entalpia, energia interna e calori specifici	202
5.9	Dipendenza di ΔH e ΔU dalla temperatura	203
5.10	Applicazioni chimiche della funzione di stato entalpia	205
	BOX 5.6 • EN TALPIA MOLARE STANDARD DEI COSTITUENTI ELEMENTARI	208
5.11	Legge di Hess	211
5.12	Termodinamica dei processi spontanei (o irreversibili)	219
5.13	Il secondo principio della termodinamica e la spontaneità delle trasformazioni termodinamiche	220
	BOX 5.7 • PIANI DI SIMMETRIA	226
5.14	Il terzo principio della termodinamica	227
5.15	Variazione dell'entropia con la temperatura	229
5.16	Il secondo principio e la relazione tra calore e lavoro; il ciclo di Carnot	231

	BOX 5.8 • PROCESSI ISOTERMI E PROCESSI ADIABATICI	232
	BOX 5.9 • CASI REALI DI RENDIMENTO	233
	BOX 5.10 • CONOSCENZA DEL VALORE DEL ΔS DI UNA REAZIONE	234
5.17	Variazione di entropia nei sistemi isolati	234
5.18	Previsione della spontaneità delle reazioni – energia libera	237
	BOX 5.11 • ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ	238
5.19	Energia libera e lavoro utile	240
5.20	Energia libera e principio dell'equilibrio chimico	241
5.21	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	244

Capitolo 6

CINETICA CHIMICA

6.1	Premessa	247
6.2	Meccanismo di reazione	247
6.3	Molecolarità di reazione	249
	BOX 6.1 • I RAGGI MOLECOLARI	249
6.4	Velocità di reazione	250
6.5	Ordine di reazione	253
	BOX 6.2 • L'ORDINE DI REAZIONE: DA COSA DIPENDE?	254
6.6	Costante di equilibrio e costanti di velocità	255
6.7	Velocità di reazione e temperatura	256
	BOX 6.3 • COSTANTE CINETICA E COSTANTE TERMODINAMICA	258
6.8	Reazioni fotochimiche	259
	BOX 6.4 • FATTORE PREESPOENZIALE: DIPENDENZA DALLA TEMPERATURA	259
	BOX 6.5 • L'ENERGIA DI UNA RADIAZIONE: FLUORESCENZA E FOSFORESCENZA	260
	BOX 6.6 • I RADICALI LIBERI	261
6.9	I catalizzatori	262
	BOX 6.7 • CATALIZZATORI E COSTANTE DI EQUILIBRIO	263
	BOX 6.8 • L'ADSORBIMENTO	264

6.10	Catalisi eterogenea	264	8.4	Diagramma di stato dell'acqua	296
6.11	Catalisi enzimatica	266		BOX 8.1 • GHIACCIO E AMBIENTI NATURALI	299
6.12	Catalisi omogenea	267	8.5	Diagramma di stato del diossido di carbonio	300
6.13	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	269		BOX 8.2 • VISIONE TRIDIMENSIONALE DEL DIAGRAMMA DI STATO DELL'ACQUA	301
Capitolo 7				BOX 8.3 • IL GHIACCIO SECCO	302
GLI STATI CONDENSATI				BOX 8.4 • BRINA E RUGIADA	302
7.1	Stato solido: generalità	271	8.6	Sublimazione, brinamento	302
7.2	I cristalli	272		BOX 8.5 • SUBLIMAZIONE E LIOFILIZZAZIONE	303
	BOX 7.1 • ALLOTROPIA E POLIMORFISMO	274	8.7	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	304
7.3	Solidi covalenti	274	Capitolo 9		
7.4	Solidi ionici	275	SOLUZIONI DI NON ELETTROLITI		
7.5	Solidi molecolari	275			305
7.6	Solidi metallici	276	9.1	Generalità	305
7.7	Stato liquido	277	9.2	Passaggio in soluzione acquosa di solidi ionici	306
	BOX 7.2 • I CRISTALLI LIQUIDI	278		BOX 9.1 • L'ENERGIA DI SOLVATAZIONE	307
7.8	Energia superficiale (o tensione superficiale)	278	9.3	Passaggio in soluzione acquosa di solidi molecolari	308
7.9	Viscosità	282	9.4	Passaggio in soluzione acquosa di specie liquide e di specie gassose	308
7.10	Pressione di vapore (o tensione di vapore)	282	9.5	Amalgami	309
	BOX 7.3 • LA TENSIONE DI VAPORE: QUALCOSA IN PIÙ	283	9.6	Concentrazione delle soluzioni	309
7.11	Equazione di Clapeyron	284	9.7	Composizione percentuale	310
	BOX 7.4 • L'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE	286	9.8	Frazione molare	310
7.12	Equilibrio liquido/vapore in presenza di altri gas	288	9.9	Molalità	311
7.13	Temperatura di ebollizione	288	9.10	Molarità (o formalità)	311
7.14	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	289	9.11	Normalità	312
Capitolo 8			9.12	Alcune osservazioni sulle soluzioni titolate	313
PASSAGGI DI STATO E DIAGRAMMI DI STATO			9.13	Solubilità di specie chimiche	314
		291	9.14	Entalpia di mescolamento (o di soluzione)	315
8.1	Fusione, evaporazione (e solidificazione, condensazione)	291		BOX 9.2 • GLI IMPACCHI FREDDI	316
8.2	Liquefazione (e condensazione)	295	9.15	Legge di Raoult	316
8.3	Diagrammi di stato di specie chimiche pure	296			

9.16	Relazione fra composizione di una miscela di due liquidi e composizione del suo vapore	317	BOX 9.6 • IL METODO OSMOMETRICO	340
9.17	Variazione dell'energia libera nel fenomeno di soluzione	317	9.30 Raffreddamento di soluzioni	340
9.18	Liquidi immiscibili	320	9.31 Diagrammi eutettici	341
9.19	Liquidi parzialmente miscibili	321	BOX 9.7 • L'EUTETTICO	341
	BOX 9.3 • LACUNA DI MISCIBILITÀ E REGOLA DELLA LEVA	322	BOX 9.8 • LE MISCELE FRIGORIFERE	343
9.20	Liquidi miscibili: miscele che seguono la legge di Raoult	324	9.32 Pressione osmotica: generalità	347
9.21	Liquidi miscibili: miscele che non seguono la legge di Raoult	325	9.33 Membrane semipermeabili	347
9.22	Distillazione frazionata di miscele di liquidi: premessa	327	BOX 9.9 • L'IMPORTANZA BIOLOGICA DEI FENOMENI OSMOTICI	348
9.23	Diagramma di distillazione di soluzioni di due liquidi A, B che seguono soddisfacentemente la legge di Raoult	328	9.34 Misura della pressione osmotica	349
9.24	Diagramma di distillazione di soluzioni di due liquidi A, B che presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult	329	9.35 Interpretazione termodinamica della pressione osmotica	350
	BOX 9.4 • LE COLONNE DI DISTILLAZIONE	330	9.36 Considerazioni sul significato della pressione osmotica	353
9.25	Diagramma di distillazione di soluzioni di due liquidi A, B che presentano deviazioni positive dalla legge di Raoult	332	BOX 9.10 • MISURAZIONI OSMOMETRICHE	354
9.26	Soluzioni diluite di soluti non volatili e non elettroliti: generalità	333	9.37 Determinazione del peso molecolare mediante misure di pressione osmotica	354
9.27	Variazioni della pressione di vapore del solvente nel passaggio solvente puro → soluzione diluita di soluto non volatile e non elettrolita	333	9.38 Le proprietà colligative	354
9.28	Variazione della temperatura di ebollizione (e di congelamento) del solvente per aggiunta di soluto non volatile e non elettrolita	335	9.39 Solubilità di specie gassose nei liquidi	355
	BOX 9.5 • INTEGRAZIONE DELL'EQUAZIONE (15)	337	9.40 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	357
9.29	Metodi crioscopico ed ebullioscopico per la determinazione dei pesi molecolari di specie chimiche solubili, non volatili e non elettroliti	339	BOX 9.11 • L'ARIA DISCIOLTA NELL'ACQUA	357
Capitolo 10				
DISSOCIAZIONE GASSOSA				361
10.1	Densità gassose anomale dovute a dissociazione	361	BOX 10.1 • LA DENSITÀ RELATIVA	361
10.2	Grado di dissociazione e fattore di dissociazione	363	BOX 10.2 • LA DISSOCIAZIONE TERMICA DI PCL ₅	363
	BOX 10.3 • L'EQUILIBRIO CHIMICO	364	10.3 Determinazione di α mediante misure di densità	364
10.3	Determinazione di α mediante misure di densità	364	BOX 10.4 • COME SI DETERMINA α : QUALCHE ESEMPIO	365
10.4	Determinazione di α mediante l'equazione di stato dei gas	365		

10.5	Densità gassose anomale dovute ad associazione	366	BOX 12.1 • GRANDEZZE PARZIALI MOLARI	393	
10.6	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	366	BOX 12.2 • IL POTENZIALE CHIMICO μ	393	
			BOX 12.3 • RELAZIONI INDIPENDENTI DI UNA CATENA DI UGUAGLIANZE E VARIABILI INDIPENDENTI	394	
			12.5	Legge di Gibbs (regola delle fasi)	394
			12.6	Calcolo del numero dei componenti indipendenti in sistemi eterogenei in cui esistono equilibri chimici	395
			12.7	Applicazione della regola delle fasi a sistemi in cui non esistono equilibri chimici (<i>1° esempio: diagramma di stato di una specie pura</i>)	397
				BOX 12.4 • IL POLIMORFISMO	398
			12.8	Applicazione della regola delle fasi a sistemi in cui non esistono equilibri chimici (<i>2° esempio: lacuna di miscibilità di due liquidi</i>)	400
			12.9	Applicazione della regola delle fasi a sistemi in cui non esistono equilibri chimici (<i>3° esempio: diagrammi eutettici</i>)	401
				BOX 12.5 • DIAGRAMMI EUTETTICI	402
			12.10	Applicazione della regola delle fasi a sistemi in cui non esistono equilibri chimici (<i>4° esempio: soluzioni sature</i>)	402
			12.11	Applicazione della regola delle fasi a sistemi in cui esistono equilibri chimici	403
				BOX 12.6 • IL SOLFATO DI RAME PENTAIDRATO	403
				BOX 12.7 • LA ZEROVARIANZA	406
			12.12	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	406
Capitolo 11					
EQUILIBRI CHIMICI OMOGENEI					
11.1	Equilibrio chimico: generalità	369			
11.2	Legge dell'equilibrio chimico	371			
	BOX 11.1 • COME SI DETERMINA K_p : UN ESEMPIO	374			
11.3	Relazione fra i valori di K_p e di K_c di uno stesso equilibrio gassoso	375			
	BOX 11.2 • L'EQUILIBRIO GASSOSO: CALCOLO NUMERICO E CALCOLO DIMENSIONALE	375			
11.4	Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura	376			
11.5	Dipendenza della composizione di un equilibrio gassoso dalla pressione	377			
	BOX 11.3 • EQUILIBRIO DI VAN'T HOFF E SOLUBILITÀ	377			
11.6	Costante di equilibrio e grado di dissociazione	379			
11.7	Validità generale della legge delle masse per ogni equilibrio chimico omogeneo	380			
11.8	Applicazione della legge delle masse a equilibri omogenei in soluzione	382			
11.9	Osservazione sui limiti di validità delle espressioni di K_p e di K_c	383			
11.10	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	383			
Capitolo 12					
EQUILIBRI ETEROGENEI					
12.1	Generalità	387			
12.2	Fasi di un sistema eterogeneo	388			
12.3	Grado di libertà (o varianza) di un sistema in equilibrio	389			
12.4	Potenziale chimico	391			
Capitolo 13					
SOLUZIONI DI ELETTROLITI					
13.1	Dissociazione elettrolitica: generalità	409			
13.2	Le proprietà colligative nelle soluzioni elettrolitiche	413			
13.3	Conducibilità elettrica delle soluzioni elettrolitiche	414			
	BOX 13.1 • LA CONDUTTANZA	415			

BOX 13.2 - LA LEGGE DI OHM	417	14.4	Acidi e basi di Lewis	441
BOX 13.3 - IL PONTE DI KOHLRAUSCH	418	14.5	Forza degli acidi e delle basi	442
13.4 Conduttanza specifica	418	BOX 14.3 - L'EQUILIBRIO MULTIPLO		446
13.5 Conduttanza equivalente	419	14.6 Fattori strutturali che influenzano la forza di un acido		447
BOX 13.4 - IMPOSSIBILITÀ DELLA MISURA DIRETTA DI Δ	420	BOX 14.4 - GLI ACIDI OSSIGENATI		447
13.6 Legge della migrazione indipendente degli ioni	422	14.7 Specie anfotere; specie anfiprotiche		449
13.7 Numero di trasporto	423	14.8 Prodotto ionico dell'acqua		450
BOX 13.5 - NUMERO DI TRASPORTO: ANIONI E CATIONI	424	BOX 14.5 - ACIDI E BASI		451
13.8 Conduttanza equivalente a diluizione infinita di specie ioniche singole	424	14.9 Grado di acidità di soluzioni acquose: il pH		452
BOX 13.6 - λ° DI H^+	425	BOX 14.6 - CONDIZIONE DI ELETTRONEUTRALITÀ DELLE SOLUZIONI		454
13.9 Determinazione conduttometrica del grado di dissociazione di un elettrolita debole	426	BOX 14.7 - CONDIZIONE PROTONICA		454
13.10 Attività e coefficiente di attività	426	14.10 Calcolo del pH di soluzioni acquose di acidi (o di basi)		454
13.11 Teoria degli elettroliti forti	428	BOX 14.8 - APPROSSIMAZIONE DI CALCOLO PER IL CALCOLO DEL pH DI ACIDI FORTI		456
BOX 13.7 - L'EFFETTO WIEN	429	BOX 14.9 - DISSOCIAZIONE DI UN ELETTROLITA DEBOLE COME FUNZIONE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO (K) E DELLA CONCENTRAZIONE (C)		458
BOX 13.8 - IL COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ	430	14.11 Gli indicatori di pH		458
13.12 Validità generale del concetto di attività	431	BOX 14.10 - IL FUNZIONAMENTO DEGLI INDICATORI DI PH		459
BOX 13.9 - CALCOLO DEL COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ DI UN COMPONENTE DI UNA SOLUZIONE	431	14.12 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo		461
13.13 Impiego dell'attività negli equilibri chimici	432	BOX 14.11 - IL CAMPO DI VIRAGGIO		461
13.14 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	434	BOX 14.12 - MISURE CON INDICATORI		462

Capitolo 14

EQUILIBRI IONICI: ACIDI E BASI

14.1 Premessa	437
14.2 Definizioni di acido e di base secondo Arrhenius	438
14.3 Sistemi acido-base secondo Brønsted e Lowry	439
BOX 14.1 - PARALLELISMO TRA REAZIONI ACIDO-BASE E REDOX	439
BOX 14.2 - SUPERACIDI	440

Capitolo 15

EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE: IDROLISI SALINA, SISTEMI TAMPONE, PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

15.1 Premessa	465
15.2 Idrolisi salina	466
15.3 Costante di idrolisi	469
15.4 pH di idrolisi	470
15.5 Grado di idrolisi	475
15.6 Miscele di due o più soluzioni acquose	476

BOX 15.1 · SOLUZIONE DI ACIDO DEBOLE CON UN SUO SALE CON BASE FORTE	483	15.22 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	504
15.7 Soluzioni tampone (generalità)	485		
15.8 Meccanismo di funzionamento delle soluzioni tampone	486		
BOX 15.2 · PROCEDURA DI CALCOLO DEL pH PER IL CASO B	487		
15.9 Soluzioni tampone basate su equilibri di dissociazione di acidi poliprotici	488		
BOX 15.3 · I TAMPONI: QUALCOSA IN PIÙ	489		
15.10 Tamponi universali	490		
15.11 Comportamento tampone di soluzioni concentrate di solo acido forte o di sola base forte	490		
15.12 Soluzioni tampone costituite da un'unica specie chimica in soluzione	491		
BOX 15.4 · LE PROPRIETÀ TAMPONANTI DI SOLUZIONI DI ACIDI E BASI FORTI MOLTO CONCENTRATE	491		
15.13 Titolazioni acido-base (o titolazioni di neutralizzazione)	492		
15.14 Titolazione di acido forte con base forte (o di base forte con acido forte)	493		
15.15 Titolazione di acido debole con base forte (o di base debole con acido forte)	495		
15.16 Titolazione di acido debole poliprotico con base forte (o di base debole poliacida con acido forte)	498		
15.17 Titolazione di acido debole con base debole (e viceversa)	499		
15.18 Equilibri eterogenei elettrolita solido/soluzione satura	499		
15.19 Prodotto di solubilità di sali che non danno idrolisi	499		
15.20 Applicazioni del prodotto di solubilità	501		
BOX 15.5 · IL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ: QUALCHE AGGIORNAMENTO	501		
BOX 15.6 · APPLICAZIONI DI K_s : QUALCHE ESEMPIO IN DETTAGLIO	502		
15.21 Prodotto di solubilità di sali che si idrolizzano, di acidi, di basi	503		
BOX 15.7 · DAL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ ALLA SOLUBILITÀ	504		
		Capitolo 16	
		POTENZIALI ELETTRODICI – PILE	509
		16.1 Premessa	509
		BOX 16.1 · DAI METALLI AI LORO IONI IN SOLUZIONE	510
		16.2 Potenziali elettrodici: generalità	510
		BOX 16.2 · STIMA DELLA QUANTITÀ DI METALLO CHE PASSA IN SOLUZIONE	511
		BOX 16.3 · F.E.M. E D.D.P.	512
		BOX 16.4 · ANODO E CATODO	513
		16.3 Termodinamica della trasformazione energia chimica → energia elettrica; equazione di Nernst	515
		BOX 16.5 · FARADAY, COULOMB, AMPERE	515
		BOX 16.6 · F.E.M. STANDARD	516
		16.4 Potenziale di un semielemento	517
		BOX 16.7 · ESEMPIO DI CALCOLO DI ΔE	517
		16.5 Semielemento in cui l'elettrodo prende parte all'equilibrio elettrodico	518
		16.6 Semielemento in cui l'elettrodo non prende parte all'equilibrio elettrodico	518
		16.7 Semielemento a idrogeno (elettrodo a idrogeno)	519
		BOX 16.8 · LE SONDE ELETTRICHE	519
		16.8 Potenziali di semielementi costituiti da più di due specie chimiche	521
		16.9 Pile elettrochimiche: generalità	521
		16.10 Pile chimiche	522
		BOX 16.9 · FUNZIONAMENTO DEL PONTE SALINO	523
		16.11 Pila chimica costituita da un semielemento standard a idrogeno e da un semielemento standard di rame	524
		16.12 Pila chimica costituita da un semielemento standard a idrogeno e da un semielemento standard di zinco	525

16.13 Pila chimica costituita da un semielemento $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e da un semielemento a idrogeno	526	17.3 Legge di Faraday	568
16.14 Serie dei potenziali redox standard in soluzione acquosa	526	17.4 Specie presenti in soluzione che prendono parte al processo di elettrolisi	569
16.15 Semielementi di riferimento	529	17.5 Rendimento di corrente e rendimento energetico nella elettrolisi	570
BOX 16.10 - L'ELETTRODO A CALOMELANO	529	17.6 Elettrolisi di sali fusi	571
16.16 Pile di riferimento (pila Weston)	530	BOX 17.3 - A PROPOSITO DI FUSO	571
16.17 Impieghi di dati di potenziale in chimica: generalità	531	17.7 Elettrolisi dell'acqua	572
16.18 Previsione della possibilità che una reazione redox avvenga in base a dati di potenziale	532	BOX 17.4 - IL POTENZIALE TERMODINAMICO DI ELETTROLISI	573
16.19 Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox in base a dati di potenziale	535	17.8 Preparazione di metalli per elettrolisi di soluzioni acquose	574
16.20 Pile di concentrazione	537	17.9 Elettrolisi di soluzioni acquose concentrate di cloruro di sodio	575
16.21 Determinazione potenziometrica del pH di una soluzione acquosa mediante elettrodo a idrogeno	539	BOX 17.5 - IONI ED ELETTROLISI	575
16.22 Determinazione del pH mediante elettrodo a vetro	541	BOX 17.6 - DALLA TEORIA ALLA PREPARAZIONE INDUSTRIALE	576
BOX 16.11 - MISURA DEL PH CON ELETTRODO A VETRO	542	BOX 17.7 - INQUINAMENTO DA MERCURIO	577
16.23 Generalità sulle pile	543	17.10 Raffinazione elettrolitica di metalli	578
16.24 Pile primarie	547	17.11 Altre utilizzazioni pratiche di processi elettrolitici	579
16.25 Pile al litio primarie	551	17.12 Accumulatori: premessa	579
16.26 Pile a elettrolita solido	553	17.13 Accumulatore acido (al piombo)	580
16.27 Pile ad attivazione	554	17.14 Accumulatori alcalini	582
16.28 Celle a combustibile o <i>Fuel Cell</i> (FC)	555	BOX 17.8 - EFFETTO MEMORIA	586
16.29 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	559	17.15 Accumulatori a ioni litio	586
		17.16 Corrosione dei metalli	590
		BOX 17.9 - CHIMICA E INQUINAMENTO	591
		BOX 17.10 - UMIDITÀ RELATIVA E METABOLISMO	592
		17.17 Passivazione dei metalli	592
		BOX 17.11 - GLI OSSIDI SUPERFICIALI	593
		17.18 Corrosione galvanica	594
		17.19 Corrosione per aerazione differenziale	595
		BOX 17.12 - UN INSOLITO MUSEO: LA STATUA DELLA LIBERTÀ	596
		17.20 Protezione contro la corrosione	597
		17.21 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	599
Capitolo 17			
ELETTROLISI E ACCUMULATORI	563		
17.1 Generalità sui processi di elettrolisi	563		
BOX 17.1 - AMPEROMETRI AD AGO MOBILE	564		
17.2 Sovratensione	566		
BOX 17.2 - SOVRATENSIONE	567		

Capitolo 18**SISTEMI COLLOIDALI**

18.1	Premessa	603
18.2	I sistemi colloidali: generalità	603
18.3	Dimensioni delle particelle colloidali	604
	BOX 18.1 · L'ULTRAMICROSCOPIO	606
18.4	Moto browniano	606
	BOX 18.2 · LE ULTRACENTRIFUGHE	607
	BOX 18.3 · IL MOTO BROWNIANO: UN PO' DI STORIA	607
18.5	Elettroforesi	608
18.6	Carica elettrica e stabilità di colloidii liofobi	608
18.7	Carica elettrica e stabilità di colloidii liofili	610
18.8	Applicazioni della elettroforesi	610
18.9	Potere protettore dei colloidii liofili	611
18.10	Preparazione di dispersioni colloidali	611
18.11	Purificazione di dispersioni colloidali	611
	BOX 18.4 · LE EMULSIONI... ALIMENTARI	612
18.12	Preparazione di emulsioni	612
18.13	Gelificazione e tixotropia	612
18.14	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	613

Capitolo 19 ONLINE**CHIMICA NUCLEARE E RADIOCHIMICA**

19.1	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	615
------	--	-----

Capitolo 20**LE REAZIONI CHIMICHE**

20.1	Cenni di nomenclatura chimica	617
20.2	Reazioni chimiche: considerazioni generali	621
	BOX 20.1 · FORMULE DI STRUTTURA: PEROSSIACIDI E TIOACIDI	622
	BOX 20.2 · CONSIDERAZIONI DI TERMODINAMICA	623

20.3	Reazioni di idrolisi	625
20.4	Reazioni di precipitazione	625
20.5	Reazioni con sviluppo di gas	626
20.6	Reazioni di complessazione	626
20.7	Reazioni acido-base (secondo Brønsted)	627
20.8	Reazioni di spostamento	627
20.9	Semireazioni red, ox e reazioni redox	628
20.10	Reazioni elettrodiche	629
	BOX 20.3 · ALTRO ESEMPIO DI BILANCIAMENTO DI SEMIREAZIONE	629
20.11	Impostazione e discussione di equazioni chimiche	630

Appendice**IL SISTEMA INTERNAZIONALE DELLE UNITÀ DI MISURA**

637

Indice analitico

643

CAPITOLI DISPONIBILI ONLINE

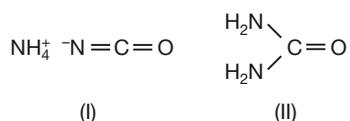
Capitolo 21	Idrogeno
Capitolo 22	Gruppo zero o diciottesimo gruppo
Capitolo 23	Primo gruppo
Capitolo 24	Secondo gruppo
Capitolo 25	Tredicesimo gruppo
Capitolo 26	Quattordicesimo gruppo
Capitolo 27	Quindicesimo gruppo
Capitolo 28	Sedicesimo gruppo
Capitolo 29	Diciassettesimo gruppo
Capitolo 30	Gli elementi di transizione
Capitolo 31	Cenni di chimica organica

L'ATOMO E IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

La chimica studia composizione, struttura, proprietà e trasformazioni della materia, spontanee o provocate artificialmente. La straordinaria ampiezza di questo campo di studio, l'incessante sviluppo delle acquisizioni teoriche, il continuo affinamento dei dati sperimentali forniti da apparecchiature sempre più sofisticate e la limitatezza della mente umana hanno portato nel corso degli ultimi 50 anni a un'inevitabile, progressiva specializzazione. Oggi, anche raggruppando le specializzazioni affini, esistono numerose branche della chimica: inorganica, analitica, organica, industriale, nucleare, biologica, elettrochimica ecc.; tutte hanno però una base comune di leggi fondamentali che viene indicata come chimica-fisica o chimica generale, a seconda del livello più o meno avanzato della trattazione. Argomento del nostro corso è appunto questa base comune, che tratteremo a un livello intermedio fra chimica generale e chimica-fisica, anche se assai più vicino alla prima.

La **materia** è costituita da atomi uguali o diversi, uniti fra loro da **forze di legame** strettamente dipendenti dalla struttura elettronica degli atomi.

Le proprietà della materia sono condizionate non soltanto dalla natura degli atomi che la costituiscono, ma anche dalla natura dei legami che tali atomi tengono uniti: così, per esempio, le unità di formula di cianato di ammonio (I) e di urea (II) sono costituite dallo stesso numero degli stessi atomi (quattro atomi H, due atomi N, un atomo C, un atomo O):



ma, poiché gli atomi sono legati fra loro in modo diverso nelle due specie chimiche, anche queste hanno proprietà diverse. Un esempio ben più noto di questo fenomeno si ha nelle due forme cristalline con le quali si trova il carbonio in natura: diamante e grafite hanno identica composizione (atomi di carbonio) ma proprietà assai diverse, perché diversi sono i legami chimici fra gli atomi C nei due casi [26.13].

E sono ancora i legami fra atomi e/o fra molecole che, rompendosi e formandosi secondo rigide regole determinate da fattori energetici, giocano il ruolo di principali protagonisti nelle trasformazioni fisiche e chimiche della materia.

È necessario quindi che per l'acquisizione di ogni conoscenza chimica ragionata, dal livello più elementare al più elevato, si abbiano proporzionate conoscenze nel campo dei legami chimici.

Prima di affrontare lo studio di questi, anche se elementare, semiquantitativo, è indispensabile possedere alcune schematiche conoscenze sulla costituzione degli atomi. Tratteremo questo argomento seguendone nelle grandi linee lo sviluppo storico, perché questo ordine, al livello della nostra trattazione, è didatticamente utile e costituisce un magnifico esempio del progredire della conoscenza [1.24].

1.1 Generalità sulla struttura dell'atomo

Per descrivere atomi e molecole ci si serve usualmente di **modelli**; questi non vanno però intesi come ingrandimenti degli atomi o delle molecole, ma come rappresentazioni semplificate, per lo più grafiche, di formulazioni matematiche spesso assai complesse, coerenti con le proprietà fisiche e chimiche che atomi e molecole mostrano nella realtà. Le molecole vengono per lo più rappresentate con modelli costituiti da sferette di varie dimensioni (gli atomi) collegate fra loro da sottili assicelle (i legami chimici) che, nell'insieme, visualizzano la geometria molecolare. Negli ultimi anni questi modelli molecolari vanno scomparendo, sostituiti da software che rappresentano sul computer le strutture molecolari e che consentono di studiare con facilità eventuali possibili trasformazioni.

Il primo modello atomico comparve nel 1911, quando E. Rutherford (premio Nobel 1908) a conclusione delle sue ricerche propose per l'atomo una struttura che fu detta planetaria, perché rassomigliante a un sistema di pianeti (gli elettroni) ruotanti attorno a un astro (il nucleo).

Il **modello di Rutherford** segnò l'inizio delle moderne speculazioni nel campo della fisica e della chimica e rappresenta l'atomo come formato:

- da un nucleo centrale, che ne costituisce il baricentro, nel quale risiede la quasi totalità della massa dell'atomo (**box 1.1**) e nel quale sono presenti cariche elementari positive¹ in numero costante per ogni specie atomica; tale numero è indicato come **numero atomico**, e caratterizza ciascuna specie atomica;
- da elettroni ruotanti attorno al nucleo (ciascun elettrone è costituito da una carica elementare negativa, e il nome *elettrone* sembra sia stato coniato nel 1891 da J. Stoney) in numero uguale a quello delle cariche elementari positive presenti nel nucleo stesso: il sistema atomo è perciò nel suo complesso elettricamente neutro.

I raggi degli atomi, considerati in prima approssimazione di forma sferica, sono dell'ordine di 10^{-8} cm, e quelli dei nuclei dell'ordine di 10^{-12} - 10^{-13} cm; pertanto solo una parte trascurabile del volume dell'atomo è occupata dal nucleo, e la struttura atomica può considerarsi una **struttura vuota**. La densità dell'atomo più pesante (osmio) vale $22,48 \text{ g/cm}^3$; le densità dei nuclei sono dell'ordine di 10^8 t/cm^3 .

Il modello atomico di Rutherford, che considera gli elettroni come cariche elettriche negative puntiformi in moto attorno al nucleo, è un modello dinamico, e non si sarebbe potuto immaginare per l'atomo un modello statico perché

¹ La carica elementare, positiva e negativa, vale $|e| = 4,803 \cdot 10^{-10}$ unità elettrostatiche = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ coulomb. Il concetto di carica elettrica elementare risale a M. Faraday (1834).

BOX 1.1 • MASSA DELL'ATOMO E MASSA DELL'ELETTRONE

La massa dell'atomo può considerarsi concentrata nel nucleo; questo, infatti, come si dirà nel capitolo 19, è formato da neutroni (particelle neutre) e da protoni (particelle cariche positivamente) e la massa di ciascuna di queste particelle è ~1837 volte maggiore di quella dell'elettrone; pertanto la massa degli elettroni presenti in un atomo è trascurabile rispetto a quella del nucleo.

A proposito del valore attribuito alla massa dell'elettrone ($m_0 = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) va precisato che tale valore è estrapolato alla massa dell'elettrone in quiete (*rest mass*). La precisazione "in quiete" è necessaria perché (teoria del-

la relatività) la massa dell'elettrone, come di ogni corpo, è funzione della velocità con cui esso si muove. Indicando con m_0 la massa di una particella *in quiete*, con m la massa della stessa particella che si muove alla velocità v , e con c la velocità della luce ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) è stato dimostrato che è $m = m_0 \cdot (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$; solo per velocità attorno a 1/10 della velocità della luce, la differenza fra m_0 e m diviene sensibile, e ciò si verifica nel caso di particelle emesse in fenomeni radioattivi e accelerate artificialmente. Nei fenomeni chimici si considera sempre $m = m_0$, e perciò si parla semplicemente di *massa*.

un sistema di cariche elettriche libere e ferme non può essere in equilibrio (teorema di Earnshaw).

Questo modello dinamico – basato sulla meccanica newtoniana – era però in disaccordo con la teoria elettromagnetica classica, secondo la quale (H. Lorentz; premio Nobel 1902) gli elettroni dell'atomo, che si muovono nel campo elettrico nucleare, dovrebbero irradiare onde elettromagnetiche, perdere di conseguenza continuamente energia e cadere in un tempo brevissimo ($\sim 10^{-11}$ s) sul nucleo. Nella realtà, invece, il sistema atomo è stabile (*vedi* in proposito [1.8]).

1.2 Modello quantistico dell'atomo di idrogeno

Fu N. Bohr (premio Nobel 1922) che nel 1913 fornì al modello atomico di Rutherford le prime basi teoriche, che costituirono il punto di partenza del vertiginoso sviluppo della fisica e della chimica degli ultimi cent'anni.

Egli, partendo dall'ammissione che in un atomo nel suo **stato fondamentale** (cioè a contenuto minimo di energia, compatibilmente con le condizioni esterne) gli elettroni sono in moto ma non irradiano, ipotizzò che esistessero alcuni stati, fra gli infiniti possibili, nei quali l'elettrone potesse muoversi senza emettere energia, conservando cioè costante la sua energia totale (energia cinetica + energia potenziale). Questi stati furono indicati col nome di **stati stazionari**; stazionari dal punto di vista energetico: cioè a contenuto di energia costante.

Bohr applicò al sistema atomo la teoria quantistica di M. Planck (premio Nobel 1919) e concluse che la condizione perché un elettrone muovendosi su un'orbita attorno al nucleo non irradia energia, sia cioè in uno stato stazionario, è che il valore del momento angolare² dell'elettrone che percorre l'orbita sia un multiplo intero della grandezza $h/2\pi$ (h costante di Planck = $6,62608 \cdot 10^{-34}$ J · s). Questa condizione implica che il momento angolare dell'elettrone non può assumere qualsiasi valore, ma soltanto certi determinati valori; e imporre questa limitazione significa quantizzare il momento angolare; questo può variare perciò solo per **quanti**, multipli interi del valore minimo ($h/2\pi$)³.

Indicando con m la massa dell'elettrone, con v la sua velocità, con r il raggio dell'orbita che esso percorre, ammessa circolare e con centro nel nucleo, la quantizzazione del momento angolare secondo Bohr è espressa dalla relazione

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

nella quale n , indicato come **numero quantico principale**, può assumere soltanto valori interi positivi escluso lo zero: 1, 2, 3, 4,...

1.3 Quantizzazione dei raggi delle orbite dell'atomo di idrogeno

Applichiamo ora il secondo principio della dinamica (forza = massa × accelerazione) all'elettrone (massa m , carica e) dell'atomo di idrogeno, che, come si è ammesso, si muove con moto uniforme (velocità v) su una circonferenza (raggio r) con centro nel nucleo: nel nostro caso la *forza* è l'attrazione coulombiana fra nucleo (positivo) ed elettrone (negativo) ed è data da $f = e^2/r^2$ (**box 1.2**)

² Il valore (**modulo**) del momento angolare di un punto materiale di massa m che ruota lungo una circonferenza di raggio r , con velocità v , è dato dal prodotto mvr , cioè dal prodotto del raggio per la quantità di moto (mv).

³ Una grandezza che può assumere soltanto valori discreti (discontinui) si dice **quantizzata**: una quantità di elettricità è una grandezza quantizzata perché può assumere soltanto valori multipli della carica dell'elettrone, che è il valore minimo di carica elettrica libera fino a oggi osservata.

BOX 1.2 - NUMERO ATOMICO E LEGGE DI COULOMB

La legge di Coulomb (Charles A. de Coulomb; 1785) è espressa dalla relazione:

$$F = \frac{qq'}{Dr^2}$$

dove F è la forza (in newton) esercitata fra le cariche elettriche q, q' (in coulomb), poste alla distanza r (in metri) in un

mezzo omogeneo di costante dielettrica D . Le formule (2), (3), (4), (5), (7) sono relative all'atomo di idrogeno per il quale il numero atomico Z vale 1, e nel quale quindi la forza attrattiva nucleo-elettrone vale $e \cdot e/r^2 = e^2/r^2$; se esse fossero riferite a un atomo di numero atomico Z (Z protoni nel nucleo), la forza attrattiva nucleo-elettrone diventa $F = Ze \cdot e/r^2 = Ze^2/r^2$. Così, per esempio, per un atomo di numero atomico Z la (3) andrebbe scritta $r = n^2 h^2 / 4\pi r^2 m Z e^2$.

e l'accelerazione (centripeta) è data dall'espressione $a = v^2/r$ (vedi un qualsiasi trattato di fisica). Pertanto, essendo $f = m \cdot a$, è

$$e^2/r^2 = m \cdot v^2/r \quad (2)$$

Ricavando dalla (1) il valore r^2 , sostituendolo nella (2) e, semplificando, si ottiene:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (3)$$

espressione nella quale non compare più la velocità dell'elettrone, e che mostra come, in conseguenza della (1), risultano quantizzati anche i raggi delle orbite dell'elettrone dell'atomo di idrogeno corrispondenti ai possibili stati stazionari. Infatti poiché n può assumere soltanto i valori interi 1, 2, 3,... i corrispondenti valori di r , relativi a questi primi 3 valori di n , ottenuti sostituendo nella (3) i valori numerici delle costanti (vedi tab. A.5 in Appendice), risultano:

$$\begin{aligned} (n = 1) \quad r &= 1^2 \cdot 0,053 = 0,053 \text{ nm}^4 \\ (n = 2) \quad r &= 2^2 \cdot 0,053 = 0,212 \text{ nm} \\ (n = 3) \quad r &= 3^2 \cdot 0,053 = 0,477 \text{ nm} \end{aligned}$$

Perciò l'unico elettrone presente nell'atomo di idrogeno potrà ruotare attorno al nucleo soltanto alle distanze 0,053; 0,212; 0,477 ecc. nm. Le orbite corrispondenti a questi raggi sono **stati stazionari**, e sono gli unici stati permessi per l'elettrone dell'atomo di idrogeno. Si faccia attenzione che quanto detto non significa che l'elettrone dell'atomo H può trovarsi indifferentemente sull'una o sull'altra orbita, ma, come si vedrà nel paragrafo successivo, la posizione dell'elettrone è stabilita dal suo contenuto di energia: nello **stato fondamentale**, cioè di minima energia, si trova sempre sull'orbita di raggio $r = 0,053$ nm.

⁴ Il fatto che r abbia le dimensioni di una lunghezza deriva dal calcolo dimensionale della (3), sul quale non ci soffermiamo. Nel fare l'analisi dimensionale, comunque, non si dimentichi che $e^2 = (q \cdot q')/D$.

1.4 Quantizzazione dell'energia dell'elettrone dell'atomo di idrogeno

A ogni orbita corrisponde un definito valore dell'energia dell'elettrone che la percorre, anche questa quantizzata.

L'elettrone (di carica $-e$) dell'atomo di idrogeno che percorre un'orbita (di raggio r) attorno al nucleo (di carica $+e$) possiede un'energia potenziale (box 1.3) $V = -e^2/r$ e un'energia cinetica $T = mv^2/2$ che, in base alla (2), può scriversi $T = e^2/2r$.

IL LEGAME CHIMICO

2.1 Introduzione

La chimica è quella branca delle scienze sperimentali che studia la formazione e la rottura di legami tra atomi e/o tra gruppi di atomi al fine di interpretare le caratteristiche delle varie sostanze e dei materiali, e di giustificare, comprendere e prevedere le loro possibili trasformazioni e interazioni.

Fondamentale è quindi la conoscenza della struttura atomica e, in particolare, della parte esterna degli atomi in quanto è proprio mediante questa parte che i vari atomi interagiscono tra loro. Nel Capitolo 1 abbiamo affrontato gli argomenti riguardanti gli orbitali atomici che descrivono il comportamento delle cariche elettriche negative intorno al nucleo, e abbiamo anche visto che il raggiungimento di una configurazione elettronica particolare impartisce agli atomi una grande stabilità. La configurazione elettronica stabile corrisponde al riempimento dei livelli energetici ($ns^2 np^6$): tutti gli atomi tendono a raggiungerla, tranne l'He ($1s^2$) e i gas nobili che già la possiedono. La formazione del legame chimico può essere quindi spesso giustificata dalla **regola dell'ottetto** (W. Kossel, G.N. Lewis; 1916), che presuppone il raggiungimento di una configurazione elettronica stabile come quella degli elementi del diciottesimo gruppo.

La configurazione a otto elettroni s^2p^6 prende infatti il nome di **ottetto** ed è una configurazione di grande stabilità, cioè di basso contenuto di energia; gli atomi, nella formazione dei legami, tendono quindi a realizzare, quando possibile, una tale configurazione elettronica esterna: cedono, acquistano o mettono in comune elettroni con altri atomi. Questa regola è sempre valida per atomi del secondo periodo ($n = 2$; vedi fig. 1.7), che nel loro stato fondamentale, cioè di minima energia, possiedono soltanto orbitali $2s$ (uno) e $2p$ (tre), sui quali possono appunto esistere fino a 8 elettroni. Nella chimica degli elementi con $n > 2$, che possono quindi impegnare nei legami anche orbitali d , si incontreranno numerosi composti che non seguono la regola dell'ottetto: per esempio, PF_5 [27.2], SF_6 [28.2], IF_7 [29.13]. Pur con queste limitazioni, però, la regola dell'ottetto è, per il livello della nostra trattazione, assai utile nello studio dei legami chimici.

La regola dell'ottetto non è applicabile, ovviamente, all'atomo di idrogeno; tale atomo possiede un elettrone nello stato $1s$, e la sua struttura elettronica esterna diviene completa con la configurazione $1s^2$ (per $n = 1$, non esistono orbitali p [1.10]).

Come qualsiasi sistema fisico, anche gli atomi ricercano il minimo contenuto di energia: si spiegano così sia la formazione dei legami tra i vari atomi, sia la geometria molecolare. È anche importante conoscere quali siano le condizioni "al contorno" (T , P e composizione chimica) che danno ragione della stabilità dei legami o, invece, giustificano la ricombinazione degli atomi in altri composti (reazioni chimiche).

BOX 2.1 • DISTANZA DI LEGAME

È espressa in **nanometri** o **Ångstrom** ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ Å}$). Si assume come distanza di legame fra due atomi A, B in una molecola, o fra due ioni A^- , B^+ in un cristallo ionico, la distanza fra i due nuclei; essa è un valore medio (perché i due atomi, o ioni, sono in perenne vibrazione, ciascuno attorno a una sua posizione centrale) e può essere determinata sperimentalmente e calcolata teoricamente (anche se i due valori così ottenuti raramente coincidono esattamente). Alla diminuzione o all'aumento della distanza di legame fra un'uguale coppia di atomi contenuta in molecole diverse corrisponde un aumento o una diminuzione dell'energia del legame.

2.1.1 Generalità sul legame chimico

Si definisce “legame chimico” l'effetto correlato alla forza che tiene uniti due atomi.

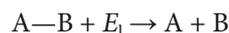
Nel caso il legame si attui tra due o più atomi uguali, l'agglomerato che si forma si dice **sostanza elementare** (o meglio *elemento*) mentre invece se il legame avviene tra due o più atomi diversi si ottiene un **composto chimico**.

Si parla quindi di legame tra atomi, come è stato già detto, quando tra questi agisce una forza che li tiene uniti per un tempo sufficientemente lungo da svelarne l'esistenza; l'espressione “svelarne l'esistenza” va intesa come il tempo necessario a valutare l'energia di legame, la distanza di legame e gli angoli di legame (se sono più di due atomi). Il tempo necessario per tale valutazione non è necessariamente grande: per alcuni legami particolarmente instabili il tempo per l'osservazione si riduce a frazioni di secondo (**box 2.1**).

Si deve comunque escludere che si tratti di legame chimico il caso di un semplice urto tra due atomi, anche se nella collisione si producessero interazioni tra i nuclei e le nuvole elettroniche dei rispettivi atomi che condizionano l'urto stesso non rendendolo perfettamente elastico.

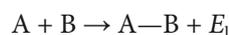
La forza che tiene uniti due atomi (quindi l'esistenza di un legame chimico) genera un'energia nel momento in cui si tenta di modificare la distanza tra loro: viene definita **energia di legame** l'energia necessaria per portare gli atomi a distanza reciproca infinita, cioè rompere il legame.

Dato quindi un legame tra A e B (che rappresentiamo con un trattino che li unisce), possiamo scrivere:



dove E_1 è, appunto, l'energia di legame.

È ragionevole pensare che, per il principio di conservazione dell'energia, la stessa quantità di energia sarà liberata nella formazione del legame:

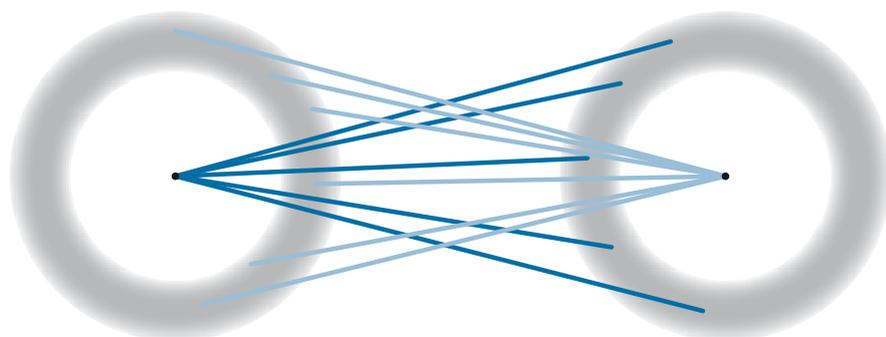


Infatti la formazione di un legame porta il sistema a un minor contenuto di energia e il sistema diventa quindi più stabile.

Pertanto si dice che tra due atomi A e B si forma un legame chimico quando essi tendono a formare un aggregato stabile AB tale che per ridurlo di nuovo allo stato di atomi isolati sia richiesta la somministrazione di una certa quantità di energia.

Possiamo rappresentare la formazione di un legame tra due atomi uguali, per esempio di idrogeno, come la tendenza dei due atomi ad avvicinarsi l'uno verso l'altro per effetto delle interazioni attrattive tra la nuvola elettronica di ciascun atomo e il nucleo dell'altro atomo (**fig. 2.1**): la conseguente sovrapposi-

Figura 2.1 • Schematizzazione delle interazioni nuvole elettroniche-nuclei.



BOX 2.2 • FORZE QUANTISTICHE DI SCAMBIO

Illustriamo il meccanismo con il quale due atomi di idrogeno formano la molecola H_2 : si immagini di avvicinare progressivamente due atomi di idrogeno inizialmente a distanza infinita, tale cioè che fra essi non esistano interazioni elettriche (*distanza infinita* in realtà significa pochi Å). Nell'avvicinamento, fra tali atomi si generano [2.3.1]:

- forze coulombiane attrattive fra il nucleo di ciascun atomo (positivo) e l'atmosfera elettronica dell'altro (negativa);
- forze coulombiane repulsive fra i due nuclei (ambidue positivi) e fra le due atmosfere elettroniche (ambidue negative);
- forze quantistiche di *scambio*.

Il calcolo del valore dell'energia del legame H–H nella molecola H_2 in base alle sole forze coulombiane dà un valore di $\sim 55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, assai minore di quello determinato sperimentalmente ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); introducendo nel calcolo le forze quantistiche di *scambio* si ottiene un valore assai prossimo a quello sperimentale. Queste forze di scambio nascono allorché i due atomi di idrogeno, nel loro avvicinamento, iniziano a compenetrare le loro atmosfere elettroniche (si dice che esse si *ricoprono*).

La meccanica quantistica parte dall'ammissione che un elettrone non sia distinguibile da un altro elettrone e che, quindi, nella molecola H_2 ciascuno dei due elettroni interagisce con ambedue i nuclei ugualmente (e non più fortemente con il proprio nucleo, e assai meno fortemente con l'altro); la meccanica quantistica calcola così per l'energia del legame H–H un valore che risulta assai prossimo a quello determinato sperimentalmente.

Riportando in grafico i valori (calcolati con sofisticate trattazioni quantistiche) dell'energia di legame fra due atomi di idrogeno in funzione della loro distanza, risulta che il valore minimo del contenuto di energia (potenziale) della molecola H_2 ($-436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) si ha allorché i nuclei dei due atomi H sono a distanza di $0,074 \text{ nm}$; se sono a distanza minore tendono a respingersi, se a distanza maggiore tendono ad attrarsi, e quindi è in corrispondenza della distanza di $0,074 \text{ nm}$ che si ha equilibrio fra forze repulsive e forze attrattive, cioè formazione della molecola stabile H_2 (fig. B2.2-1). Sappiamo che l'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno ha raggio $r = 0,053 \text{ nm}$, e poiché nella molecola H_2 i due nuclei sono a distanza $d = 0,074 \text{ nm}$ ne consegue che ha avuto luogo una compene-

trazione dei due orbitali $1s$ (indicata come *ricopertura*); la zona di ricopertura, che è ad elevata densità di carica negativa, costituisce l'elemento legante fra i due nuclei, positivi, formando così la molecola H_2 .

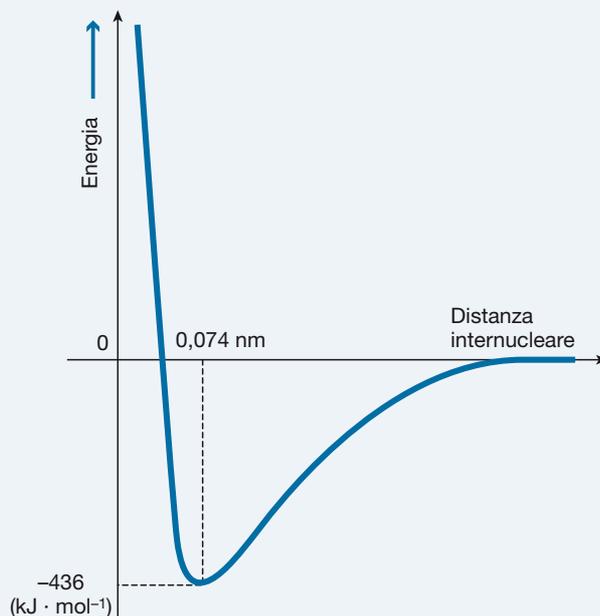
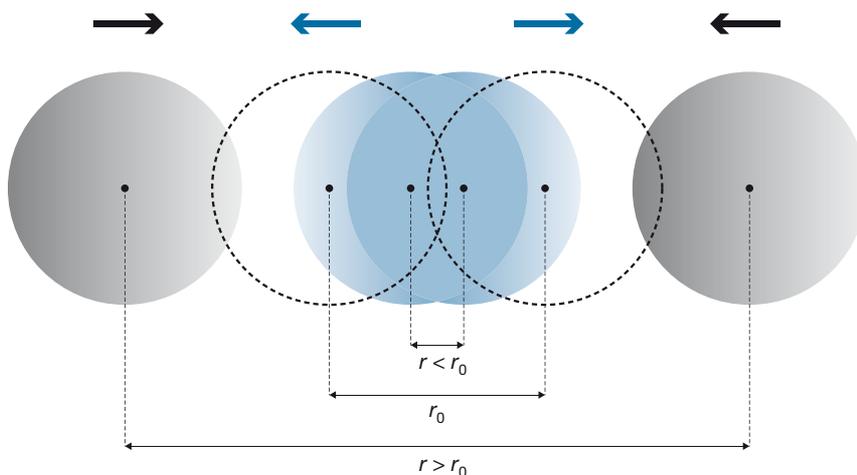


Figura B2.2-1 • Energia potenziale (calcolata) del sistema costituito da due atomi H, in funzione della distanza fra i loro nuclei. Al minimo di energia potenziale ($-436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) corrisponde l'esistenza della molecola stabile H_2 , la cui energia di legame, per la definizione di questa, vale $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; determinata sperimentalmente, si ottiene invece il valore $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un analogo valore della differenza fra dato teorico e dato sperimentale ($-4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) si ritrova per tutte le molecole biatomiche, ed è dovuto al fatto che, nel calcolo, la temperatura viene fissata a $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ (zero assoluto) e i nuclei vengono considerati immobili, mentre nella realtà sono le molecole H_2 a essere immobili [5.12], ma al loro interno i due nuclei sono animati da moto vibratorio, e a esso corrisponde un'energia vibrazionale ($-4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) che, ignorata nel calcolo, si ritrova nella energia di legame determinata sperimentalmente. Questo contenuto di energia della materia allo zero assoluto viene indicato come energia al punto zero.

zione degli orbitali $1s$ porta i due atomi a raggiungere una configurazione elettronica più stabile (box 2.2).

Nel movimento di avvicinamento reciproco, gli atomi si possono trovare a distanza maggiore rispetto alla distanza r_0 (fig. 2.2, sfere esterne): in questo caso prevalgono le interazioni attrattive nubi elettroniche-nuclei, e l'energia del sistema è maggiore rispetto al valore in r_0 . Se invece la distanza fosse minore di r_0 (fig. 2.2, sfere interne) prevarrebbero le interazioni repulsive tra i due nuclei: l'energia del sistema sarebbe comunque maggiore rispetto al sistema in r_0 .

Figura 2.2 - Rappresentazione del legame tra due atomi di idrogeno in cui la distanza r_0 è detta distanza di legame; gli atomi oscillano, avvicinandosi o allontanandosi rispetto alla distanza di legame.



Il legame va inteso in forma dinamica, con i due atomi che vibrano lungo l'asse di legame assumendo come distanza media il valore di r_0 . L'entità delle oscillazioni dipende dalla temperatura, aumentando o diminuendo al crescere o al diminuire della temperatura.

2.1.2 Equazione di Morse

Philip M. Morse, considerando il sistema di figura 2.2 come un oscillatore armonico, determinò un'equazione empirica che descrive il modello del legame tra due atomi uguali: il valore dell'energia di legame in funzione della distanza tra gli atomi segue il comportamento riportato in figura 2.3. L'equazione matematica determinata da Morse è:

$$E = E_0 \left[e^{-2a(r - r_0)} - 2e^{-a(r - r_0)} \right]$$

in cui E_0 è il modulo del valore dell'energia del sistema quando $r = r_0$ (la chiameremo "energia elettronica di legame") e a è una costante che tiene conto della natura degli atomi. Possiamo quindi attribuire al sistema oscillante un'energia media di vibrazione, che è funzione della temperatura e che indicheremo con E_v .

La rappresentazione grafica sul piano energia-distanza tra i nuclei dell'equazione di Morse è riportata in figura 2.3.

Il valore dell'energia di legame è sempre minore dell'energia elettronica di legame E_0 . Per rompere il legame e portare i due atomi a distanza infinita bisogna fornire una quantità di energia pari alla differenza tra l'energia del sistema oscillante e l'energia dei due atomi a distanza infinita (presa come zero). L'energia di legame sarà quindi uguale a E_v .

$$E_{\text{legame}} = E_v < E_{\text{elettronica del legame}}$$

Concludiamo sottolineando che:

- i valori delle energie di legame sono funzione della temperatura;
- la trattazione di Morse induce a pensare che in un qualsiasi legame chimico il comportamento dell'energia associata al sistema, in funzione della distanza tra le particelle, segue sempre il profilo della curva della figura 2.3 e quindi esiste una distanza di legame in corrispondenza del minimo.

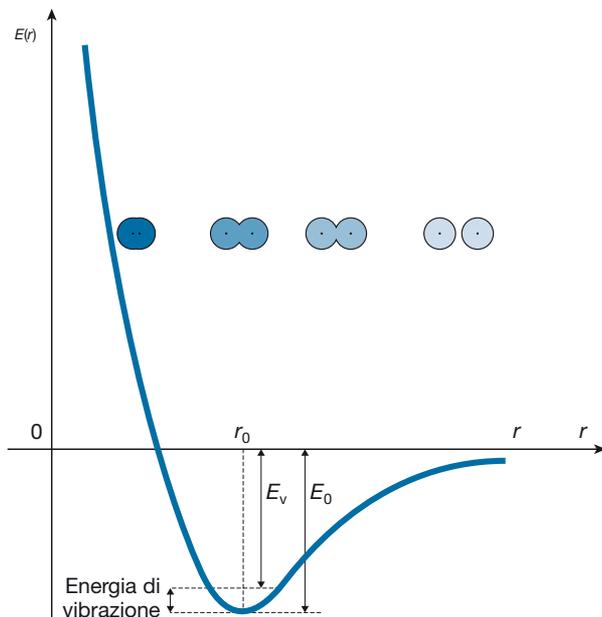


Figura 2.3 - Andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza tra due atomi tra i quali agisce una forza di legame.

2.1.3 Tipi di legami

I legami vengono distinti in base all'entità delle forze che agiscono su di essi e, quindi, all'energia di legame che viene espressa in *kilojoule per mole*¹ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Si trova ancora frequentemente espressa in *kilocalorie per mole* ($1 \text{ kcal} = 4,187 \text{ kJ}$) e in *elettronvolt* ($1 \text{ eV} = 23,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'ordine di grandezza delle energie dei legami chimici va da pochi kJ a molte centinaia di kJ per mole di legami. Si distinguono quindi **legami forti** (legame ionico, legame covalente e legame metallico) e **legami deboli** (legame idrogeno e le interazioni di van der Waals).

¹ Nella sua più generale accezione la parola *mole* indica un numero di Avogadro ($N = 6,02213 \cdot 10^{23}$; [4.11]) di entità; nel caso nostro essa indica un numero di Avogadro di legami.

2.2 Il legame ionico e i solidi ionici

Il **legame ionico** si instaura tra due cariche di segno opposto; è quindi un legame di natura elettrostatica e tra le cariche agisce la forza di attrazione coulombiana.

Gli ioni si ottengono dagli atomi neutri sottraendo o fornendo a essi uno o più elettroni, ottenendo così, rispettivamente, ioni positivi o ioni negativi.

In **tabella 2.1** sono riportati i valori dell'energia di ionizzazione e della affinità per l'elettrone di alcune fra le più comuni specie atomiche. All'aumentare del valore dell'energia di ionizzazione corrisponde la diminuzione del carattere metallico; all'aumentare del valore dell'affinità per l'elettrone corrisponde, invece, l'aumento del carattere non metallico. Si ricordi che l'affinità per l'elettrone di una specie atomica A è misurata dall'energia (Q) in gioco nella reazione $A + e \rightarrow A^- + Q$: se il sistema cede energia all'esterno, l'affinità per l'elettrone dell'atomo A vale $E_{\text{aff}} = -Q$. Pertanto a un aumento di E_{aff} (numero negativo) corrisponde, in realtà, una diminuzione della tendenza ad acquistare l'elettrone.

Dal confronto dei dati di tabella 2.1 risulta, per esempio, che cloruro di cesio e fluoruro di potassio sono composti con spiccatissime caratteristiche ioniche. La formazione di composti ionici richiede alcune considerazioni: infatti si potrebbe pensare che gli atomi A e E, ambedue allo stato gassoso, diano un composto ionico ($A^+ B^-$) in quanto l'affinità per l'elettrone dell'atomo B sia maggiore

Tabella 2.1 • Valori di E_i e di E_{aff} (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Energia di ionizzazione (E_i) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)				Affinità elettronica (E_{aff}) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			
Cs	376	Co	758	Cl	-349	Pb	-106
Rb	403	Fe	759	F	-333	Bi	-106
K	419	Si	786	Br	-325	Sb	-101
Na	496	B	801	I	-295	Mo	-96
Li	520	Zn	907	Au	-223	As	-77
Al	578	S	1000	Pt	-205	H	-73
Ca	590	Hg	1007	S	-200	P	-72
Cr	653	I	1008	Te	-195	Li	-60
Sn	709	P	1012	Se	-195	Na	-53
Ru	710	C	1086	Ir	-154	K	-48
Pb	716	Br	1140	O	-140	Rb	-47
Mn	718	Cl	1251	Si	-133	Cs	-46
Ag	731	H	1312	C	-123	B	-27
Ni	737	O	1314	Ge	-116	S \rightarrow S ²⁻	328
Mg	738	N	1402	Ni	-111	Se \rightarrow Se ²⁻	405
Cu	746	F	1681	Ru	-106	O \rightarrow O ²⁻	780*

* L'atomo di ossigeno ($1s^2 2s^2 2p^4$) acquista spontaneamente un primo elettrone ($O + e \rightarrow O^- + 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) per dare O^- ($1s^2 2s^2 2p^5$), $E_{\text{aff}} = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; questo dovrebbe tendere ad acquistare un secondo elettrone per formare l'anione O^{2-} ($1s^2 2s^2 2p^6$) con struttura elettronica esterna di otetto; però lo ione O^- negativo respinge l'elettrone, e per ottenere l'anione O^{2-} occorre spendere energia ($-780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); l'anione O^{2-} isolato è pertanto instabile. La stessa cosa vale per lo zolfo e il selenio, elementi del XVI gruppo.

dell'energia di ionizzazione dell'atomo A, e quindi l'atomo B strappi un elettrone all'atomo A. Con questo meccanismo, però, la formazione dei composti ionici non sarebbe spontanea, perché i più elevati valori assoluti delle affinità per l'elettrone E_{aff} sono inferiori ai più bassi valori delle energie di ionizzazione E_i (tab. 2.1).

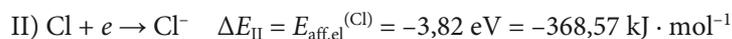
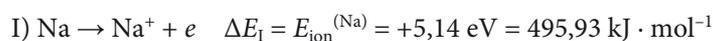
I composti ionici si formano invece spontaneamente, perché il passaggio di un elettrone (o di più elettroni) da un atomo a un altro viene reso possibile dal fatto che a tale passaggio si accoppia produzione di energia elettrostatica dovuta all'avvicinamento degli ioni di segno opposto nella formazione del cristallo; il processo pertanto risulta nel suo insieme esoenergetico e quindi spontaneo.

Possiamo quindi dire che elementi che hanno proprietà chimiche opposte sono in grado di formare ioni di segno opposto e danno luogo quindi alla formazione di legami ionici.

Per spiegare il legame ionico si considerano di solito due elementi, uno del I gruppo (per es. il sodio, Na) e l'altro del XVII gruppo (per es. il cloro, Cl) e partendo dai due atomi neutri si fa l'analisi dell'energia in gioco nelle varie fasi che portano alla formazione del legame ionico:

- trasferimento di un elettrone dall'atomo che ha un basso potenziale di ionizzazione (Na) a quello con elevata affinità elettronica (Cl);
- energia associata all'avvicinamento delle due cariche in base alla forza di Coulomb fino alla distanza minima di equilibrio.

La prima fase prevede la perdita di un elettrone da parte del Na e l'acquisizione di un elettrone da parte del Cl: a queste reazioni sono rispettivamente associate l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica. Il delta indica la differenza di energia tra lo stato finale e quello iniziale (reazioni I e II); il segno (-) indica che la reazione avviene con cessione di energia, mentre il segno (+) indica che la reazione avviene solo se si fornisce energia.



TERMODINAMICA CHIMICA

Nei capitoli precedenti si è visto come gli atomi possono legarsi fra loro per formare molecole; gli uni e le altre sono in grado, unendosi in numeri straordinariamente grandi, di dar luogo alla formazione di aggregati macroscopici che costituiscono la *materia*, nei suoi stati gassoso, liquido, solido. Per lo studio del comportamento delle specie chimiche che costituiscono tale materia, occorre premettere alcuni concetti fondamentali di termodinamica, necessari nel seguito per interpretare, formulare e soprattutto prevedere comportamenti e proprietà chimiche e chimico-fisiche basilari.

Le misure macroscopiche, per esempio di pressione e di temperatura, possono essere effettuate soltanto su sistemi almeno percettibili, cioè costituiti da un gran numero di particelle (1 mm³ di acqua, sistema percettibile, contiene $\sim 3,3 \cdot 10^{19}$ molecole di H₂O). Ogni percettibile quantità di materia su cui possa effettuarsi un'osservazione macroscopica costituisce un **sistema termodinamico**, ed è su questi *sistemi* che opera la termodinamica. Questa non considera soltanto trasformazioni di calore in lavoro (e viceversa), come potrebbe far ritenere l'etimologia della parola, ma trasferimenti e trasformazioni di energia (vedi tab. A.2 in Appendice) sotto ogni forma. Con il vocabolo **energia** viene indicata la capacità di un *sistema* di compiere lavoro o di produrre calore; esistono due tipi di energia: l'energia *cinetica* e l'energia *potenziale*. L'**energia cinetica** nasce dal moto del sistema (per es. un'automobile in movimento possiede energia cinetica); l'**energia potenziale** nasce dalla posizione oppure dalla composizione del sistema: esempio del primo caso è un grave posto a un'altezza *h* dal suolo; esempi assai evidenti del secondo caso sono esplosivi e combustibili; in questi ultimi casi si parla di *energia chimica* (che è un'energia potenziale).

Le variazioni del contenuto di energia di un sistema termodinamico conseguenti al passaggio di questo da uno stato a uno stato diverso costituiscono le basi di partenza da cui la termodinamica deriva leggi fondamentali per lo studio dei fenomeni chimici e chimico-fisici.

La termodinamica chimica studia, su base teorica, la possibilità che le sostanze reagiscano tra loro: permette cioè di conoscere quanto la reazione procederà verso la formazione dei prodotti attesi e quali parametri (*T*, *P*, *V*, ecc.) possono indurre l'aumento della resa di reazione (cioè della quantità dei prodotti).

Per tutte le reazioni, la termodinamica stabilisce quindi il raggiungimento di uno stato finale, che chiameremo **stato di equilibrio** (box 5.1).

Le elaborazioni della termodinamica classica (nel seguito indicata soltanto come termodinamica) prescindono dalla conoscenza della struttura intima della materia di cui tali sistemi sono costituiti e ciò rappresenta un aspetto positivo della termodinamica, i cui concetti fondamentali, che risalgono a oltre un secolo fa, non hanno mai subito scosse appunto perché sganciati dalle teorie, in continua evoluzione, sulla costituzione degli atomi e delle molecole.

BOX 5.1 • IMPLICAZIONI ECONOMICHE E AMBIENTALI DELLO STUDIO TERMODINAMICO DEI PROCESSI

La gran parte delle reazioni chimiche viene condotta per ottenere prodotti che hanno un valore commerciale, quindi l'aumento dell'efficienza del processo ha un'implicazione ovviamente economica, mentre altre sono condotte per ottenere energia o sotto forma di calore o, utilizzando un opportuno motore, sotto forma di lavoro. In questo caso la conoscenza di quali siano le condizioni ottimali per massimizzare la resa della reazione porta a migliorare le prestazioni del motore.

Per esempio, la benzina brucia in presenza di ossigeno trasformandosi, teoricamente, in CO_2 e H_2O , e dalla reazione si sviluppa energia sotto forma di calore. Se la stessa reazione viene condotta in un motore a combustione interna, parte del calore viene trasformato in energia meccanica che produce lavoro, provocando il movimento dell'autovettura. Le conoscenze dei complessi meccanismi della combustione degli idrocarburi in un motore a scoppio, e lo studio termodinamico nelle diverse condizioni sono alla base dell'ottimizzazione del motore sia per quanto riguarda i consumi per chilometro sia per le implicazioni ambientali. Questo è uno dei temi più complessi per il gran numero di variabili presenti:

1) la benzina è una miscela di idrocarburi diversi e anche se la combustione completa di ciascuno di essi porta a CO_2 e H_2O ognuno ha la sua reazione di combustione e ciascuno ha bisogno di un'opportuna quantità di ossigeno per la combustione;

- 2) Il punto precedente implica che la composizione della miscela che va ad alimentare il motore possa essere "grassa" (maggiore quantità d'idrocarburi rispetto alla quantità di ossigeno che si reputa stechiometrico) in tali condizioni si possono avere degli idrocarburi incombusti allo scarico e/o produzione di CO ;
- 3) miscela magra (condizione opposta alla precedente) in questo caso l'ossigeno è sufficiente alla combustione completa dei diversi idrocarburi e si limita anche la produzione di CO , ma l'eccesso di aria introdotta porta a una diminuzione della temperatura con riduzione della compressione e, quindi, minore efficienza del motore;
- 4) l'ossigeno necessario alla combustione non è puro ma preso dall'aria, la cui composizione in volume corrisponde a N_2 per 78%, O_2 ~21% e 1% di altri gas;
- 5) la presenza di azoto molecolare introduce la formazione degli NO_x soprattutto alle alte temperature.

La complessità dello studio di tali reazioni, condotte nel motore a scoppio, implica il continuo controllo, che avviene mediante l'analisi dei fumi, la regolazione continua e adeguata dell'alimentazione, il controllo elettronico dell'accensione, l'ottimizzazione dei rapporti di compressione del motore, e l'introduzione di marmitte catalitiche; tutto ciò ha portato alla realizzazione di autovetture con prestazioni migliori in termine di velocità, di consumi e di basso inquinamento rispetto a pochi decenni fa.

La contropartita di questa validità generale dei concetti termodinamici è che essi non consentono di trarre informazioni né sul meccanismo dei fenomeni ai quali vengono applicati, né sul tempo necessario perché essi si compiano: la termodinamica consente di prevedere, per esempio, se una reazione – in determinate condizioni sperimentali – può aver luogo spontaneamente o meno (calcolo *assoluto* dell'equilibrio chimico), ma nel caso essa possa aver luogo, non dà alcuna informazione né sul meccanismo molecolare né sulla velocità con cui avviene. Tali informazioni sono fornite da un'altra branca della chimica: la **cinetica chimica** (vedi cap. 6).

La termodinamica studia, quindi, le relazioni esistenti tra calore, lavoro e composizione chimica in una qualsiasi trasformazione e si basa su tre principi fondamentali.

Il I principio della termodinamica sancisce la conservazione dell'energia e stabilisce che l'energia interna di un sistema isolato è costante. Questo principio fornisce la relazione tra calore, lavoro e variazione di energia, e consente di impostare la termochimica su basi teoriche.

Il II principio della termodinamica fissa la direzione della trasformazione, ovvero la spontaneità della reazione e l'entità della reazione stessa, cioè il rendimento massimo. In altri termini, il secondo principio stabilisce il limite massimo di lavoro utile ottenibile da una reazione chimica e l'impossibilità di trasformare integralmente in un ciclo il calore in lavoro.

Il III principio della termodinamica stabilisce che ogni sostanza possiede entropia finita e positiva; in particolare, essa è uguale a zero per un solido elementare cristallino perfetto a 0 K ([5.14]).

I primi due principi della termodinamica non derivano da leggi basate su trattazioni teoriche; essi rappresentano la sintesi di una quantità enorme di risultati sperimentali conseguiti nel corso della storia umana: inconsciamente prima, e scientemente dopo. Viene talvolta enunciato un principio zero: se due sistemi sono ciascuno in equilibrio termico con un terzo sistema, essi sono allora in equilibrio termico tra loro.

5.1 Stato termodinamico di un sistema e variabili di stato

Un *sistema termodinamico*, come si è detto, deve essere costituito almeno da una porzione percettibile di materia; usualmente è costituito da un insieme macroscopico, omogeneo o eterogeneo, di corpi. Ne sono esempio una quantità d'acqua, una pila elettrica, un diamante (cristallo di carbonio), una quantità di ossigeno, una soluzione di acido acetico, un liquido in equilibrio con il suo vapore ecc.

Fissare un sistema (d'ora in poi ometteremo per brevità l'aggettivo *termodinamico*) significa considerare la parte di universo macroscopico su cui vengono condotte le osservazioni (*sistema*: nelle trasformazioni chimiche, solitamente, è la massa di reazione) come distinta dal resto dell'universo (*l'esterno o ambiente*).

Un sistema può essere:

- **aperto**: può scambiare sia energia sia materia con l'ambiente; il corpo umano, per esempio, è un sistema aperto in quanto consuma ossigeno e cibo, e produce energia; una pastiglia effervescente che si scioglie in un bicchiere d'acqua è un sistema aperto perché scambia con l'ambiente i gas che vengono prodotti durante la solubilizzazione della pastiglia e il calore che può essere prodotto o assorbito;
- **chiuso**: può scambiare energia ma non materia con l'esterno; una bottiglia di acqua minerale chiusa, per esempio, può essere raffreddata o riscaldata e fin quando rimane chiusa l'acqua e l'anidride carbonica in essa contenute non si disperdono nell'ambiente, e quindi il sistema non perde materia;
- **isolato**: non può scambiare né energia né materia con l'ambiente esterno; il liquido contenuto in un thermos chiuso, per esempio, mantiene pressoché costante la sua temperatura per lunghi intervalli di tempo e non scambia materia con l'ambiente, è quindi un'ottima approssimazione di un sistema isolato.

La descrizione del sistema termodinamico, che può essere fatta in maniera microscopica o macroscopica, comporta automaticamente la definizione dello "stato termodinamico del sistema". Supponiamo per semplicità di considerare un sistema omogeneo (cioè un sistema in cui tutte le proprietà chimiche e fisiche sono uniformi in qualsiasi punto) a un solo componente.

La *descrizione microscopica* considera il sistema formato da atomi o molecole della stessa massa.

La descrizione microscopica del sistema termodinamico comporta la conoscenza della posizione x , y , e z e delle componenti della velocità v_x , v_y e v_z , di ciascuna particella (entrambe necessarie). Quindi per N particelle sono necessari $6N$ valori per determinare lo stato del sistema (definito anche come microstato).

A causa dei moti delle particelle, questo tipo di descrizione è valida solo in un certo istante. Il macrostato, che definisce lo stato termodinamico complessivo del sistema, è dato dalla sommatoria di tutti i microstati possibili. La descri-

zione microscopica porta a un approccio statistico della termodinamica, che va oltre gli scopi di un corso di chimica generale.

La *descrizione macroscopica* consiste nel dare il numero minimo di parametri (come la temperatura T , la massa M , la pressione P , il volume V ecc., che sono proprietà macroscopiche) che definiscono univocamente il sistema; la conoscenza dei valori di tali parametri, usualmente indicati come **variabili di stato**, consente, a chiunque sia in grado di intenderne il significato, di costruire un'esatta replica del sistema descritto. Lo stato termodinamico definito attraverso i parametri misurabili, come M , P , V , T è definito **macro-stato**. È necessario ricordare che i valori della temperatura vengono dati, in termodinamica, nella *scala termodinamica* o *scala assoluta*, di cui si illustrerà in seguito [4.4] il significato. Diciamo per ora soltanto che lo *zero assoluto* è a $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$ e che le temperature in gradi centigradi vengono trasformate in temperature assolute (K) aggiungendo 273,15 al valore di esse [4.4]; per esempio $20\text{ }^\circ\text{C} = 293,15\text{ K}$; $-100\text{ }^\circ\text{C} = 173,15\text{ K}$.

Questi parametri possono essere determinati, in teoria, dalla conoscenza del microstato: ne è una dimostrazione la determinazione della P come effetto degli urti delle particelle gassose sulle pareti [4.14], punto di partenza della dimostrazione dell'equazione di stato dei gas ideali mediante la teoria cinetica dei gas.

I vantaggi connessi con la descrizione macroscopica del sistema sono:

- non è necessaria alcuna assunzione sulla composizione microscopica della materia;
- è necessario soltanto un limitato numero di grandezze per descrivere lo stato del sistema;
- la descrizione è fatta con grandezze facilmente misurabili: M , P , V , T .

È ovvio che i risultati ottenuti con entrambi gli approcci, quello classico o quello statistico, debbano essere tra loro in accordo.

La variazione del valore di ciascuna variabile di stato, causata dal passaggio di un sistema da uno stato 1 a uno stato 2, non dipende dal cammino percorso durante la trasformazione, ma soltanto dallo stato iniziale 1 e dallo stato finale 2. Così se, per esempio, la pressione in un sistema varia dal valore P_1 al valore P_2 , la termodinamica si interessa soltanto al valore $\Delta P = P_2 - P_1$ e non ai valori assunti dalla pressione negli stati intermedi. Le variabili di stato che definiscono un sistema si distinguono in variabili *intensive* e variabili *estensive*:

- **variabili intensive** (o *fattori di intensità*): sono indipendenti dalle dimensioni del sistema (come temperatura, pressione, densità ecc.) e non sono additive. Per esempio, unendo una certa quantità di acqua alla temperatura di $25\text{ }^\circ\text{C}$ con un'altra quantità di acqua anch'essa alla temperatura di $25\text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura del sistema risultante è anch'essa di $25\text{ }^\circ\text{C}$, indipendentemente dalle quantità di acqua mescolate;
- **variabili estensive** (o *fattori di capacità*): sono dipendenti dalle dimensioni del sistema (come volume, massa, numero di moli) e sono additive. Per esempio, unendo m_1 grammi della specie A con m_2 grammi della specie A o di altra specie, la massa del sistema risultante è di $(m_1 + m_2)$ grammi.

Nonostante l'apparente grossolanità della descrizione che la termodinamica classica fa dello stato di un sistema, essa, come vedremo, è pienamente sufficiente per la gran parte degli scopi che la termodinamica chimica si propone.

Per tali scopi è però necessario che i valori delle variabili di stato di un sistema (per es. P , T) siano riferiti al sistema in equilibrio; in tale condizione, infatti,

LE REAZIONI CHIMICHE

CAPITOLO 20

20.1 Cenni di nomenclatura chimica

Ogni specie chimica viene rappresentata con una *formula* e indicata con un *nome*. La formula descrive la composizione della sostanza in modo univoco, noti i significati dei simboli degli elementi e degli indici che a questi si accompagnano; affinché anche il nome indichi univocamente la specie chimica cui si riferisce, consenta cioè di ricostruirne la formula, è necessario stabilire certe regole e certe convenzioni. Un organismo internazionale, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), provvede periodicamente a emanare modifiche e aggiornamenti riguardanti la nomenclatura chimica.

L'adozione della nomenclatura razionale moderna è però rallentata da un certo conservatorismo di linguaggio da parte dei chimici; molti composti, noti da lungo tempo, vengono ancora universalmente indicati con antichi nomi fuori da ogni razionale nomenclatura¹, e molte volte vecchie regole di nomenclatura imprecise e incomplete, per lo più legate alla funzione chimica della specie e non alla formula come tale, sono ancora in auge.

Si è, per quanto riguarda la nomenclatura, in un periodo di transizione e occorreranno ancora probabilmente parecchi anni prima che molti nomi e molte regole tradizionali scompaiano dalla letteratura chimica e probabilmente molti nomi d'uso non scompariranno mai. Nei nostri brevissimi cenni sulla nomenclatura moderna ci limiteremo a illustrare poche regole fondamentali, sufficienti per poter dare nomi razionali, univoci, ai composti, assai semplici, che incontreremo nello studio della chimica inorganica.

¹ Per esempio, acqua, ammoniaca, idrazina, borace, acido nitrico, minio.

20.1.1 Nomenclatura di composti costituiti da due atomi di specie diverse

Se delle due specie una è un metallo e l'altra un nonmetallo, il simbolo del metallo precede nella formula quello dell'altra specie; se ambedue le specie sono nonmetalli si fa precedere il simbolo dell'elemento che compare prima nella seguente serie:

Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, O, F

Tale serie, che non è necessario mandare a memoria, segue approssimativamente un ordine crescente di elettronegatività: la più palese inversione si ha per N, H, dovuta al fatto di voler conservare, ancora, le tradizionali formule dell'ammoniaca e dei suoi numerosi derivati (NH₃, NH₂CH₃, ecc., anziché H₃N, H₂NCH₃ ecc.).

Nello scrivere il nome del composto si lascia invariato il nome del primo elemento e si dà il suffisso *uro* al secondo, a meno che questo sia l'ossigeno: in tal caso si usano le parole *ossido* se l'ossigeno è a numero di ossidazione -2 e *perossido* se a numero di ossidazione -1. Nella lingua italiana è d'uso invertire tale ordine: per esempio NaCl, BaO = cloruro di sodio, ossido di bario (anziché sodio cloruro, bario ossido).

Nello scrivere il nome del composto va anche data l'indicazione del numero di atomi delle singole specie atomiche che compaiono nella formula: ciò viene fatto mediante prefissi: *mono* (che usualmente si omette), *di*, *tri*, *tetra* ecc., oppure indicando il numero di ossidazione dell'elemento mediante un numero romano fra parentesi. Tale indicazione si tralascia per gli elementi che hanno un solo numero di ossidazione. Nella **tabella 20.1** è data una serie di esempi.

20.1.2 Nomenclatura di ioni

Cationi

Se monoatomici vengono indicati scrivendo il nome dell'elemento seguito da un numero romano fra parentesi che ne indica la valenza: Cu^+ = ione rame (I), Fe^{2+} = ione ferro (II); Fe^{3+} = ione ferro (III).

Se poliatomici, se ne incontrano numerosi nella chimica dei composti di coordinazione, la nomenclatura diventa complessa; ci limitiamo ai pochi ca-

Tabella 20.1 • Esempi di nomenclatura di composti formati da due tipi di atomi di specie diverse.

Formula	Nomenclatura razionale	(in alternativa)	Nomenclatura tradizionale
FeCl_2	Cloruro di ferro (II)	; Dicloruro di ferro	Cloruro ferroso ^a
FeCl_3	Cloruro di ferro (III)	; Tricloruro di ferro	Cloruro ferrico ^a
CO	Ossido di carbonio (II)	; Ossido di carbonio	Ossido di carbonio
CO_2	Ossido di carbonio (IV)	; Diossido di carbonio	Anidride carbonica ^b
P_2O_3	Ossido di fosforo (III)	; Triossido di difosforo	Anidride fosforosa ^{a,b}
P_2O_5	Ossido di fosforo (V)	; Pentossido di difosforo	Anidride fosforica ^{a,b}
N_2O	Ossido di azoto (I)	; Ossido di diazoto	Protossido di azoto
NO	Ossido di azoto (II)	; Ossido di azoto	Ossido di azoto
N_2O_3	Ossido di azoto (III)	; Triossido di diazoto	Anidride nitrosa ^{a,b}
NO_2	Ossido di azoto (IV)	; Diossido di azoto	Ipoazotide
N_2O_5	Ossido di azoto (V)	; Pentossido di diazoto	Anidride nitrica ^{a,b}
HCl	Cloruro di idrogeno		Acido cloridrico ^c
HgCl_2	Cloruro di mercurio (II)	; Dicloruro di mercurio	Sublimato corrosivo
H_2S	Solfuro di idrogeno	; Solfuro di diidrogeno	Acido solfidrico ^c
H_2O	Ossido di idrogeno		Acqua
H_2O_2	Perossido di idrogeno		Acqua ossigenata
PH_3	Idruro di fosforo (III)	; Triidruo di fosforo	Fosfina
MoO_4	Ossido di molibdeno (VIII)	; Tetrossido di molibdeno	Tetrossido di molibdeno
OF_2	Fluoruro di ossigeno		Fluoruro di ossigeno

^a È ancora in uso la vecchia regola di nomenclatura che prevede, allorché un elemento abbia due stati di ossidazione, il suffisso *oso* per il minore e quello *ico* per il maggiore; per esempio: FeCl_2 , FeCl_3 = cloruro ferroso, cloruro ferrico; CuCl , CuCl_2 = cloruro rameoso, cloruro rameico; SnCl_2 , SnCl_4 = cloruro stannoso, cloruro stannico. Tali suffissi non danno però alcuna indicazione sul valore del numero di ossidazione: nel cloruro stannico lo Sn è +4, nel cloruro ferrico il Fe è +3 e nel cloruro rameico il Cu è +2. Inoltre, se un elemento presenta più di due stati di ossidazione, tale nomenclatura diventa del tutto carente: non avrebbe senso, infatti, parlare di fluoruro molibdoso e di fluoruro molibdico, perché il molibdeno forma 5 fluoruri: da MoF_2 a MoF_6 . È perciò indispensabile, in questi casi, usare la moderna nomenclatura.

^b In italiano i composti binari dell'ossigeno vengono ancora spesso indicati, secondo una vecchia nomenclatura, come *ossidi* se l'altra specie è un metallo (e in soluzione acquosa formano idrossidi: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$) e come *anidridi* se l'altra specie è un nonmetallo (e in soluzione acquosa formano acidi: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$).

^c Poiché HF, HCl, HBr, H_2S ecc. in soluzione acquosa si comportano da acidi, spesso è d'uso indicare tali specie anche se allo stato puro come acido fluoridrico, acido cloridrico, acido bromidrico, acido solfidrico, anziché fluoruro di idrogeno, cloruro di idrogeno ecc. Ciò non è corretto perché la moderna nomenclatura si limita a trasformare formule chimiche in nomi, escludendo esplicitamente ogni riferimento al comportamento chimico della specie. Le dizioni acido fluoridrico, acido cloridrico ecc. sono corrette se le specie HF, HCl, ecc. si trovano in soluzione acquosa.

tioni poliatomici che incontreremo più frequentemente. Questi sono quasi tutti acidi coniugati di basi deboli e prendono il suffisso *onio* dopo la radice del nome della base; così, per esempio, NH_4^+ è l'acido coniugato della base NH_3 e prende il nome di ammonio, H_3O^+ è l'acido coniugato della base H_2O e prende il nome di ione idrossonio, spesso abbreviato in ossonio ecc. La parola *acqua* è assai diversa nelle varie lingue, e per essa è stata adottata la radice del nome greco (*acqua* = $\upsilon\delta\omega\mu$), da cui *idrossonio*, *idrato* ecc. Ricordiamo che in soluzione acquosa lo ione H_3O^+ si idrata come tutti gli altri ioni e, idrato, prende il nome di *idronio*. Spesso idrossonio e idronio vengono impropriamente considerati sinonimi.

Anche se sostituiti, resta fermo, per tali cationi, il suffisso *onio*: per esempio, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ = ione tetrametilammonio.

Anioni

Se monoatomici vengono indicati dando il suffisso *uro* alla radice del nome dell'elemento, con eccezione dell'ossigeno, per il quale viene usata la parola *ossido*; per esempio, S^{2-} = ione solfuro; I^- = ione ioduro; O^{2-} = ione ossido.

Se poliatomici il nome viene indicato dando il suffisso *ato* alla radice del nome dell'atomo centrale, specificandone il numero di ossidazione e il tipo e numero degli atomi a esso legati; per esempio, PF_2O_2^- = ione difluorodiossifosfato (V). Per anioni ossigenati nei quali compaiono soltanto atomi O legati all'atomo centrale, si può dare il suffisso *ato* alla radice del nome dell'atomo centrale, indicando il numero di ossidazione di questo (per es. PO_4^{3-} = ione fosfato (V)), oppure, fermo restando il suffisso *ato*, indicare natura e numero degli atomi (il numero viene indicato mediante gli usuali prefissi; il prefisso *mono* di norma si omette); per esempio, PO_4^{3-} = ione tetraossi(mono)fosfato. Alcuni esempi sono riportati nella [tabella 20.2](#).

20.1.3 Nomenclatura di sali

I sali provengono dall'unione di uno o più cationi (mono o poliatomici) con uno o più anioni (mono o poliatomici): vengono indicati scrivendo prima il

Tabella 20.2 · Esempi di nomenclatura di anioni ossigenati.

Formula	Nomenclatura razionale di ioni (in alternativa)	Nomenclatura tradizionale
SO_4^{2-}	I. solfato (VI); I. tetraossisolfato	I. solfato ^a
SO_3^{2-}	I. solfato (IV); I. triossisolfato	I. solfito ^a
SFO_3^-	I. fluorotriossisolfato	
NO_3^-	I. nitrato (V); I. triossinitrato	I. nitrato ^a
NO_2^-	I. nitrato (III); I. diossinitrato	I. nitrito ^a
ClO^-	I. clorato (I); I. ossiclorato	I. ipocloroso ^b
ClO_2^-	I. clorato (III); I. diossiclorato	I. cloroso ^b
ClO_3^-	I. clorato (V); I. triossiclorato	I. clorico ^b
ClO_4^-	I. clorato (VII); I. tetraossiclorato	I. perclorico ^b
MnO_4^-	I. manganato (VII); I. tetraossimanganato (-1)	I. permanganico
MnO_4^{2-}	I. manganato (VI); I. tetraossimanganato (-2)	I. manganico

^a È ancora assai diffusa la vecchia regola di nomenclatura che attribuisce il suffisso *ito* all'anione in cui l'atomo centrale è a numero di ossidazione minore, e il suffisso *ato* all'anione in cui detto atomo è a numero di ossidazione maggiore (ciò con le manchevolezze indicate nella nota a della tab. 20.1).

^b Esistono quattro anioni ossigenati del cloro, in ciascuno dei quali l'atomo Cl ha numero di ossidazione diverso; i due prefissi *oso* e *ico* non erano ovviamente sufficienti per distinguerli, e furono così introdotti i prefissi *ipo* (numero di ossidazione più basso di *oso*) e *per* (numero di ossidazione più alto di *ico*).

Tabella 20.3 - Esempi di nomenclatura di sali.

Formula	Nomenclatura razionale	Nomenclatura tradizionale
NaTl(NO ₃) ₂	Bisnitrato (V) di sodio e tallio (I)	Nitrato di sodio e tallio
KAl(SO ₄) ₂	Bissolfato (VI) di potassio e alluminio ^b	Allume di potassio ^c
BaSO ₄	Solfato (VI) di bario	Solfato di bario ^a
BaSO ₃	Solfato (IV) di bario	Solfito di bario ^a
Ca ₅ F(PO ₄) ₃	Fluoruro trisolfato (V) di pentacalcio	Fluofosfato pentacalcico
MgClOH	Cloruro idrossido di magnesio	Cloruro basico di magnesio
BiClO	Cloruro ossido di bismuto (III)	Ossicloruro di bismuto ^d
LaFO	Fluoruro ossido di lantanio (III)	Ossifluoruro di lantanio ^d
NaHCO ₃	Idrogenocarbonato di sodio	Bicarbonato di sodio ^e
NH ₄ HCO ₃	Idrogenocarbonato di ammonio	Bicarbonato di ammonio ^e
NH ₄ H ₂ PO ₄	Diidrogenofosfato (V) di ammonio	Fosfato monoammonico ^f
KHF ₂	Idrogenofluoruro di potassio	Fluoridrato di potassio ^g
NH ₄ HS	Idrogenosolfuro di ammonio	Solfidrato di ammonio ^g

^a Vedi nota a di tabella 20.2

^b Nel caso di NaTl(NO₃)₂ è stata specificata la valenza del tallio (bisnitrato di sodio e tallio (I)), mentre in KAl(SO₄)₂ non si è fatto altrettanto per la valenza dell'Al: ciò perché Al ha sempre valenza 3, mentre Tl può avere valenza 1 e 3.

^c La vecchia denominazione *allume* non è più ammessa dalla nomenclatura IUPAC.

^d Questa denominazione è ancora ammessa.

^e L'uso di indicare con il prefisso *bi* i sali acidi non è più ammesso dalla IUPAC, ma è ancora molto diffuso in Italia.

^f La vecchia regola di indicare con i prefissi *mono*, *bi*, *tri*... il numero di atomi H sostituiti da un metallo in un acido poliprotico (per es. AlPO₄ = fosfato trialluminico, CaHPO₄ = fosfato dicalcico, NaH₂PO₄ = fosfato monosodico) non è più ammessa dalla IUPAC.

^g La denominazione *fluoridrato* per sali acidi del difluoruro di idrogeno (H₂F₂) non è contemplata nelle regole IUPAC; così come non è contemplata la denominazione *solfidrato* per gli idrogenosolfuri (NH₄HS = *idrogenosolfuro di ammonio* e non *solfidrato di ammonio*).

nome del catione (o dei cationi) e poi quello dell'anione (o degli anioni); per la nomenclatura degli ioni *vedi* [20.1.2]. Se il sale è costituito da più cationi e/o da più anioni si preferisce scrivere prima gli ioni a valenza minore; a parità di valenza si segue l'ordine alfabetico (**tab. 20.3**). Sia per gli anioni che per i cationi, si può premettere, dove la chiarezza lo richieda, un prefisso (bis, tris...) che ne indichi il numero: Na₆ClF(SO₄)₂ = cloruro fluoruro bissolfato di es sodio.

Se i sali sono *sali acidi* (o comunque contengono atomi H) al nome dell'anione si fa precedere il nome *idrogeno* con un ulteriore prefisso che indica il numero degli atomi H (se maggiore di 1): NaH₂PO₄ = diidrogenofosfato (V) di sodio (o, anche, diidrogenotetraossifosfato di sodio).

Se i sali sono *sali basici*, come quelli contenenti ioni O²⁻ e/o OH⁻ legati al catione, questi anioni vengono scritti subito dopo il catione del sale: Cu₂OCl₂ = ossicloruro di rame (II); in tabella 20.3 sono riportati esempi di nomenclatura di sali.

20.1.4 Nomenclatura di acidi

Nella nomenclatura IUPAC la parola *acido* è ammessa soltanto per specie chimiche in soluzione, che in tale stato manifestano proprietà acide. Come composti puri tali specie seguono la nomenclatura esposta nel paragrafo precedente: H₂SO₄ = solfato (VI) di idrogeno, HNO₂ = nitrato (III) di idrogeno (oppure: tetraossisolfato di diidrogeno, diossinitrato di idrogeno) ecc.

Tuttavia, la tradizione di indicare come *acidi* anche le specie pure è così radicata fra i chimici, che la IUPAC considera tali denominazioni (ancora) accettabili; accetta anche, ma soltanto per gli acidi *vecchi*, i suffissi, a suo tempo dati, *oso*, *ico* e i prefissi *ipo*, *per*.

Un'altra concessione alla tradizione è stata fatta anche per quanto concerne la scrittura delle formule degli acidi costituiti da più di due specie atomiche: le regole IUPAC prevedono che allorché una molecola o uno ione sono costituiti da tre o più specie atomiche, la sequenza dei simboli atomici nella formula sia quella con cui gli atomi sono realmente legati nella molecola o nello ione: di conseguenza, la formula dell'acido ipocloroso dovrebbe scriversi HOCl, quella dell'acido nitrico HONO₂, quella dell'acido fosforico (HO)₃PO, ecc. Invece, tradizionalmente per le formule dei 3 ossiacidi citati, si scrive HClO, HNO₃, H₃PO₄ (e analogamente per tutti gli acidi ossigenati).

Un'ultima considerazione riguarda l'uso, nella nomenclatura tradizionale degli acidi ossigenati, dei prefissi *orto*, *meta*, *piro*, per indicare acidi con stesso *atomo centrale* a stesso numero di ossidazione, differenti soltanto per perdita (o acquisto) di molecole H₂O.

Il prefisso *orto* (che usualmente si omette) caratterizza gli acidi nella cui molecola è presente il massimo numero possibile di gruppi -OH (per es.: H₃BO₃ = acido ortoborico = acido borico; H₃PO₄ = acido ortofosforico = acido fosforico).

Il prefisso *meta* sta a indicare l'acido ottenuto dall'acido *orto* per eliminazione di una molecola H₂O da una di acido (per es.: H₃BO₃ - H₂O = HBO₂: acido metaborico; H₃PO₄ - H₂O = HPO₃: acido metafosforico).

Il prefisso *piro* stava a indicare l'acido ottenuto eliminando una molecola H₂O da due molecole di acido *orto* (per es.: 2H₃BO₃ - H₂O = H₄B₂O₅: acido piroborico; 2H₃PO₄ - H₂O = H₄P₂O₇: acido pirofosforico). La nomenclatura IUPAC prescrive di sostituire il prefisso *piro* col prefisso *di* (H₄B₂O₅ = acido diborico, anziché piroborico; H₄P₂O₇ = acido difosforico, anziché pirofosforico).

Nella **tabella 20.4** sono riportati i nomi razionali e quelli tradizionali (ancora ammessi) di alcuni dei più comuni acidi ossigenati.

In alternativa alla *nomenclatura razionale* di tabella 20.4 può impiegarsi quella indicata in tabella 20.2 per gli anioni: per esempio H₂SO₄ = tetraossisolfato di diidrogeno.

20.1.5 Nomenclatura di perossiacidi

Allorché in un acido ossigenato esiste il legame (*perossido*) -O-O-, al nome dell'acido si fa precedere il prefisso *perossi*, preceduto eventualmente da un ulteriore prefisso che indichi il numero dei gruppi -O-O- presenti nella molecola (**box 20.1**).

Per esempio:

H ₂ SO ₅	= acido perossisolforico
H ₃ PO ₅	= acido perossifosforico (box 20.1)
H ₂ S ₂ O ₈	= acido perossidisolforico
H ₄ P ₂ O ₈	= acido perossidifosforico (box 20.1).

20.1.6 Nomenclatura di tioacidi

Sono acidi derivati dai corrispondenti acidi ossigenati per sostituzione di uno o più atomi O con atomi S. Per esempio (box 20.1):

H ₂ S ₂ O ₃	= acido tiosolforico
H ₃ AsS ₂ O ₂	= acido ditioarsenico
H ₂ CS ₃	= acido tritio carbonico.

20.2 Reazioni chimiche: considerazioni generali

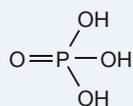
Poiché lo studio della sistematica inorganica in pratica significa studio di reazioni, ci soffermiamo, in questo capitolo propedeutico, sul significato, sulla clas-

Tabella 20.4 • Esempi di nomenclatura di acidi.

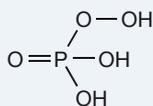
Formula	Nomenclatura razionale	Nomenclatura tradizionale
H ₂ CO ₃	Carbonato (IV) di diidrogeno	Acido carbonico
HCN	Cianuro di idrogeno	Acido cianidrico
HNO ₃	Nitrato (V) di idrogeno	Acido nitrico ^a
HNO ₂	Nitrato (III) di idrogeno	Acido nitroso ^a
H ₃ PO ₄	Fosfato (V) di triidrogeno	Acido fosforico ^a
H ₃ AsO ₄	Arseniato (V) di triidrogeno	Acido arsenico ^a
H ₃ AsO ₃	Arseniato (III) di triidrogeno	Acido arsenioso ^a
H ₂ SO ₄	Solfato (VI) di diidrogeno	Acido solforico ^a
H ₂ SO ₃	Solfato (IV) di diidrogeno	Acido solforoso ^a
H ₂ CrO ₄	Cromato (VI) di diidrogeno	Acido cromico ^a
H ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato (VI) di diidrogeno	Acido dicromico
HClO	Clorato (I) di idrogeno	Acido ipocloroso ^{a,b}
HClO ₂	Clorato (III) di idrogeno	Acido cloroso ^{a,b}
HClO ₃	Clorato (V) di idrogeno	Acido clorico ^{a,b}
HClO ₄	Clorato (VII) di idrogeno	Acido perclorico ^{a,b}
H ₂ MnO ₃	Manganato (IV) di diidrogeno	Acido manganoso ^a
H ₂ MnO ₄	Manganato (VI) di diidrogeno	Acido manganico ^a
HMnO ₄	Manganato (VII) di idrogeno	Acido permanganico ^{a,b}
H ₅ IO ₆	Iodato (VII) di pentaidrogeno	Acido ortoperiodico
HIO ₄	Iodato (VII) di idrogeno	Acido periodico

^a Vedi nota a di tabella 20.1.^b Vedi nota b di tabella 20.2.

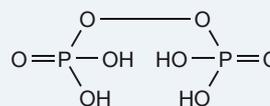
BOX 20.1 • FORMULE DI STRUTTURA: PEROSSIAACIDI E TIOACIDI



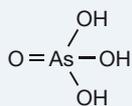
Acido fosforico



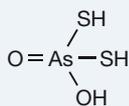
Acido perossifosforico



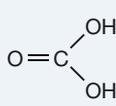
Acido perossidifosforico



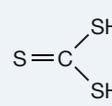
Acido arsenico



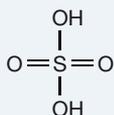
Acido ditioarsenico



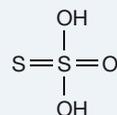
Acido carbonico



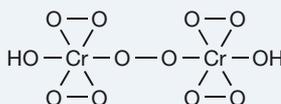
Acido tritioarbonico



Acido solforico



Acido tiosolforico



Acido pentaperossidicromico

CHIMICA NUCLEARE E RADIOCHIMICA

Il testo integrale del Capitolo 19 è disponibile sul minisito del volume.

19.1 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo

I nuclei atomici sono costituiti da particelle di massa pressoché unitaria (*unità di massa atomica* [19.2]), alcune elettricamente neutre (neutroni) altre con carica elettrica positiva unitaria (*protoni*), in numeri caratteristici per ogni nuclide. Neutroni e protoni vengono indicati col nome di *nucleoni*, e sono tenuti uniti a costituire il nucleo, da particelle di scambio (*mesoni*) da essi stessi generate [19.2]. Le energie di legame fra nucleoni sono elevatissime ($7 \div 8$ MeV per nucleone; fig. 19.2), e vengono calcolate a partire dal *difetto di massa*.

Esistono specie chimiche naturali [19.1] e artificiali [19.8] i cui nuclei sono instabili; *disintegrando* con processi di *decadimento* più o meno complessi [19.5] e in tempi più o meno lunghi (tab. 19.1), essi emettono radiazioni (γ) e/o particelle (α , β) [19.1].

Sono state realizzate reazioni nucleari di *fissione* [19.9] e di *fusione* [19.10]; le prime, che è possibile controllare nei *reattori nucleari*, hanno dato la possibilità di disporre di grandi quantità di energia; le seconde, che si presentano più vantaggiose e più *pulite*, sono ancora in fase di ricerca.

La gran parte degli elementi presenti in natura non sono costituiti da atomi identici, ma da miscele (di composizione pressoché costante) di *isotopi* [19.3]; esistono nuclidi radioattivi e non radioattivi, naturali e artificiali [19.8].

CAPITOLI DISPONIBILI ONLINE

Capitolo 21 Idrogeno

Capitolo 22 Gruppo zero o diciottesimo gruppo

Capitolo 23 Primo gruppo

Capitolo 24 Secondo gruppo

Capitolo 25 Tredicesimo gruppo

Capitolo 26 Quattordicesimo gruppo

Capitolo 27 Quindicesimo gruppo

Capitolo 28 Sedicesimo gruppo

Capitolo 29 Diciassettesimo gruppo

Capitolo 30 Gli elementi di transizione

Capitolo 31 Cenni di chimica organica