

Silvestroni

Fondamenti

di chimica

undicesima edizione

a cura di

Mauro Pasquali

Alessandro Latini

СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ

ПОСМОТРИТЕ НА НИХЪ АТОМНОМЪ ВЪСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВОМЪ

			Tl = 50	Zr = 90	? = 180.			
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182			
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.			
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.			
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198			
			Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.			
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200			
			Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
			B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?	
			C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
			N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 200?	
			O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
			F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127		
			Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204?
					Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
					? = 45	Ce = 92		
					?Er = 56	La = 94		
					?Yt = 60	Di = 95		
					?In = 75,6	Th = 118?		

cea

casa editrice ambrosiana

Д. Менделѣевъ

Paolo Silvestroni

Fondamenti di chimica

undicesima edizione

a cura di

Mauro Pasquali

Alessandro Latini

Se vuoi accedere alle risorse online riservate

1. Vai su **my.zanichelli.it**
2. Clicca su *Registrati*.
3. Scegli *Studente*.
4. Segui i passaggi richiesti per la registrazione.
5. Riceverai un'email: clicca sul link per completare la registrazione.
6. Cerca la tua chiave di attivazione stampata in verticale sul bollino argentato in questa pagina.
7. Inseriscila nella tua area personale su **my.zanichelli.it**

Se sei già registrato, per accedere ai contenuti riservati di altri volumi ti serve solo la relativa chiave di attivazione.

Paolo Silvestroni

Fondamenti di chimica

undicesima edizione

a cura di

Mauro Pasquali

Alessandro Latini

cea

casa editrice ambrosiana

PREFAZIONE

Dopo un lungo periodo in cui “Fondamenti di Chimica” del Prof. Paolo Silvestroni non ha subito il periodico aggiornamento per una nuova edizione, viene finalmente rilasciata l’XI edizione. Questo è un libro che, senza tema di smentita, ha ridisegnato il modo di proporre, di studiare e comprendere la Chimica Generale e Inorganica.

L’Editore, con lungimiranza, ha ritenuto che l’opera dovesse continuare a ricoprire un ruolo di rilievo nel panorama dell’offerta libraria italiana e ha affidato a un comitato scientifico il compito di curarne l’aggiornamento, nel rispetto del suo impianto originario.

Le numerosissime *Note*, che caratterizzavano il libro del Prof. Silvestroni, sono state inglobate nel flusso di testo rendendone più scorrevole la lettura; sono stati creati dei *Box* specifici che raccolgono le note in cui venivano trattati in maniera approfondita e dettagliata alcuni argomenti. Solo alcuni capitoli sono stati riorganizzati in maniera sostanziale, seguendo le moderne logiche di approccio e di studio.

Come curatori abbiamo voluto in questa maniera rispettare la volontà dell’autore, non privando il libro delle tantissime informazioni riportate nelle *Note*, che lo hanno sempre contraddistinto. Il nostro obiettivo è stato quello di non frammentare la lettura e lo studio con la lettura delle *Note*, ma riportare nel testo tutte le informazioni contenute nelle edizioni precedenti, con l’obiettivo di rendere la trattazione più scorrevole e completa al tempo stesso.

In questa nuova edizione, che si presenta in una veste grafica totalmente rinnovata e più vicina all’attuale sensibilità, è stata condotta un’approfondita opera di aggiornamento, che si è esplicata principalmente nella revisione di tutti i dati numerici presenti, aggiornandone i valori, e nell’inserimento delle novità scientifiche e tecnologiche di rilievo intercorse dalla pubblicazione dell’ultima edizione, consentendo a questo libro di continuare a ricoprire, come ha fatto sin dalla sua prima edizione, una solida posizione nelle bibliografie del settore.

Nella parte riguardante la chimica inorganica abbiamo voluto mantenere l’abbondanza di informazioni riguardo le reazioni di preparazione, sia di laboratorio sia industriali, di vari elementi e composti, la loro reattività e la loro importanza a livello applicativo e commerciale. Molti di questi argomenti oggi non sono più trattati in un corso di Chimica Generale e Inorganica del I anno, ma saranno comunque utili ai futuri ingegneri perché rendono questo libro un prezioso riferimento da consultare ogni qualvolta sia necessario approfondire la conoscenza di un composto o per reperire informazioni brevi ma accurate su un argomento qualsiasi della chimica.

Dedichiamo questo nostro lungo e complesso lavoro ai tanti studenti che se ne vorranno avvalere per lo studio della Chimica e alla memoria del Prof. Paolo Silvestroni, con la speranza di essere stati all’altezza del difficile compito. Molti tra noi docenti e molti professionisti che hanno avuto modo di studiare su questo testo, seguendo le indicazioni di apprendimento in esso riportate, hanno potuto migliorare “la capacità di analisi-sintesi che costituisce un reale, irreversibile miglioramento intellettuale” (Paolo Silvestroni).

Mauro Pasquali e Alessandro Latini

GUIDA ALLA LETTURA

Prima di iniziare la lettura dei capitoli, si invita il lettore a consultare l'Appendice, posta in fondo al libro (pag. 935), 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]

valore. Nelle reazioni chimiche vera e propria di reazione 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

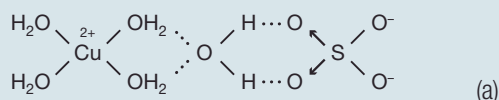
È stato detto che dal valore del numero quantico l dipende la forma dell'orbitale ψ nello spazio. Però quello che interessa di più conoscere per scopi chimici non è la forma dell'orbitale ψ ma la forma della funzione ψ^2 [1.8] che dà la probabilità di trovare l'elettrone in un punto dello spazio: questa 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:

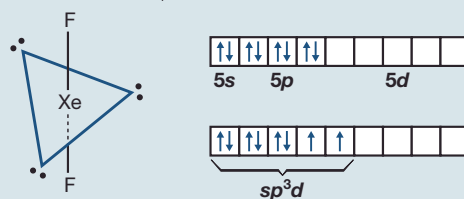


uguali (quindi di stessa energia), sono quelle meno fortemente legate e sono perciò le prime a passare allo stato di vapore (44,4 torr a 50 °C); seguono poi (31,41 torr) le altre due molecole H_2O , coordinate allo ione Cu^{2+} e legate anche, con legame idrogeno, all'atomo O della quinta molecola H_2O , anch'esse fra 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

BOX 22.2 • IBRIDAZIONE E GEOMETRIA MOLECOLARE

Le strutture molecolari di questi fluoruri vengono spiegate con la possibilità degli elettroni esterni dell'atomo Xe ($5s^2 5p^6$) di espandersi sugli orbitali $5d$ e di ibridizzarsi. Nello XeF_2 , per esempio, dopo promozione di un elettrone $5p$ a $5d$, si ha ibridizzazione sp^3d (bipiramide trigonale; vedi figura), con l'atomo Xe al centro, i 3 *lone pairs* nelle 3 posizioni equatoriali, e i due atomi F nelle due posizioni polari: la molecola XeF_2 è lineare (F–Xe–F). Nello XeF_4 l'ibridizzazione è ottaedrica (sp^3d^2) con l'atomo Xe al centro, i 4 atomi F ai vertici del quadrato, sul piano

equatoriale, e i 2 *lone pairs* (a 180° fra loro) nelle due posizioni polari: la molecola XeF_4 è perciò piana.



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

INDICE GENERALE

PARTE I CHIMICA 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
2.6	Formule di struttura e geometria molecolare	98
2.7	Strutture molecolari	105
2.8	Il legame a elettroni delocalizzati	118
	BOX 2.7 • LA RISONANZA NELLA MOLECOLA DEL CO	119
2.9	Solidi covalenti	121
2.10	I legami deboli	123
	BOX 2.8 • DIPENDENZA DELLE INTERAZIONI DEBOLI TRA MOLECOLE DALLA DISTANZA	126
2.11	I solidi molecolari	127
2.12	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	127

Capitolo 3

NUMERO DI OSSIDAZIONE, OSSIDORIDUZIONE, CARICA FORMALE

3.1	Introduzione al bilanciamento delle reazioni chimiche	131
3.2	Numero di ossidazione	132
3.3	Ossidazione, riduzione, ossidoriduzione	136
3.4	Reazioni di ossidoriduzione (reazioni redox)	137
3.5	Carica formale	142
	BOX 3.1 • IL METODO DI BILANCIAMENTO IONICO-ELETTRONICO O DELLE SEMIREAZIONI	143
3.6	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	145

Capitolo 4**LO STATO GASSOSO**

4.1	Il gas ideale	147
4.2	Pressione	148
4.3	Volume	148
4.4	Temperatura	148
	BOX 4.1 · TERMOMETRI DI PRECISIONE	149
4.5	Peso atomico, peso molecolare (peso formula)	150
	BOX 4.2 · PESO ATOMICO, PESO MOLECOLARE	151
4.6	Grammoatomo, grammomolecola, grammoformula, mole	152
4.7	L'equazione di stato dei gas ideali ricavata mediante osservazioni sperimentali	152
4.8	Leggi di Boyle, di Charles, di Gay Lussac	153
4.9	Legge di Avogadro	156
4.10	Numero di Avogadro	156
	BOX 4.3 · DIMOSTRAZIONE DEL PRINCIPIO DI AVOGADRO	157
4.11	Pressioni parziali: legge di Dalton	157
4.12	Teoria cinetica dei gas: legge di Maxwell-Boltzmann	159
	BOX 4.4 · MISURA DELLE VELOCITÀ DELLE PARTICELLE DI UN GAS; VELOCITÀ MEDIA E QUADRATICA MEDIA	160
4.13	Relazione tra energia cinetica e temperatura	162
4.14	Equazione di stato del gas ideale ricavata mediante la teoria cinetica	163
4.15	Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base all'equazione di stato dei gas	166
4.16	Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base alla legge di Avogadro	166
4.17	Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base alla proporzionalità fra energia cinetica molecolare e temperatura	167
4.18	Gas reali	168
4.19	Equazione di van der Waals per i gas reali	169
4.20	Stato critico dei gas reali	172
	BOX 4.5 · FLUIDI SUPERCRITICI	174
4.21	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	175

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 PREESPOSIZIONALE: 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
6.11 Catalisi enzimatica	266
6.12 Catalisi omogenea	267
6.13 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	269

Capitolo 7

GLI STATI CONDENSATI

7.1 Stato solido: generalità	271
7.2 I cristalli	272
BOX 7.1 · ALLOTROPIA E POLIMORFISMO	274
7.3 Solidi covalenti	274
7.4 Solidi ionici	275
7.5 Solidi molecolari	275
7.6 Solidi metallici	276
7.7 Stato liquido	277
BOX 7.2 · I CRISTALLI LIQUIDI	278
7.8 Energia superficiale (o tensione superficiale)	278
7.9 Viscosità	282
7.10 Pressione di vapore (o tensione di vapore)	282
BOX 7.3 · LA TENSIONE DI VAPORE: QUALCOSA IN PIÙ	283
7.11 Equazione di Clapeyron	284
BOX 7.4 · L'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE	286
7.12 Equilibrio liquido/vapore in presenza di altri gas	288
7.13 Temperatura di ebollizione	288
7.14 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	289

Capitolo 8

PASSAGGI DI STATO E DIAGRAMMI DI STATO

8.1 Fusione, evaporazione (e solidificazione, condensazione)	291
8.2 Liquefazione (e condensazione)	295
8.3 Diagrammi di stato di specie chimiche pure	296
8.4 Diagramma di stato dell'acqua	296
BOX 8.1 · GHIACCIO E AMBIENTI NATURALI	299
8.5 Diagramma di stato del diossido di carbonio	300
BOX 8.2 · VISIONE TRIDIMENSIONALE DEL DIAGRAMMA DI STATO DELL'ACQUA	301
BOX 8.3 · IL GHIACCIO SECCO	302
BOX 8.4 · BRINA E RUGIADA	302
8.6 Sublimazione, brinamento	302
BOX 8.5 · SUBLIMAZIONE E LIOFILIZZAZIONE	303
8.7 Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	304

Capitolo 9

SOLUZIONI DI NON ELETTROLITI

9.1 Generalità	305
9.2 Passaggio in soluzione acquosa di solidi ionici	306
BOX 9.1 · L'ENERGIA DI SOLVATAZIONE	307
9.3 Passaggio in soluzione acquosa di solidi molecolari	308
9.4 Passaggio in soluzione acquosa di specie liquide e di specie gassose	308
9.5 Amalgami	309
9.6 Concentrazione delle soluzioni	309
9.7 Composizione percentuale	310
9.8 Frazione molare	310
9.9 Molalità	311
9.10 Molarità (o formalità)	311
9.11 Normalità	312
9.12 Alcune osservazioni sulle soluzioni titolate	313
9.13 Solubilità di specie chimiche	314
9.14 Entalpia di mescolamento (o di soluzione)	315
BOX 9.2 · GLI IMPACCHI FREDDI	316
9.15 Legge di Raoult	316
9.16 Relazione fra composizione di una miscela di due liquidi e composizione del suo vapore	317
9.17 Variazione dell'energia libera nel fenomeno di soluzione	317
9.18 Liquidi immiscibili	320
9.19 Liquidi parzialmente miscibili	321
BOX 9.3 · LACUNA DI MISCIBILITÀ E REGOLA DELLA LEVA	322
9.20 Liquidi miscibili: miscele che seguono la legge di Raoult	324
9.21 Liquidi miscibili: miscele che non seguono la legge di Raoult	325
9.22 Distillazione frazionata di miscele di liquidi: premessa	327
9.23 Diagramma di distillazione di soluzioni di due liquidi A, B che seguono soddisfacentemente la legge di Raoult	328
9.24 Diagramma di distillazione di soluzioni di due liquidi A, B che presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult	329
BOX 9.4 · LE COLONNE DI DISTILLAZIONE	330
9.25 Diagramma di distillazione di soluzioni di due liquidi A, B che presentano deviazioni positive dalla legge di Raoult	332
9.26 Soluzioni diluite di soluti non volatili e non elettroliti: generalità	333
9.27 Variazioni della pressione di vapore del solvente nel passaggio solvente puro → soluzione diluita di soluto non volatile e non elettrolita	333
9.28 Variazione della temperatura di ebollizione (e di congelamento) del solvente per aggiunta di soluto non volatile e non elettrolita	335
BOX 9.5 · INTEGRAZIONE DELL'EQUAZIONE (15)	337

9.29	Metodi crioscopico ed ebullioscopico per la determinazione dei pesi molecolari di specie chimiche solubili, non volatili e non elettroliti	339	BOX 9.6 · IL METODO OSMOMETRICO	340
9.30	Raffreddamento di soluzioni	340		
9.31	Diagrammi eutettici	341	BOX 9.7 · L'EUTETTICO	341
			BOX 9.8 · LE MISCELE FRIGORIFERE	343
9.32	Pressione osmotica: generalità	347		
9.33	Membrane semipermeabili	347	BOX 9.9 · L'IMPORTANZA BIOLOGICA DEI FENOMENI OSMOTICI	348
9.34	Misura della pressione osmotica	349		
9.35	Interpretazione termodinamica della pressione osmotica	350		
9.36	Considerazioni sul significato della pressione osmotica	353	BOX 9.10 · MISURAZIONI OSMOMETRICHE	354
9.37	Determinazione del peso molecolare mediante misure di pressione osmotica	354		
9.38	Le proprietà colligative	354		
9.39	Solubilità di specie gassose nei liquidi	355		
9.40	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	357	BOX 9.11 · L'ARIA DISCIOLTA NELL'ACQUA	357
Capitolo 10				
DISSOCIAZIONE GASSOSA				
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 PCL5	363
			BOX 10.3 · L'EQUILIBRIO CHIMICO	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		
10.6	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	366		
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	BOX 12.1 · GRANDEZZE PARZIALI MOLARI	393
			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 (1° esempio: <i>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 (2° esempio: <i>lacuna di miscibilità di due liquidi</i>)	400		
12.9	Applicazione della regola delle fasi a sistemi in cui non esistono equilibri chimici (3° esempio: <i>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 (4° esempio: <i>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 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
	BOX 13.3 • IL PONTE DI KOHLRAUSCH	418
13.4	Conduttanza specifica	418
13.5	Conduttanza equivalente	419
	BOX 13.4 • IMPOSSIBILITÀ DELLA MISURA DIRETTA DI Δ	420
13.6	Legge della migrazione indipendente degli ioni	422
13.7	Numero di trasporto	423
	BOX 13.5 • NUMERO DI TRASPORTO: ANIONI E CATIONI	424
13.8	Conduttanza equivalente a diluizione infinita di specie ioniche singole	424
	BOX 13.6 • λ° DI H^+	425
13.9	Determinazione conduttometrica del grado di dissociazione di un elettrolita debole	426
13.10	Attività e coefficiente di attività	426
13.11	Teoria degli elettroliti forti	428
	BOX 13.7 • L'EFFETTO WIEN	429
	BOX 13.8 • IL COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ	430
13.12	Validità generale del concetto di attività	431
	BOX 13.9 • CALCOLO DEL COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ DI UN COMPONENTE DI UNA SOLUZIONE	431
13.13	Impiego dell'attività negli equilibri chimici	432
13.14	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	434

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
14.4	Acidi e basi di Lewis	441
14.5	Forza degli acidi e delle basi	442
	BOX 14.3 • L'EQUILIBRIO MULTIPLO	446
14.6	Fattori strutturali che influenzano la forza di un acido	447
	BOX 14.4 • GLI ACIDI OSSIGENATI	447
14.7	Specie anfotere; specie anfiprotiche	449
14.8	Prodotto ionico dell'acqua	450
	BOX 14.5 • ACIDI E BASI	451
14.9	Grado di acidità di soluzioni acquose: il pH	452

	BOX 14.6 • CONDIZIONE DI ELETTRONEUTRALITÀ DELLE SOLUZIONI	454
	BOX 14.7 • CONDIZIONE PROTONICA	454
14.10	Calcolo del pH di soluzioni acquose di acidi (o di basi)	454
	BOX 14.8 • APPROSSIMAZIONE DI CALCOLO PER IL CALCOLO DEL pH DI ACIDI FORTI	456
	BOX 14.9 • DISSOCIAZIONE DI UN ELETTROLITA DEBOLE COME FUNZIONE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO (K) E DELLA CONCENTRAZIONE (C)	458
14.11	Gli indicatori di pH	458
	BOX 14.10 • IL FUNZIONAMENTO DEGLI INDICATORI DI PH	459
14.12	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	461
	BOX 14.11 • IL CAMPO DI VIRAGGIO	461
	BOX 14.12 • MISURE CON INDICATORI	462

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
15.7	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	Tampone 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	16.17	Impieghi di dati di potenziale in chimica: generalità	531
15.19	Prodotto di solubilità di sali che non danno idrolisi	499	16.18	Previsione della possibilità che una reazione redox avvenga in base a dati di potenziale	532
15.20	Applicazioni del prodotto di solubilità	501	16.19	Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox in base a dati di potenziale	535
	BOX 15.5 • IL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ: QUALCHE AGGIORNAMENTO	501	16.20	Pile di concentrazione	537
	BOX 15.6 • APPLICAZIONI DI K_s : QUALCHE ESEMPIO IN DETTAGLIO	502	16.21	Determinazione potenziometrica del pH di una soluzione acquosa mediante elettrodo a idrogeno	539
15.21	Prodotto di solubilità di sali che si idrolizzano, di acidi, di basi	503	16.22	Determinazione del pH mediante elettrodo a vetro	541
	BOX 15.7 • DAL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ ALLA SOLUBILITÀ	504		BOX 16.11 • MISURA DEL PH CON ELETTRODO A VETRO	542
15.22	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	504	16.23	Generalità sulle pile	543
Capitolo 16			16.24	Pile primarie	547
POTENZIALI ELETTRODICI – PILE			16.25	Pile al litio primarie	551
16.1	Premessa	509	16.26	Pile a elettrolita solido	553
	BOX 16.1 • DAI METALLI AI LORO IONI IN SOLUZIONE	510	16.27	Pile ad attivazione	554
16.2	Potenziali elettrodici: generalità	510	16.28	Celle a combustibile o <i>Fuel Cell</i> (FC)	555
	BOX 16.2 • STIMA DELLA QUANTITÀ DI METALLO CHE PASSA IN SOLUZIONE	511	16.29	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	559
	BOX 16.3 • F.E.M. E D.D.P.	512	Capitolo 17		
	BOX 16.4 • ANODO E CATODO	513	ELETTROLISI E ACCUMULATORI		
16.3	Termodinamica della trasformazione energia chimica → energia elettrica; equazione di Nernst	515	17.1	Generalità sui processi di elettrolisi	563
	BOX 16.5 • FARADAY, COULOMB, AMPERE	515		BOX 17.1 • AMPEROMETRI AD AGO MOBILE	564
	BOX 16.6 • F.E.M. STANDARD	516	17.2	Sovratensione	566
16.4	Potenziale di un semielemento	517		BOX 17.2 • SOVRATENSIONE	567
	BOX 16.7 • ESEMPIO DI CALCOLO DI ΔE	517	17.3	Legge di Faraday	568
16.5	Semielemento in cui l'elettrodo prende parte all'equilibrio elettrodico	518	17.4	Specie presenti in soluzione che prendono parte al processo di elettrolisi	569
16.6	Semielemento in cui l'elettrodo non prende parte all'equilibrio elettrodico	518	17.5	Rendimento di corrente e rendimento energetico nella elettrolisi	570
16.7	Semielemento a idrogeno (elettrodo a idrogeno)	519	17.6	Elettrolisi di sali fusi	571
	BOX 16.8 • LE SONDE ELETTRICHE	519		BOX 17.3 • A PROPOSITO DI FUSO	571
16.8	Potenziali di semielementi costituiti da più di due specie chimiche	521	17.7	Elettrolisi dell'acqua	572
16.9	Pile elettrochimiche: generalità	521		BOX 17.4 • IL POTENZIALE TERMODINAMICO DI ELETTROLISI	573
16.10	Pile chimiche	522	17.8	Preparazione di metalli per elettrolisi di soluzioni acquose	574
	BOX 16.9 • FUNZIONAMENTO DEL PONTE SALINO	523	17.9	Elettrolisi di soluzioni acquose concentrate di cloruro di sodio	575
16.11	Pila chimica costituita da un semielemento standard a idrogeno e da un semielemento standard di rame	524		BOX 17.5 • IONI ED ELETTROLISI	575
16.12	Pila chimica costituita da un semielemento standard a idrogeno e da un semielemento standard di zinco	525		BOX 17.6 • DALLA TEORIA ALLA PREPARAZIONE INDUSTRIALE	576
16.13	Pila chimica costituita da un semielemento $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e da un semielemento a idrogeno	526		BOX 17.7 • INQUINAMENTO DA MERCURIO	577
16.14	Serie dei potenziali redox standard in soluzione acquosa	526	17.10	Raffinazione elettrolitica di metalli	578
16.15	Semielementi di riferimento	529	17.11	Altre utilizzazioni pratiche di processi elettrolitici	579
	BOX 16.10 • L'ELETTRODO A CALOMELANO	529	17.12	Accumulatori: premessa	579
16.16	Pile di riferimento (pila Weston)	530	17.13	Accumulatore acido (al piombo)	580
			17.14	Accumulatori alcalini	582
				BOX 17.8 • EFFETTO MEMORIA	586
			17.15	Accumulatori a ioni litio	586

17.16	Corrosione dei metalli	590	18.12	Preparazione di emulsioni	612
	BOX 17.9 • CHIMICA E INQUINAMENTO	591	18.13	Gelificazione e tixotropia	612
	BOX 17.10 • UMIDITÀ RELATIVA E METABOLISMO	592	18.14	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	613
17.17	Passivazione dei metalli	592			
	BOX 17.11 • GLI OSSIDI SUPERFICIALI	593			
17.18	Corrosione galvanica	594	Capitolo 19		
17.19	Corrosione per aerazione differenziale	595	CHIMICA NUCLEARE E RADIOCHIMICA		
	BOX 17.12 • UN INSOLITO MUSEO: LA STATUA DELLA LIBERTÀ	596			615
17.20	Protezione contro la corrosione	597	19.1	Premessa	615
17.21	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	599	19.2	Il nucleo atomico	616
			19.3	Gli isotopi	619
				BOX 19.1 • LO SPETTROMETRO DI MASSA	620
				BOX 19.2 • L'EFFETTO ISOTOPICO	620
Capitolo 18			19.4	Gli isobari	621
SISTEMI COLLOIDALI		603	19.5	La radioattività	621
18.1	Premessa	603		BOX 19.3 • RADIOATTIVITÀ E UNITÀ DI MISURA	621
18.2	I sistemi colloidali: generalità	603	19.6	Leggi dello spostamento radioattivo	623
18.3	Dimensioni delle particelle colloidali	604	19.7	Metodi sperimentali per mettere in evidenza le emissioni nucleari	623
	BOX 18.1 • L'ULTRAMICROSCOPIO	606	19.8	Radioattività artificiale	625
18.4	Moto browniano	606	19.9	Processi di fissione nucleare	626
	BOX 18.2 • LE ULTRACENTRIFUGHE	607		BOX 19.4 • LA BOMBA ATOMICA	627
	BOX 18.3 • IL MOTO BROWNIANO: UN PO' DI STORIA	607	19.10	Processi di fusione nucleare	629
18.5	Elettroforesi	608		BOX 19.5 • PLASMA E FUSIONE NUCLEARE	630
18.6	Carica elettrica e stabilità di colloidali liofobi	608	19.11	Impieghi di isotopi e di radioisotopi	631
18.7	Carica elettrica e stabilità di colloidali liofili	610	19.12	Analisi per attivazione	634
18.8	Applicazioni della elettroforesi	610	19.13	Quadro riassuntivo degli argomenti trattati nel capitolo	635
18.9	Potere protettore dei colloidali liofili	611			
18.10	Preparazione di dispersioni colloidali	611			
18.11	Purificazione di dispersioni colloidali	611			
	BOX 18.4 • LE EMULSIONI... ALIMENTARI	612			

PARTE II CHIMICA INORGANICA E CENNI DI CHIMICA ORGANICA

Capitolo 20			Capitolo 21		
LE REAZIONI CHIMICHE		641	IDROGENO		661
20.1	Cenni di nomenclatura chimica	641	21.1	Stato naturale	661
20.2	Reazioni chimiche: considerazioni generali	645	21.2	Proprietà generali	661
	BOX 20.1 • FORMULE DI STRUTTURA: PEROSSIACIDI E TIOACIDI	646	21.3	Preparazioni dell'idrogeno	663
	BOX 20.2 • CONSIDERAZIONI DI TERMODINAMICA	647		BOX 21.1 • DISIDRATANTI	664
20.3	Reazioni di idrolisi	649		BOX 21.2 • LA CONVENIENZA PRATICA DI UN PROCESSO	665
20.4	Reazioni di precipitazione	649	21.4	Principali impieghi dell'idrogeno	667
20.5	Reazioni con sviluppo di gas	650	21.5	Comportamento chimico dell'idrogeno	668
20.6	Reazioni di complessazione	650	21.6	La struttura dell'acqua	669
20.7	Reazioni acido-base (secondo Brønsted)	651	21.7	L'acqua in natura	671
20.8	Reazioni di spostamento	651	21.8	L'acqua nell'industria	671
20.9	Semireazioni red, ox e reazioni redox	652		BOX 21.3 • LA DUREZZA DELL'ACQUA	672
20.10	Reazioni elettrodiche	653	21.9	Eliminazione di sali contenuti nell'acqua mediante scambiatori ionici	673
	BOX 20.3 • ALTRO ESEMPIO DI BILANCIAMENTO DI SEMIREAZIONE	653		BOX 21.4 • LA RIGENERAZIONE DEGLI SCAMBIATORI	674
20.11	Impostazione e discussione di equazioni chimiche	654	21.10	Metodi di dissalazione industriale dell'acqua di mare e di acque salmastre	674
				BOX 21.5 • USO CORRETTO E INTELLIGENTE DELL'ACQUA DOLCE (WATER FOOTPRINT)	675
			21.11	Acqua pesante	678

Capitolo 22 GRUPPO ZERO

22.1	Stato naturale	681
	BOX 22.1 • I COMPOSTI A GABBIA	681
22.2	Proprietà generali del gruppo	682
22.3	Preparazione dei gas nobili	682
22.4	Chimica dello xenon	683
	BOX 22.2 • IBRIDAZIONE E GEOMETRIA MOLECOLARE	683
22.5	Impieghi dei gas nobili	684

Capitolo 23 PRIMO GRUPPO

23.1	Presenza in natura	687
	BOX 23.1 • COSA C'È NELL'ACQUA DI MARE	687
23.2	Proprietà generali del gruppo	688
23.3	Preparazione degli elementi	688
23.4	Composti degli elementi del primo gruppo	690
23.5	Carbonato di sodio	691
23.6	Nitrato di potassio	692
23.7	Idrossido di sodio (soda caustica)	693
23.8	Impieghi dei metalli alcalini e dei loro più importanti composti	693
	BOX 23.2 • LA DETONAZIONE NEI MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA	694

Capitolo 24 SECONDO GRUPPO

24.1	Presenza in natura	697
24.2	Proprietà generali del gruppo	697
	BOX 24.1 • DERIVATI ALCHILICI E ARILICI	699
24.3	Preparazione degli elementi	699
24.4	Composti degli elementi del secondo gruppo	700
24.5	Ossido di calcio	701
24.6	Cemento	701
24.7	Solfato di calcio	702
24.8	Cloruro di calce	703
24.9	Idrogenosolfato di calcio	703
24.10	Carburo di calcio	704
24.11	Solfato di bario	704
24.12	Impieghi di metalli del secondo gruppo e di loro composti	705

Capitolo 25 TREDICESIMO GRUPPO

25.1	Presenza in natura	707
25.2	Proprietà generali del gruppo	707
25.3	Produzione del boro	708
25.4	Produzione dell'alluminio	710
25.5	Composti del boro	711
25.6	Composti dell'alluminio	714
25.7	Impieghi degli elementi del tredicesimo gruppo e di loro composti	717

Capitolo 26 QUATTORDICESIMO GRUPPO

26.1	Presenza in natura	721
	BOX 26.1 • NANOTUBI DI CARBONIO	721
26.2	Proprietà generali del gruppo	723
26.3	Preparazione degli elementi	726
26.4	Catenazione e forme allotropiche del carbonio	727
	BOX 26.2 • TOSSICITÀ DEL MONOSSIDO DI CARBONIO	729
26.5	Composti del carbonio con S, Cl, N; carburi	734
26.6	Silicio elementare e suoi composti	736
26.7	Diossido di silicio (silice) e silicati	738
	BOX 26.3 • PROPRIETÀ FISICHE E STRUTTURE CRISTALLINE	738
26.8	Siliconi	739
26.9	Silani	741
26.10	Germanio e composti	741
26.11	Stagno e composti	742
26.12	Piombo e composti	742
26.13	Impieghi industriali del carbonio e di alcuni suoi composti	743
	BOX 26.4 • SINTESI DELLE FIBRE DI CARBONIO	744
	BOX 26.5 • IL FOTVOLTAICO	746
26.14	Impieghi industriali del silicio e di suoi composti	754
26.15	Ceramiche	755
26.16	Vetri	755
26.17	Siliconi	756
26.18	Impieghi industriali del germanio (e composti)	758
26.19	Impieghi industriali dello stagno (e composti)	758
26.20	Impieghi industriali del piombo (e composti)	758
	BOX 26.6 • INQUINAMENTO DA IDROCARBURI	759

Capitolo 27 QUINDICESIMO GRUPPO

27.1	Presenza in natura	761
27.2	Proprietà generali del gruppo	761
27.3	Preparazione degli elementi	762
27.4	Azoto e composti dell'azoto: generalità	764
27.5	Acido azotidrico	766
27.6	Ammoniaca	767
	BOX 27.1 • DETONATORI E AIRBAG	767
27.7	Idrazina	767
27.8	Idrossilammina	771
27.9	Ossido di diazoto	772
27.10	Ossido di azoto	773
	BOX 27.2 • COMPOSTI PARAMAGNETICI	773
27.11	Triossido di diazoto	775
27.12	Diossido di azoto	775
27.13	Pentossido di diazoto	775

27.14	Acido nitroso	777
27.15	Acido nitrico	778
27.16	Fosforo	780
27.17	Fosfina (monofosfano)	781
27.18	Esaossido e decaossido di tetrafosforo	782
27.19	Acido ipofosforoso (acido fosfinico)	782
27.20	Acido fosforoso	783
27.21	Acido fosforico	783
27.22	Alogenuri di fosforo	784
27.23	Composti dell'arsenico, dell'antimonio e del bismuto	785
27.24	Impieghi dell'azoto e di suoi composti	786
27.25	Impieghi del fosforo e di suoi composti	787
	BOX 27.3 • I FIAMMIFERI	787
	BOX 27.4 • L'EUTROFIZZAZIONE	788
27.26	Impieghi dell'arsenico e di suoi composti	788
27.27	Impieghi dell'antimonio e di suoi composti	789
27.28	Impieghi del bismuto	789

Capitolo 28

SEDICESIMO GRUPPO

28.1	Presenza in natura	791
28.2	Proprietà generali del gruppo	792
28.3	Preparazione degli elementi	793
	BOX 28.1 • OSSIGENO O FLOGISTO?	794
28.4	Proprietà chimiche dell'ossigeno	795
28.5	Combustioni	797
28.6	Ozono	800
28.7	Perossidi	801
	BOX 28.2 • LA FASCIA DELL'OZONO	801
28.8	Zolfo	803
28.9	Solfuro di idrogeno	805
	BOX 28.3 • K_2 DI H_2S	806
28.10	Diossido di zolfo e acido solforoso	806
28.11	Triossido di zolfo	808
28.12	Acido solforico: proprietà generali	809
28.13	Preparazione industriale dell'acido solforico	810
	BOX 28.4 • LE CAMERE DI PIOMBO	814
28.14	Acidi perossisolforici	814
28.15	Acido tiosolforico	815
28.16	Proprietà chimiche del selenio	816
28.17	Impieghi dell'ossigeno e di suoi composti	816
28.18	Impieghi dello zolfo e di suoi composti	818
28.19	Impieghi del selenio	818

Capitolo 29

DICIASSETTESIMO GRUPPO

29.1	Presenza in natura	821
29.2	Proprietà generali del diciassettesimo gruppo	822
	BOX 29.1 • LUCE E COLORI	823
29.3	Preparazione degli elementi	824
	BOX 29.2 • ELETTROLISI DI $NaCl_{(aq)}$	826

29.4	Proprietà chimiche del fluoro e del fluoruro di idrogeno	829
	BOX 29.3 • IL FLUORO NEL LEGAME IDROGENO	830
29.5	Composti ossigenati del fluoro	831
29.6	Proprietà chimiche del cloro e del cloruro di idrogeno	831
29.7	Ossidi del cloro	832
29.8	Acidi ossigenati del cloro	833
29.9	Proprietà chimiche del bromo e del bromuro di idrogeno	835
29.10	Ossidi e ossiacidi del bromo	836
29.11	Proprietà chimiche dello iodio e dello ioduro di idrogeno	837
29.12	Ossiacidi dello iodio	839
29.13	Composti interalogenici	840
29.14	Impieghi degli elementi del diciassettesimo gruppo e di loro composti	841

Capitolo 30

GLI ELEMENTI DI TRANSIZIONE

30.1	Generalità	845
30.2	Formazione di ioni complessi (secondo la teoria del legame di valenza)	850
	BOX 30.1 • IL NUMERO DI COORDINAZIONE	852
30.3	Colorazioni e proprietà magnetiche degli ioni complessi (secondo la TCC)	853
30.4	Stabilità degli ioni complessi	856
30.5	Rame, argento, oro: dati chimico-fisici	857
	BOX 30.2 • LA COSTANTE DI INSTABILITÀ	857
	BOX 30.3 • APPLICAZIONE DEL METODO POTENZIOMETRICO A UN EQUILIBRIO DI COMPLESSAZIONE	857
	BOX 30.4 • LA FLOTTAZIONE	858
30.6	Presenza nella litosfera	858
30.7	Preparazione degli elementi	858
30.8	Comportamento chimico del rame e di suoi composti	860
30.9	Comportamento chimico dell'argento e di suoi composti	861
	BOX 30.5 • IL VETRO FOTOTROPICO	862
	BOX 30.6 • LA FOTOGRAFIA A COLORI	863
30.10	Comportamento chimico dell'oro e di suoi composti	864
30.11	Impieghi del rame, dell'argento, dell'oro e di loro composti	864
30.12	Zinco, cadmio, mercurio; dati chimico-fisici	866
30.13	Presenza nella litosfera	866
30.14	Preparazione degli elementi	866
30.15	Comportamento chimico dello zinco e di suoi composti	868
30.16	Comportamento chimico del cadmio e di suoi composti	869
30.17	Comportamento chimico del mercurio e di suoi composti	869
30.18	Impieghi dello zinco, del cadmio, del mercurio e di loro composti	870

30.19 Nichel, platino; dati chimico-fisici	871	31.14 Gruppo funzionale acido	907
30.20 Presenza nella litosfera	871	31.15 Gruppo funzionale estere	908
30.21 Preparazione degli elementi	871	31.16 Gruppo funzionale amminico	909
BOX 30.7 · METALLO CARBONILI	872	31.17 Gruppo funzionale ammidico	909
30.22 Comportamento chimico del nichel e di suoi composti	872	31.18 Molecole contenenti gruppi funzionali fra loro diversi	910
30.23 Comportamento chimico del platino e di suoi composti	873	31.19 Isomeria: generalità	912
BOX 30.8 · MATERIALI FERROMAGNETICI	874	31.20 Isomeria di struttura	912
30.24 Impieghi del nichel, del platino e di loro composti	874	31.21 Alcol metilico (metanolo)	917
30.25 Titanio	875	31.22 Alcol etilico (etanolo)	917
30.26 Cromo	877	31.23 Glicerina (1,2,3 propantriolo)	919
BOX 30.9 · TEST ALCOLIMETRICO	880	31.24 Carboidrati: generalità	919
30.27 Manganese	881	BOX 31.1 · LA DINAMITE	919
BOX 30.10 · I PERMANGANATI	884	31.25 Urea	922
BOX 30.11 · TITOLAZIONI REDOX	885	31.26 Grassi e saponi	923
30.28 Ferro	886	BOX 31.2 · I DETERGENTI	924
30.29 Produzione del ferro	886	31.27 Cellulosa	925
30.30 Comportamento chimico del ferro e di suoi composti	890	BOX 31.3 · LA CARTA	925
30.31 Impieghi del ferro e di suoi composti	892	BOX 31.4 · IL RAYON	926
		31.28 Amido	926
		31.29 Elastomeri naturali (caucciù)	927
		31.30 Polimeri artificiali	928
		31.31 Materiali poliammidici	928
		31.32 Poliesteri	929
		31.33 Elastomeri sintetici	929
		31.34 Materiali poliacrilici	930
		31.35 Polietilene	931
		31.36 Catalisi stereospecifica	931
		31.37 Polipropilene	932
		31.38 Polistirene	932
		31.39 Cloruro di polivinile	933
		31.40 Teflon	933
		Appendice	
		IL SISTEMA INTERNAZIONALE DELLE UNITÀ DI MISURA	935
		Indice analitico	941

Capitolo 31

CENNI DI CHIMICA ORGANICA

31.1 Premessa	893
31.2 Legame semplice, doppio, triplo, aromatico	893
31.3 Caratteristiche chimiche e fisiche dei composti organici	895
31.4 Idrocarburi (generalità)	896
31.5 Idrocarburi saturi (alcani, cicloalcani)	897
31.6 Idrocarburi insaturi (alcheni C_nH_{2n} e alchini C_nH_{2n-2})	899
31.7 Idrocarburi aromatici	901
31.8 Gruppi funzionali (generalità)	902
31.9 Gruppo funzionale alogenuro	903
31.10 Gruppo funzionale alcolico	903
31.11 Gruppo funzionale etereo	905
31.12 Gruppo funzionale aldeidico	905
31.13 Gruppo funzionale chetonico	906

PARTE I

CHIMICA GENERALE

Capitolo 1 L'ATOMO E IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

Capitolo 2 IL LEGAME CHIMICO

Capitolo 3 NUMERO DI OSSIDAZIONE, OSSIDORIDUZIONE E CARICA FORMALE

Capitolo 4 LO STATO GASSOSO

Capitolo 5 TERMODINAMICA CHIMICA

Capitolo 6 CINETICA CHIMICA

Capitolo 7 GLI STATI CONDENSATI

Capitolo 8 PASSAGGI DI STATO E DIAGRAMMI DI STATO

Capitolo 9 SOLUZIONI DI NON ELETTROLITI

Capitolo 10 DISSOCIAZIONE GASSOSA

Capitolo 11 EQUILIBRI CHIMICI OMOGENEI

Capitolo 12 EQUILIBRI ETEROGENEI

Capitolo 13 SOLUZIONI DI ELETTROLITI

Capitolo 14 EQUILIBRI IONICI: ACIDI E BASI

Capitolo 15 EQUILIBRI IONICI IN SOLUZIONE: IDROLISI SALINA, SISTEMI TAMPONE, PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

Capitolo 16 POTENZIALI ELETTRODICI – PILE

Capitolo 17 ELETTROLISI E ACCUMULATORI

Capitolo 18 SISTEMI COLLOIDALI

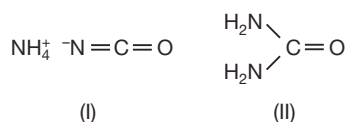
Capitolo 19 CHIMICA NUCLEARE E RADIOCHIMICA

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 [27.4].

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 $22,48$ g/cm³; le densità dei nuclei sono dell'ordine di 10^8 t/cm³.

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 ($m_0 = 9,1094 \cdot 10^{-31}$ 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 ($3 \cdot 10^8$ m · 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 [19.1] e accelerate artificialmente [19.8]. 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 $T = e^2/2r$.

BOX 1.3 · STATI STAZIONARI ED ENERGIA DELL'ELETTRONE

Il vocabolo **energia** indica la generica capacità di compiere un lavoro: può essere **energia cinetica**, cioè dovuta al moto (per es. il caso di un proiettile) oppure **energia potenziale** (per es. di un corpo posto a una certa distanza dal suolo; di una carica elettrica posta a una certa distanza da un'altra carica elettrica ecc.). L'energia potenziale di un elettrone in un atomo viene definita in riferimento a un arbitrario zero di energia potenziale: si assume come energia potenziale zero quella dell'elettrone a distanza infinita dal nucleo. Nel passaggio di un elettrone da distanza infinita a distanza r dal nucleo, l'energia potenziale dell'elettrone diminuisce (una parte di essa è spesa nell'accostamento al nucleo); ciò spiega il segno negativo dell'ultimo termine della (4), e significa anche che l'elettrone ha un contenuto di energia potenziale minore all'interno dell'atomo che esternamente ad esso.

All'aumentare del valore di n , cioè all'allontanarsi dell'elettrone dal nucleo, passando da uno stato stazionario a uno successivo, aumenta, per la (5), il contenuto di energia dell'elettrone, e si dice che l'atomo (o l'elettrone) è **eccitato**; al limite, per n tendente all'infinito, il valore di E tende a zero. Nella tabella sono riportati i valori di energia, in joule, calcolati in base alla (5), da $n = 1$ a $n = 7$, per l'atomo di idrogeno. L'elettrone con $n = 1$ è quello con minor contenuto di

Valore di n	Energia (joule · 10 ⁻²⁰)
1	-217,50
2	-54,39
3	-24,17
4	-13,60
5	-8,70
6	-6,04
7	-4,44

energia, corrisponde allo stato fondamentale dell'atomo H, ed è anche quello più fortemente legato, perché è massima l'energia necessaria per strapparne all'atomo e portarlo a distanza infinita ($E = 217,5 \cdot 10^{-20}$ joule). Quanto minore è il valore dell'energia di un elettrone in un atomo, tanto più è

stabile la sua posizione nell'atomo. Questo risultato può essere generalizzato: a una diminuzione dell'energia potenziale di un qualsiasi sistema corrisponde un aumento di stabilità del sistema stesso.

In base ai dati della tabella si può calcolare la lunghezza d'onda della radiazione emessa dall'elettrone dell'atomo H, eccitato sullo stato $n = 2$, che torna allo stato fondamentale $n = 1$; $\epsilon = (-54,39 + 217,50) \cdot 10^{-20}$ J e, per la (6), si ha

$$163,11 \cdot 10^{-20} = 6,62608 \cdot 10^{-34} \cdot \nu;$$

$$\nu = 24,616 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

e poiché fra frequenza (ν) di una radiazione di data lunghezza d'onda (λ) e velocità della luce (c) esiste la relazione $\lambda = c/\nu$, è

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{24,616 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 122 \text{ nm}$$

Abbiamo così stabilito che al salto sopra detto dell'elettrone dell'atomo H corrisponde l'emissione di una radiazione di lunghezza d'onda $\lambda = 122$ nm (quindi nel campo dell'ultravioletto; [6.8]). Vogliamo aggiungere che la (6) opera la riconciliazione, dopo due secoli, di due antichi grandi avversari: I. Newton, sostenitore della teoria corpuscolare (ϵ) della luce (1704) e C. Huyghens (1690) sostenitore della teoria ondulatoria (ν). A questo proposito è interessante ricordare quanto Newton scrisse (nel 1704) sul suo trattato *Opticks*: non potrebbero i corpi pesanti e la luce essere convertibili uno nell'altro? La (6), che collega le teorie corpuscolare e ondulatoria della luce, non costituisce però un punto di arrivo, ma soltanto un passo avanti verso la creazione di una teoria unitaria dei campi: le due teorie sono solo due aspetti complementari dello stesso fenomeno.

L'energia totale E dell'elettrone che si trova sullo stato stazionario di raggio r vale $E = V + T$, cioè:

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = -\frac{e^2}{2r} \quad (4)$$

La (4), sostituendo a r il valore dato dalla (3), diventa:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \quad (5)$$

Dato che n , **numero quantico principale**, può assumere soltanto valori interi ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$), la (5) esprime la quantizzazione dell'energia dell'elettrone dell'atomo H. Di conseguenza, poiché l'elettrone dell'atomo di idrogeno può possedere soltanto i valori di energia definiti dalla (5), cui corrispondono le orbite (stati stazionari) i cui raggi sono determinati dalla (3), se si fornisce energia all'elettrone che si trova per esempio sullo stato stazionario caratterizzato da $n = 1$, essa potrà essere assorbita dall'elettrone solo se è sufficiente a far saltare l'elettrone dal primo stato stazionario a uno successivo. L'elettrone eccitato tende

poi a tornare spontaneamente nello stato di minore energia ($n = 1$), riemettendo di nuovo, sotto forma di radiazione, l'energia che aveva assorbito nell'eccitazione.

Va ora ricordato che A. Einstein (premio Nobel 1921) aveva stabilito che a una radiazione di frequenza ν è associato un quanto di energia (**fotone**), la cui energia (ε) è definita dalla relazione

$$\varepsilon = h \cdot \nu \quad (6)$$

nella quale h è la costante di Planck ($h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$). La (6) esprime il fatto che una radiazione manifesta la propria energia per quanti di energia ε , e mostra la relazione fra il valore dell'energia di questi e la frequenza della radiazione.

Pertanto, per fornire all'elettrone una data energia mediante una radiazione, è necessario che questa abbia una frequenza opportuna: l'elettrone assorbe in tal caso il quanto di energia, si eccita e passa da uno stato stazionario a un altro a maggior contenuto di energia. Nel ritorno allo stato iniziale l'elettrone eccitato riemette una radiazione di stessa frequenza, cioè di stessa energia, della radiazione assorbita. Vediamo ora questo meccanismo da un punto di vista più quantitativo: nel passaggio dell'elettrone dell'atomo di idrogeno da uno stato eccitato, con numero quantico n_2 ed energia E_2 , a uno stato a minor contenuto di energia, con numero quantico n_1 ($n_1 < n_2$) ed energia E_1 ($E_1 < E_2$), si avrà un'emissione di energia sotto forma di radiazione, con una frequenza che, in base alle (5), (6) potremo scrivere

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7)$$

oppure, trasformando la frequenza in numeri d'onda,

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7 \text{ bis})$$

dove si è posto $R = 2\pi^2 m e^4 / h^3 c$.

Assai spesso in spettroscopia le frequenze vengono espresse in **numeri d'onda** ($\bar{\nu}$): questi esprimono il numero di lunghezze d'onda (λ) contenute in 1 cm, e quindi $\bar{\nu} = 1/\lambda$; poiché d'altra parte la frequenza (ν) di una radiazione è data dal numero di lunghezze d'onda contenute nello spazio percorso dalla radiazione in 1 secondo, cioè $\nu = c/\lambda$, dove c rappresenta la velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche, e quindi anche della luce ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), si ha $\bar{\nu} = \nu/c$.

I valori di R (**costante di Rydberg**) calcolati e trovati sperimentalmente sono in ottimo accordo tra loro ($R = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$).

Dalle (7), (7 bis) è possibile calcolare tutte le frequenze che l'atomo di idrogeno eccitato può emettere tornando allo stato fondamentale (spettro di emissione) o assorbire, eccitandosi (spettro di assorbimento), per il salto dell'elettrone fra due dei possibili stati stazionari di numeri quantici n_i e n_j .

1.5 Spettro di emissione dell'idrogeno

Quando si eccitano atomi H che si trovano nello stato fondamentale $n = 1$ (per es. mediante una scarica elettrica in idrogeno rarefatto), il numero di atomi che

Silvestroni

Fondamenti di chimica



Risorse online

A questo indirizzo si può accedere al sito di complemento al libro **online.universita.zanichelli.it/silvestroni-11ed**



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

Fondamenti di chimica è un'opera che ha ridisegnato l'insegnamento della chimica generale e inorganica. L'approccio a questa materia è passato da essere prevalentemente descrittivo, in cui la chimica poteva apparire allo studente come un complicato insieme di leggi empiriche, formule e reazioni esclusivamente da memorizzare, a una nuova impostazione che, fin dalla prima edizione uscita a metà degli anni Sessanta, si è caratterizzata per una visione e una rappresentazione dei fenomeni in base alle leggi della termodinamica. Il professor Silvestroni, con la sua preziosissima attività didattica, ha portato generazioni di studenti ad apprendere criticamente la chimica, per poter affrontare problemi nuovi e sconosciuti. Questa undicesima edizione è stata aggiornata, sotto la guida dei Curatori, e rispetta appieno l'impianto originario. Oltre alla revisione di tutti i dati e all'inserimento delle novità scientifiche e tecnologiche di maggior rilievo occorse dalla pubblicazione nel 1996 della decima edizione, l'intervento più significativo è stato rendere più scorrevole la lettura; per esempio sono stati creati dei box specifici, dedicati a una trattazione approfondita e dettagliata di alcuni argomenti. La parte di chimica inorganica mantiene la ricchezza di informazioni riguardo le reazioni di preparazione, sia di laboratorio sia industriali, di molti elementi e composti, e riguardo la loro reattività e la loro importanza dal punto di vista applicativo e commerciale, il che fa di questo libro anche uno strumento di consultazione, per approfondire la conoscenza di qualsiasi composto e per reperire informazioni su qualsiasi argomento di chimica.

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 Oea: *Problemi di chimica generale* (1996), *Chimica generale* (1997) e *Fondamenti di chimica*, di cui questa è l'undicesima edizione. Il suo approccio didattico ha rivoluzionato l'insegnamento della materia.

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 chimico fisico della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali della Sapienza Università di Roma e insegna Chimica generale e inorganica in corsi di laurea della stessa Facoltà.

In copertina:
rappresentazione della prima
versione della tavola periodica
elaborata da Dmitrij Ivanovič
Mendeleev e presentata nel 1869.