

Indice generale

Prefazione	IX	2C.3	Variazioni di energia interna	53
Come usare questo libro	X	2C.4	L'interpretazione molecolare dell'energia interna	55
			RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	56
Energia, temperatura e chimica	1	2.D	L'entalpia	57
		2D.1	Definizione di entalpia	58
		2D.2	Variazioni di entalpia	58
		2D.3	Dipendenza dell'entalpia dalla temperatura	59
			RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	61
FOCUS 1		2.E	Trasformazioni fisiche	62
Le proprietà dei gas	3	2E.1	L'entalpia di transizione di fase	62
		2E.2	Ionizzazione e cattura elettronica	66
			RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	68
1.A Il gas perfetto	4	2.F	Trasformazioni chimiche	69
1A.1	L'equazione di stato del gas perfetto	2F.1	Dissociazione di legame	69
1A.2	Applicazione della legge del gas perfetto	2F.2	Entalpie di combustione	71
1A.3	Miscele di gas: le pressioni parziali	2F.3	Combinazione delle entalpie di reazione	73
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	2F.4	Entalpia di formazione standard	74
		2F.5	La variazione dell'entalpia di reazione con la temperatura	76
			RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	78
1.B La teoria cinetica dei gas	13		Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	79
1B.1	La pressione di un gas secondo la teoria cinetica			
1B.2	La velocità rms delle molecole nel gas			
1B.3	La distribuzione delle velocità di Maxwell			
1B.4	Diffusione ed effusione			
1B.5	Urti molecolari			
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE			
1.C I gas reali	23			
1C.1	Interazioni molecolari			
1C.2	La temperatura critica			
1C.3	Il fattore di compressione			
1C.4	L'equazione di stato viriale			
1C.5	L'equazione di stato di van der Waals			
1C.6	La liquefazione dei gas			
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE			
Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	33			
FOCUS 2				
Il primo principio della termodinamica	37			
2.A Il lavoro	39	3.A	L'entropia	86
2A.1	Sistemi e ambiente	3A.1	La direzione di una trasformazione spontanea	86
2A.2	Lavoro di espansione	3A.2	L'entropia e il secondo principio	87
2A.3	Espansione reversibile	3A.3	Macchine termiche, frigoriferi e pompe di calore	88
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	90
2.B Il calore	47	3.B	Variazioni di entropia	91
2B.1	Convenzioni	3B.1	La variazione di entropia associata a una variazione di volume	91
2B.2	Capacità termica	3B.2	La variazione di entropia associata a una variazione di temperatura	92
2B.3	Calorimetria	3B.3	La variazione di entropia associata a una transizione di fase	94
2B.4	Flusso di calore durante l'espansione	3B.4	Variazioni di entropia nell'ambiente	96
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	97
2.C L'energia interna	52	3.C	L'entropia assoluta	98
2C.1	Energia interna	3C.1	Il terzo principio della termodinamica	98
2C.2	L'energia interna come funzione di stato	3C.2	Interpretazione microscopica dell'entropia	100
		3C.3	L'entropia residua	102
			RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	103

3.D L'energia di Gibbs	104	FOCUS 5	
3D.1 L'entropia di reazione standard	104	Trasformazioni chimiche	171
3D.2 La spontaneità delle reazioni chimiche	105		
3D.3 Concentriamoci sul sistema	105	5.A La termodinamica delle reazioni	173
3D.4 Proprietà dell'energia di Gibbs	106	5A.1 L'energia di Gibbs di reazione	173
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	108	5A.2 La variazione di $\Delta_r G$ con la composizione	175
Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	109	5A.3 Reazioni all'equilibrio	176
		5A.4 L'energia di Gibbs di reazione standard	179
		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	180
FOCUS 4		5.B La costante di equilibrio	181
Trasformazioni fisiche	113	5B.1 La composizione all'equilibrio	181
		5B.2 La costante di equilibrio in termini di concentrazione	183
4.A La termodinamica di transizione	115	5B.3 L'interpretazione microscopica delle costanti di equilibrio	184
4A.1 La condizione di stabilità	115	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	185
4A.2 La variazione dell'energia di Gibbs con la pressione	116	5.C Effetto delle condizioni	186
4A.3 La variazione dell'energia di Gibbs con la temperatura	118	5C.1 L'effetto della temperatura	186
4A.4 L'equazione di Gibbs-Helmholtz	120	5C.2 L'effetto della compressione	188
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	121	5C.3 La presenza di un catalizzatore	190
		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	190
4.B Diagrammi di fase delle sostanze pure	122	5.D Equilibri di trasferimento protonico	191
4B.1 Confini di fase	122	5D.1 La teoria di Brønsted-Lowry	191
4B.2 La posizione dei confini di fase	124	5D.2 Protonazione e deprotonazione	192
4B.3 Punti caratteristici	128	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	197
4B.4 La regola delle fasi	129	5.E Acidi poliprotici	198
4B.5 Diagrammi di fase di sostanze comuni	131	5E.1 Protonazioni successive	198
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	133	5E.2 Speciazione	198
		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	201
4.C Quantità molari parziali	134	5.F Equilibri acido-base dei sali in acqua	202
4C.1 Il volume molare parziale	134	5F.1 Il pH delle soluzioni saline	202
4C.2 Il potenziale chimico	135	5F.2 Titolazioni acido-base	204
4C.3 Miscelamento spontaneo	137	5F.3 Azione tampone	207
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	139	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	208
		5.G Equilibri di solubilità	209
4.D Le soluzioni	140	5G.1 La costante di solubilità	209
4D.1 Soluzioni ideali	140	5G.2 L'effetto dello ione comune	210
4D.2 Il potenziale chimico del solvente	142	5G.3 L'effetto dell'aggiunta di sali sulla solubilità	211
4D.3 Soluzioni diluite ideali	143	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	212
4D.4 Il potenziale chimico del soluto	145	5.H Ioni in soluzione	213
4D.5 Soluzioni reali: le attività	147	5H.1 I coefficienti di attività medi	214
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	148	5H.2 La teoria di Debye-Hückel	215
		5H.3 La migrazione degli ioni	216
4.E Le proprietà colligative	149	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	219
4E.1 Variazione del punto di ebollizione e di congelamento	149	5.I Le celle elettrochimiche	220
4E.2 L'osmosi	152	5I.1 Semireazioni ed elettrodi	221
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	155	5I.2 Reazioni agli elettrodi	223
		5I.3 Tipologie di celle	225
4.F I diagrammi di fase delle miscele	156	5I.4 La reazione di cella	226
4F.1 Miscela di liquidi volatili	156	5I.5 Il potenziale di cella	226
4F.2 Diagrammi di fase liquido-liquido	158	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	228
4F.3 Diagrammi di fase liquido-solido	160		
4F.4 Raffinazione a zone	162		
4F.5 La legge di distribuzione di Nernst	163		
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	164		
Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	165		

5.J I potenziali standard	229	6.G Le reazioni in soluzione	283
5J.1 Il contributo individuale degli elettrodi	229	6G.1 Il controllo dall'attivazione e il controllo dalla diffusione	283
5J.2 Costanti di equilibrio dai potenziali standard	230	6G.2 La diffusione	284
5J.3 La variazione del potenziale con il pH	231	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	288
5J.4 La serie elettrochimica	232	6.H La catalisi omogenea	289
5J.5 Combinazione dei potenziali standard	233	6H.1 Il meccanismo di Michaelis-Menten per la catalisi enzimatica	289
5J.6 Dati termodinamici dai potenziali standard	233	6H.2 L'analisi delle velocità di reazioni catalizzate da enzimi	291
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	234	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	293
Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	235	6.I La catalisi eterogenea	294
FOCUS 6		6I.1 Fisisorbimento e chemisorbimento	295
Cinetica chimica	243	6I.2 Isoterme di adsorbimento	296
6.A La cinetica chimica empirica	245	6I.3 Meccanismo delle reazioni catalizzate dalle superfici	299
6A.1 La definizione di velocità	245	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	300
6A.2 Tecniche sperimentali	246	Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	301
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	249	FOCUS 7	
6.B Le leggi cinetiche	250	La teoria quantistica	309
6B.1 La costante cinetica	250	7.A La nascita della teoria quantistica	310
6B.2 L'ordine di reazione	252	7A.1 Le prove della quantizzazione dell'energia	311
6B.3 La determinazione delle leggi cinetiche	253	7A.2 Le prove della natura particellare delle radiazioni	313
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	255	7A.3 Le prove della natura ondulatoria delle particelle	314
6.C Le leggi cinetiche integrate	256	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	316
6C.1 Reazioni di ordine zero	256	7.B La dinamica dei sistemi microscopici	317
6C.2 Reazioni del primo ordine	256	7B.1 L'equazione di Schrödinger	317
6C.3 Reazioni del secondo ordine del tipo $A \rightarrow$ prodotti	258	7B.2 L'interpretazione di Born	320
6C.4 Reazioni del secondo ordine del tipo $A + B \rightarrow$ prodotti	259	7B.3 Il principio di indeterminazione	322
6C.5 Tempi di dimezzamento	261	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	324
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	262	7.C La traslazione	325
6.D La dipendenza delle velocità di reazione dalla temperatura	263	7C.1 Il moto in una dimensione	325
6D.1 I parametri di Arrhenius	263	7C.2 L'effetto tunnel	329
6D.2 La teoria degli urti nelle reazioni in fase gassosa	266	7C.3 Il moto in due dimensioni	330
6D.3 La teoria dello stato di transizione	268	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	333
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	270	7.D La rotazione	334
6.E L'avvicinamento all'equilibrio	271	7D.1 La rotazione in due dimensioni	335
6E.1 Equilibri e velocità	271	7D.2 La rotazione in tre dimensioni	337
6E.2 Il rilassamento	273	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	340
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	274	7.E La vibrazione	341
6.F I meccanismi di reazione	275	7E.1 L'oscillatore armonico	341
6F.1 Le reazioni elementari	275	7E.2 Il trattamento quantomeccanico	342
6F.2 La formulazione delle leggi cinetiche	276	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	344
6F.3 Reazioni consecutive	277	Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti	345
6F.4 Il pre-equilibrio	278		
6F.5 L'approssimazione dello stato stazionario	278		
6F.6 Lo stadio cineticamente determinante	280		
6F.7 Il controllo cinetico	280		
6F.8 Reazioni unimolecolari	281		
RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	282		

FOCUS 8

La struttura atomica 349**8.A Gli atomi idrogenoidi 350**

8A.1	Le energie permesse degli atomi idrogenoidi	350
8A.2	Gli orbitali atomici	353
8A.3	Gli orbitali s	356
8A.4	Gli orbitali p e d	359
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	361

8.B Gli atomi multielettronici 362

8B.1	L'approssimazione orbitale	362
8B.2	Lo spin elettronico	363
8B.3	Il principio di Pauli	364
8B.4	Penetrazione e schermo	364
8B.5	Il principio di costruzione	366
8B.6	L'occupazione degli orbitali d	367
8B.7	Le configurazioni di cationi e anioni	367
8B.8	Gli orbitali del campo autoconsistente	368
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	368

8.C Andamenti periodici delle proprietà atomiche 369

8C.1	Raggio atomico e ionico	369
8C.2	Energia di ionizzazione e affinità elettronica	371
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	373

8.D La spettroscopia atomica 374

8D.1	Gli spettri degli atomi idrogenoidi	374
8D.2	Le energie degli atomi multielettronici	375
8D.3	L'accoppiamento spin-orbita	377
8D.4	Le regole di selezione per gli atomi multielettronici	379
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	379

Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti 380

FOCUS 9

Il legame chimico 383**9.A La teoria del legame di valenza 385**

9A.1	Le molecole biatomiche	386
9A.2	Le molecole poliatomiche	388
9A.3	Promozione e ibridazione	389
9A.4	La risonanza	392
9A.5	Il linguaggio della teoria del legame di valenza	393
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	394

9.B La teoria dell'orbitale molecolare: le molecole biatomiche omonucleari 395

9B.1	La costruzione degli orbitali molecolari	395
9B.2	Orbitali di legame e antilegame	397
9B.3	La simmetria rispetto all'inversione	398
9B.4	Il legame chimico nella teoria dell'orbitale molecolare	398
9B.5	Molecole biatomiche omonucleari multielettroniche	400
9B.6	Le configurazioni delle molecole biatomiche omonucleari del Periodo 2	402

9B.7	I criteri per costruire gli orbitali molecolari	403
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	404

9.C La teoria dell'orbitale molecolare: le molecole biatomiche eteronucleari 405

9C.1	I legami polari	405
9C.2	La formulazione degli orbitali molecolari	406
9C.3	I diagrammi degli orbitali molecolari	408
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	409

9.D La teoria dell'orbitale molecolare: le molecole poliatomiche 410

9D.1	Gli orbitali molecolari di H ₂ O	410
9D.2	Il metodo di Hückel	411
9D.3	Gli orbitali molecolari del benzene	414
9D.4	La chimica computazionale	415
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	417

Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti 418

FOCUS 10

Le interazioni molecolari 421**10.A Le proprietà elettriche delle molecole 422**

10A.1	I momenti di dipolo elettrico	422
10A.2	I momenti di dipolo delle molecole poliatomiche	423
10A.3	Polarizzabilità	425
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	426

10.B Le interazioni tra le molecole 427

10B.1	Le interazioni tra cariche parziali	427
10B.2	Le interazioni carica-dipolo	428
10B.3	Le interazioni dipolo-dipolo	429
10B.4	Le interazioni dipolo-dipolo indotto	431
10B.5	Le interazioni di dispersione	431
10B.6	Il legame a idrogeno	432
10B.7	L'effetto idrofobico	434
10B.8	Modelli per l'interazione totale	434
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	436

Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti 437

FOCUS 11

La spettroscopia molecolare 441**11.A Le caratteristiche generali della spettroscopia molecolare 443**

11A.1	Gli spettrometri	444
11A.2	Assorbimento ed emissione	445
11A.3	Diffusione Raman	449
11A.4	Larghezza delle righe	449
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	451

11.B La spettroscopia rotazionale 452

11B.1	I livelli energetici rotazionali delle molecole	452
11B.2	Stati rotazionali permessi e vietati	456

11B.3	Le popolazioni all'equilibrio termico	457	12C.3	L'entropia	503
11B.4	La spettroscopia a microonde	458	12C.4	L'energia di Gibbs	504
11B.5	Spettri Raman rotazionali	460	12C.5	La costante di equilibrio	506
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	461		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	508
11.C	La spettroscopia vibrazionale	462	Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti		509
11C.1	Le vibrazioni delle molecole	462	FOCUS 13		
11C.2	Le transizioni vibrazionali	463	La risonanza magnetica		
11C.3	L'anarmonicità	465	513		
11C.4	Spettri Raman vibrazionali di molecole biatomiche	465	13.A La risonanza magnetica nucleare		
11C.5	Le vibrazioni di molecole poliatomiche	466	514		
11C.6	Spettri vibro-rotazionali	468	13A.1	I nuclei nei campi magnetici	514
11C.7	Spettri Raman vibrazionali di molecole poliatomiche	469	13A.2	La condizione di risonanza	516
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	469	13A.3	La tecnica	517
				RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	518
11.D	La spettroscopia elettronica	470	13.B Le informazioni presenti negli spettri NMR		519
11D.1	Gli spettri del visibile e dell'ultravioletto	470	13B.1	Il <i>chemical shift</i>	519
11D.2	Tipi specifici di transizioni	472	13B.2	La struttura fine	521
11D.3	Analisi di miscele tramite spettroscopia elettronica	473	13B.3	L'origine della suddivisione spin-spin	524
11D.4	La spettroscopia fotoelettronica	474	13B.4	Il rilassamento di spin	525
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	475	13B.5	Conversione conformazionale e scambio chimico	526
				RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	527
11.E	Il decadimento degli stati eccitati	476	13.C La risonanza paramagnetica elettronica		528
11E.1	Fluorescenza e fosforescenza	477	13C.1	Gli elettroni nei campi magnetici	528
11E.2	Meccanismo di decadimento degli stati eccitati	479	13C.2	La tecnica	529
11E.3	Il <i>quenching</i>	480	13C.3	Il fattore <i>g</i>	530
11E.4	Trasferimento di energia per risonanza	482	13C.4	La struttura iperfine	530
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	483		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	532
Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti		484	Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti		533
FOCUS 12			FOCUS 14		
La termodinamica statistica		489	Macromolecole e aggregati		
			537		
12.A	La distribuzione di Boltzmann	490	14.A Le macromolecole biologiche e sintetiche		
12A.1	La popolazione degli stati	490	538		
12A.2	La forma generale della distribuzione di Boltzmann	491	14A.1	La massa molare media	538
12A.3	Le origini della distribuzione di Boltzmann	492	14A.2	I modelli di struttura	539
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	493	14A.3	Il <i>random coil</i>	540
12.B	La funzione di partizione	494	14A.4	I polipeptidi e i polinucleotidi	542
12B.1	L'interpretazione della funzione di partizione	494	14A.5	La previsione della struttura	543
12B.2	La funzione di partizione molecolare	496	14A.6	Le proprietà meccaniche dei polimeri	545
12B.3	La funzione di partizione traslazionale	496	14A.7	Le proprietà termiche dei polimeri	546
12B.4	La funzione di partizione rotazionale	498		RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	548
12B.5	La funzione di partizione vibrazionale	498	14.B Le mesofasi e i sistemi dispersi		
12B.6	La funzione di partizione elettronica	500	549		
12B.7	Il significato della funzione di partizione molecolare	500	14B.1	I cristalli liquidi	549
	RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	500	14B.2	La classificazione dei sistemi dispersi	550
12.C	L'origine delle proprietà termodinamiche	501	14B.3	Superficie, struttura e stabilità	551
12C.1	L'energia interna	501	14B.4	Il doppio strato elettrico	553
12C.2	Le capacità termiche	502	14B.5	Superfici dei liquidi e tensioattivi	555
				RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE	557
Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti		508	Esercizi, argomenti di discussione, problemi e progetti		558

FOCUS 15

I solidi**561****15.A La struttura cristallina****562**

15A.1 L'identificazione dei piani reticolari 563

15A.2 La determinazione delle strutture 565

15A.3 La legge di Bragg 566

15A.4 Le tecniche sperimentali 567

RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE 569

15.B Il legame nei solidi**570**

15B.1 I solidi metallici 570

15B.2 I solidi ionici 573

15B.3 La struttura elettronica dei solidi
metallici e ionici 57415B.4 L'energetica del legame
nei solidi ionici 576

15B.5 I solidi molecolari 579

15B.6 I reticoli covalenti 580

RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE 581

15.C Le proprietà dei solidi**582**

15C.1 Le proprietà elettriche 582

15C.2 La superconduttività 584

15C.3 Le proprietà ottiche 585

15C.4 I laser a stato solido 585

15C.5 Le proprietà magnetiche 586

RIEPILOGO DEI CONCETTI CHIAVE 588

Esercizi, argomenti di discussione,
problemi e progetti**589****Sezione dati****592****Parte 1 Integrali comuni****592****Parte 2 Le unità di misura****593****Parte 3 Dati****594****Parte 4 Costanti fondamentali****604****Parte 5 Tavola periodica****605**

Indice analitico

606