

Indice

Parte 1 Fondamenti

1 Struttura atomica 3

L'origine degli elementi 4

1.1 La nucleosintesi degli elementi leggeri 5

1.2 La nucleosintesi degli elementi pesanti 6

Struttura degli atomi idrogenoidi 8

1.3 Informazioni spettroscopiche 8

1.4 Alcuni principi di quantomeccanica 9

1.5 Orbitali atomici 11

Atomi polielettronici 16

1.6 Penetrazione e schermatura 16

1.7 Il principio del riempimento progressivo (Aufbau) 18

1.8 Classificazione degli elementi 21

1.9 Proprietà atomiche 23

APPROFONDIMENTI 33

ESERCIZI 33

PROBLEMI 34

2 Struttura molecolare e legame 35

Strutture di Lewis 35

2.1 La regola dell'ottetto 35

2.2 Risonanza 36

2.3 Il modello VSEPR 38

Teoria del legame di valenza 40

2.4 La molecola di idrogeno 40

2.5 Molecole biatomiche omonucleari 41

2.6 Molecole poliatomiche 42

Teoria dell'orbitale molecolare 44

2.7 Introduzione alla teoria 45

2.8 Molecole biatomiche omonucleari 47

2.9 Molecole biatomiche eteronucleari 50

2.10 Proprietà dei legami 52

2.11 Molecole poliatomiche 54

2.12 Geometria molecolare in termini di orbitali molecolari 59

Struttura e proprietà dei legami 61

2.13 Lunghezza di legame 61

2.14 Forza di legame 62

2.15 Elettronegatività ed entalpia di legame 62

2.16 Stati di ossidazione 64

APPROFONDIMENTI 65

ESERCIZI 65

PROBLEMI 66

3 Le strutture di solidi semplici 68

Descrizione delle strutture dei solidi 69

3.1 Celle elementari e descrizione delle strutture cristalline 69

3.2 Impaccamento compatto di sfere 72

3.3 Interstizi nelle strutture a impaccamento compatto 73

Le strutture di metalli e leghe 74

3.4 Politipismo 75

3.5 Strutture a impaccamento non-compatto 76

3.6 Polimorfismo dei metalli 77

3.7 I raggi atomici dei metalli 77

3.8 Leghe 78

Solidi ionici 81

3.9 Strutture tipiche di solidi ionici 81

3.10 La razionalizzazione delle strutture 87

Aspetti energetici del legame ionico 91

3.11 Entalpia reticolare e ciclo di Born-Haber 91

3.12 Calcolo delle entalpie reticolari 93

3.13 Confronto tra valori sperimentali e teorici 94

3.14 L'equazione di Kapustinskii 96

3.15 Conseguenze delle entalpie reticolari 97

Difetti e composti non-stoichiometrici 100

3.16 Origini dei difetti e loro tipologie 100

3.17 Composti non-stoichiometrici e soluzioni solide 104

Le strutture elettroniche dei solidi 106

3.18 Le conducibilità nei solidi inorganici 106

3.19 Bande formate per sovrapposizione di orbitali atomici 107

3.20 Semiconduzione 110

INFORMAZIONI AGGIUNTIVE 3.21 L'equazione di Born-Mayer 112

APPROFONDIMENTI 113

ESERCIZI 113

PROBLEMI 114

4 Acidi e basi 116

Acidità di Brønsted 116

4.1 Equilibri di trasferimento di protoni in acqua 117

4.2 Effetto livellante del solvente 125

4.3 La definizione di acidi e basi secondo il sistema solvente 127

Caratteristiche degli acidi di Brønsted 127

4.4 Andamenti periodici nella forza degli aquoacidi 128

4.5 Ossoacidi semplici 129

4.6 Ossidi anidri 131

4.7 Formazione di poliossidi 133

4.8 Solventi non-acquosi	134	6.4 Molecole chirali	195
Acidità di Lewis	137	6.5 Vibrazioni molecolari	196
4.9 Esempi di acidi e basi di Lewis	138	Le simmetrie degli orbitali molecolari	199
4.10 Caratteristiche degli acidi di Lewis a seconda del gruppo	139	6.6 Gli orbitali di gruppo: combinazioni lineari di orbitali atomici adattate per simmetria	199
Reazioni e proprietà degli acidi e delle basi di Lewis	142	6.7 La costruzione degli orbitali molecolari	201
4.11 I tipi fondamentali di reazioni	143	6.8 L'analogia vibrazionale	202
4.12 Acidi e basi <i>hard</i> e <i>soft</i>	144	Rappresentazioni	203
4.13 Parametri termodinamici di acidità	147	6.9 La riduzione di una rappresentazione	203
4.14 Solventi come acidi e basi	147	6.10 Gli operatori di proiezione	205
Applicazioni della chimica acido-base	148	APPROFONDIMENTI	206
4.15 Superacidi e superbasi	148	ESERCIZI	206
4.16 Reazioni acido-base eterogenee	149	PROBLEMI	206
APPROFONDIMENTI	150	7 Introduzione ai composti di coordinazione	208
ESERCIZI	150	Il linguaggio della chimica di coordinazione	209
PROBLEMI	152	7.1 Leganti rappresentativi	209
5 Ossidazione e riduzione	153	7.2 Nomenclatura	211
Potenziali di riduzione	154	Composizione e geometria	213
5.1 Semi-reazioni redox	154	7.3 Numeri di coordinazione bassi	213
5.2 Potenziali standard e spontaneità	155	7.4 Numeri di coordinazione intermedi	214
5.3 Andamenti dei potenziali standard	157	7.5 Numeri di coordinazione elevati	216
5.4 La serie elettrochimica	160	7.6 Complessi polimetallici	217
5.5 L'equazione di Nernst	161	Isomeria e chiralità	218
Stabilità redox	162	7.7 Complessi planari quadrati	218
5.6 L'influenza del pH	163	7.8 Complessi tetraedrici	220
5.7 Reazioni con l'acqua	164	7.9 Complessi bipiramidali trigonali e piramidali a base quadrata	220
5.8 Ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico	165	7.10 Complessi ottaedrici	220
5.9 Disproporzione e comproporzione	166	7.11 Chiralità dei leganti	224
5.10 L'influenza della complessazione	167	Aspetti termodinamici della formazione dei complessi	224
5.11 La relazione tra solubilità e potenziali standard	168	7.12 Costanti di formazione	224
Presentazione dei potenziali tramite diagrammi	169	7.13 Andamenti delle costanti di formazione consecutive	226
5.12 I diagrammi di Latimer	169	7.14 Effetto chelato ed effetto macrociclo	227
5.13 I diagrammi di Frost	172	7.15 Effetti sterici e delocalizzazione elettronica	228
5.14 I diagrammi di Pourbaix	175	APPROFONDIMENTI	230
5.15 Acque naturali	176	ESERCIZI	230
Estrazione chimica degli elementi	177	PROBLEMI	231
5.16 Riduzione chimica	177	8 Metodi fisici in chimica inorganica	232
5.17 Ossidazione chimica	182	Metodi di diffrazione	232
5.18 Estrazione elettrochimica	182	8.1 Diffrazione di raggi X	232
APPROFONDIMENTI	183	8.2 Diffrazione di neutroni	236
ESERCIZI	184	Spettroscopia di assorbimento	237
PROBLEMI	185	8.3 Spettroscopia ultravioletta e visibile	237
6 Simmetria molecolare	187	8.4 Spettroscopia infrarossa e Raman	240
Introduzione all'analisi della simmetria	187	Tecniche di risonanza	243
6.1 Operazioni, elementi di simmetria e gruppi puntuali	187	8.5 Risonanza magnetica nucleare	243
6.2 Le tabelle dei caratteri	191	8.6 Risonanza paramagnetica elettronica	248
Applicazioni della simmetria	194	8.7 Spettroscopia Mössbauer	250
6.3 Molecole polari	194		

Tecniche basate sulla ionizzazione	251	11 Gli elementi del Gruppo 1	305
8.8 Spettroscopia di fotoelettroni	251	Parte A: l'essenziale	305
8.9 Spettroscopia di assorbimento di raggi X	252	11.1 Gli elementi	305
8.10 Spettrometria di massa	253	11.2 Composti semplici	307
Analisi chimica	255	11.3 Le proprietà atipiche del litio	308
8.11 Spettroscopia di assorbimento atomico	255	Parte B: il dettaglio	308
8.12 Analisi CHN	256	11.4 Abbondanza e metodi di ottenimento	308
8.13 Analisi elementare per fluorescenza di raggi X	257	11.5 Utilizzi degli elementi e dei loro composti	309
8.14 Analisi termica	258	11.6 Idruri	311
Magnetometria	259	11.7 Alogenuri	311
Tecniche elettrochimiche	260	11.8 Ossidi e composti relativi	313
Tecniche computazionali	261	11.9 Solfuri, seleniuri e tellururi	314
APPROFONDIMENTI	262	11.10 Idrossidi	314
ESERCIZI	263	11.11 Composti degli ossoacidi	315
PROBLEMI	264	11.12 Nitruri e carburi	317
		11.13 Solubilità e idratazione	317
		11.14 Soluzioni in ammoniaca liquida	318
		11.15 Fasi di Zintl contenenti metalli alcalini	318
		11.16 Composti di coordinazione	319
		11.17 Composti organometallici	320
		APPROFONDIMENTI	321
		ESERCIZI	321
		PROBLEMI	321
Parte 2 Gli elementi e i loro composti		12 Gli elementi del Gruppo 2	323
9 Andamenti periodici	267	Parte A: l'essenziale	323
Proprietà periodiche degli elementi	267	12.1 Gli elementi	323
9.1 Configurazioni elettroniche di valenza	267	12.2 Composti semplici	324
9.2 Parametri atomici	267	12.3 Le proprietà atipiche del berillio	326
9.3 Abbondanza	272	Parte B: il dettaglio	326
9.4 Il carattere metallico	273	12.4 Abbondanza e metodi di ottenimento	326
9.5 Gli stati di ossidazione	274	12.5 Utilizzi degli elementi e dei loro composti	327
Caratteristiche periodiche dei composti	275	12.6 Idruri	329
9.6 Numeri di coordinazione	275	12.7 Alogenuri	329
9.7 Andamenti dell'entalpia di legame	276	12.8 Ossidi, solfuri e idrossidi	330
9.8 Anomalie	277	12.9 Nitruri e carburi	332
9.9 Composti binari	278	12.10 Sali degli ossoacidi	332
9.10 Aspetti allargati della periodicità	281	12.11 Solubilità, idratazione e berillati	335
APPROFONDIMENTI	283	12.12 Composti di coordinazione	336
ESERCIZI	283	12.13 Composti organometallici	337
PROBLEMI	283	APPROFONDIMENTI	338
		ESERCIZI	338
		PROBLEMI	339
10 Idrogeno	284	13 Gli elementi del Gruppo 13	340
Parte A: l'essenziale	284	Parte A: l'essenziale	340
10.1 L'elemento	284	13.1 Gli elementi	340
10.2 Composti semplici	286		
Parte B: il dettaglio	289		
10.3 Proprietà nucleari	289		
10.4 Produzione del diidrogeno	291		
10.5 Reazioni del diidrogeno	293		
10.6 Composti dell'idrogeno	294		
10.7 Metodi generali di sintesi	302		
APPROFONDIMENTI	303		
ESERCIZI	303		
PROBLEMI	304		

13.2	I composti	342	15 Gli elementi del Gruppo 15	391	
13.3	I <i>cluster</i> di boro	344	Parte A: l'essenziale	391	
Parte B: il dettaglio		345	15.1	Gli elementi	391
13.4	Abbondanza e metodi di ottenimento	345	15.2	Composti semplici	393
13.5	Utilizzo degli elementi e dei loro composti	345	15.3	Ossidi e ossoanioni dell'azoto	394
13.6	I druri semplici di boro	346	Parte B: il dettaglio	394	
13.7	Trialogenuri di boro	348	15.4	Abbondanza e metodi di ottenimento	394
13.8	Composti boro-ossigeno	350	15.5	Impieghi	395
13.9	Composti del boro con l'azoto	350	15.6	Attivazione dell'azoto	397
13.10	Metallo boruri	352	15.7	Nitruri e azidi	398
13.11	Borani superiori e boridruri	353	15.8	Fosfuri	399
13.12	Metalloborani e carborani	358	15.9	Arseniuri, antimoniuri e bismuturi	399
13.13	Gli idruri di alluminio e gallio	359	15.10	I druri	400
13.14	Trialogenuri di alluminio, gallio, indio e tallio	360	15.11	Alogenuri	402
13.15	Alogenuri di alluminio, gallio, indio e tallio in basso stato di ossidazione	360	15.12	Ossoalogenuri	403
13.16	Osso composti di alluminio, gallio, indio e tallio	361	15.13	Ossidi e ossoanioni dell'azoto	403
13.17	Solfuri di gallio, indio e tallio	361	15.14	Ossidi di fosforo, arsenico, antimonio e bismuto	407
13.18	Composti con elementi del Gruppo 15	362	15.15	Ossoanioni di fosforo, arsenico, antimonio e bismuto	408
13.19	Fasi di Zintl	362	15.16	Polifosfati	409
13.20	Composti organometallici	362	15.17	Fosfazeni	410
APPROFONDIMENTI		363	15.18	Composti organometallici di arsenico, antimonio e bismuto	411
ESERCIZI		363	APPROFONDIMENTI		413
PROBLEMI		364	ESERCIZI		413
			PROBLEMI		414
14 Gli elementi del Gruppo 14		365	16 Gli elementi del Gruppo 16		415
Parte A: l'essenziale		365	Parte A: l'essenziale		415
14.1	Gli elementi	365	16.1	Gli elementi	415
14.2	Composti semplici	367	16.2	Composti semplici	417
14.3	Composti estesi silicio-ossigeno	369	16.3	Composti ciclici e <i>cluster</i>	419
Parte B: il dettaglio		369	Parte B: il dettaglio		420
14.4	Abbondanza e metodi di ottenimento	369	16.4	Ossigeno	420
14.5	Diamante e grafite	370	16.5	Reattività dell'ossigeno	421
14.6	Altre forme del carbonio	371	16.6	Zolfo	421
14.7	I druri	373	16.7	Selenio, tellurio e polonio	422
14.8	Composti con gli alogeni	375	16.8	I druri	423
14.9	Composti del carbonio con ossigeno e zolfo	377	16.9	Alogenuri	425
4.10	Composti semplici del silicio con l'ossigeno	380	16.10	Ossidi metallici	426
4.11	Ossidi di germanio, stagno e piombo	380	16.11	Solfuri, seleniuri, tellururi e poloniuri metallici	427
4.12	Composti con l'azoto	381	16.12	Ossidi	427
4.13	Carburi	382	16.13	Ossocidi dello zolfo	429
4.14	Siliciuri	383	16.14	Polianioni di zolfo, selenio e tellurio	433
4.15	Composti estesi silicio-ossigeno	384	16.15	Policationi di zolfo, selenio e tellurio	433
4.16	Composti organo-silicio	386	16.16	Composti zolfo-azoto	434
4.17	Composti organometallici	387	APPROFONDIMENTI		434
APPROFONDIMENTI		388	ESERCIZI		435
ESERCIZI		389	PROBLEMI		435
PROBLEMI		389			

17 Gli elementi del Gruppo 17	436		
Parte A: l'essenziale	436		
17.1 Gli elementi	436	19.4 Stati di ossidazione in un gruppo	475
17.2 Composti semplici	438	19.5 Andamenti strutturali	476
17.3 I composti interalogenici	440	19.6 Carattere nobile	477
Parte B: il dettaglio	441	Composti rappresentativi	478
17.4 Abbondanza, metodi di ottenimento e utilizzi	441	19.7 Alogenuri metallici	478
17.5 Strutture molecolari e proprietà	442	19.8 Ossidi metallici e osso complessi	479
17.6 Andamenti della reattività	444	19.9 Solfuri metallici e solfuro complessi	482
17.7 Pseudoalogeni	445	19.10 Nitruro complessi e complessi alchilidini	485
17.8 Proprietà speciali dei composti del fluoro	446	19.11 Composti con legami metallo-metallo e cluster	485
17.9 Caratteristiche strutturali	446	APPROFONDIMENTI	491
17.10 I composti interalogenici	447	ESERCIZI	491
17.11 Ossidi degli alogeni	450	PROBLEMI	491
17.12 Ossoacidi e ossoanioni	451	20 I complessi dei metalli del blocco d: struttura elettronica e proprietà	493
17.13 Aspetti termodinamici delle reazioni redox degli ossoanioni	452	Struttura elettronica	493
17.14 Andamenti delle velocità delle reazioni redox degli ossoanioni	452	20.1 Teoria del campo cristallino	493
17.15 Proprietà redox dei singoli stati di ossidazione	454	20.2 Teoria del campo di leganti	504
17.16 Fluorocarburi	455	Spettri elettronici	508
APPROFONDIMENTI	456	20.3 Spettri elettronici degli atomi	509
ESERCIZI	456	20.4 Spettri elettronici dei complessi	515
PROBLEMI	457	20.5 Bande a trasferimento di carica	519
18 Gli elementi del Gruppo 18	458	20.6 Regole di selezione e intensità	521
Parte A: l'essenziale	458	20.7 Luminescenza	523
18.1 Gli elementi	458	Magnetismo	524
18.2 Composti semplici	459	20.8 Magnetismo cooperativo	524
Parte B: il dettaglio	460	20.9 Complessi a transizione di spin	526
18.3 Abbondanza e metodi di ottenimento	460	APPROFONDIMENTI	527
18.4 Utilizzi	460	ESERCIZI	527
18.5 Sintesi e strutture dei fluoruri di xeno	461	PROBLEMI	528
18.6 Reazioni dei fluoruri di xeno	461	21 Chimica di coordinazione: reazioni dei complessi	530
18.7 Composti xeno-ossigeno	462	Reazioni di sostituzione dei leganti	530
18.8 Composti di inserzione dello xeno	463	21.1 Velocità di sostituzione dei leganti	530
18.9 Composti organoxeno	463	21.2 Classificazione dei meccanismi	532
18.10 Composti di coordinazione	464	Sostituzione dei leganti in complessi planari quadrati	536
18.11 Altri composti dei gas nobili	465	21.3 La nucleofilità del gruppo entrante	536
APPROFONDIMENTI	465	21.4 La forma dello stato di transizione	537
ESERCIZI	465	Sostituzione dei leganti in complessi ottaedrici	540
PROBLEMI	466	21.5 Leggi cinetiche e loro interpretazione	541
19 Gli elementi del blocco d	467	21.6 Attivazione dei complessi ottaedrici	542
Gli elementi	467	21.7 Idrolisi in ambiente basico	546
19.1 Abbondanza e metodi di ottenimento	467	21.8 Stereochimica	547
19.2 Proprietà fisiche	468	21.9 Reazioni di isomerizzazione	548
Andamenti delle proprietà chimiche	471	Reazioni redox	548
19.3 Stati di ossidazione lungo una serie	471	21.10 Classificazione delle reazioni redox	549
		21.11 Il meccanismo a sfera-interna	549
		21.12 Il meccanismo a sfera-esterna	551

Reazioni fotochimiche	555	22.24 Reazioni di inserzione migratoria-1,1	602
21.13 Reazioni immediate e ritardate	555	22.25 Inserzioni-1,2 e β -eliminazione di idruro	603
21.14 Reazioni d-d e a trasferimento di carica	556	22.26 α -, γ - e δ -eliminazioni di idruro e ciclotetrazioni	604
21.15 Transizioni in sistemi con legami metallo-metallo	556	APPROFONDIMENTI	605
APPROFONDIMENTI	557	ESERCIZI	605
ESERCIZI	557	PROBLEMI	606
PROBLEMI	558		
22 Chimica organometallica dei metalli d	560	23 Gli elementi del blocco f	608
Legame	561	Gli elementi	608
22.1 Configurazioni elettroniche stabili	561	23.1 Abbondanza e metodi di ottenimento	608
22.2 Numeri di elettroni di valenza preferiti	563	23.2 Proprietà fisiche e utilizzi	609
22.3 Conteggio degli elettroni e stati di ossidazione	563	La chimica dei lantanidi	610
22.4 Nomenclatura	566	23.3 Andamenti generali	610
Ligandi	567	23.4 Proprietà elettroniche, ottiche e magnetiche	612
22.5 Monossido di carbonio	567	23.5 Composti ionici binari	616
22.6 Fosfine	569	23.6 Ossidi ternari e ossidi complessi	617
22.7 Complessi idrurici e con diidrogeno	570	23.7 Composti di coordinazione	619
22.8 Leganti η^1 -alchilici, -alchenilici, -alchinilici e -arilici	571	23.8 Composti organometallici	620
22.9 Leganti η^2 -alcheni e -alchini	572	La chimica degli attinidi	622
22.10 Dieni e polieni non-coniugati	573	23.9 Andamenti generali	622
22.11 Butadiene, ciclobutadiene e cicloottatetraene	573	23.10 Spettri elettronici	624
22.12 Benzene e altri areni	575	23.11 Torio e uranio	625
22.13 Il legante allile	576	23.12 Nettunio, plutonio e americio	626
22.14 Ciclopentadiene e cicloeptatriene	577	APPROFONDIMENTI	627
22.15 Carbeni	579	ESERCIZI	627
22.16 Alcheni, idrogeni agostici e gas nobili	579	PROBLEMI	628
22.17 Diazoto e monossido d'azoto	580		
Composti	581	Appendici	
22.18 Carbonili dei metalli del blocco d	581	Appendice 1	Raggi ionici selezionati 629
22.19 Metalloeni	588	Appendice 2	Proprietà elettroniche degli elementi 631
22.20 Legame metallo-metallo e <i>cluster</i> metallici	593	Appendice 3	Potenziali standard 633
Reazioni	597	Appendice 4	Tabelle dei caratteri 646
22.21 Sostituzione dei leganti	597	Appendice 5	Orbitali di gruppo 651
22.22 Addizione ossidativa ed eliminazione riduttiva	599	Appendice 6	Diagrammi di Tanabe-Sugano 655
22.23 Metatesi dei legami σ	601	Indice analitico	659