

Indice

UNITÀ E NOTAZIONI

- 1 **INTRODUZIONE**
- 2 **La natura della materia: orientamento e premesse teoriche**
 - Introduzione
- 5 0.1 Il mondo al microscopio
Le regole quantiche - Gli insiemi di molecole - Le combinazioni di atomi e molecole
- 15 0.2 Gli stati di aggregazione della materia
Lo stato solido - Lo stato liquido - Lo stato gassoso - Le trasformazioni della materia
- 21 0.3 Forza, pressione ed energia

PARTE I - L'EQUILIBRIO

- 24 **1 Le proprietà dei gas**
 - Introduzione
 - 25 1.1 Le equazioni di stato: il gas ideale
La reazione alla pressione: la legge di Boyle - La reazione alla temperatura: la legge di Gay-Lussac e Charles - La dipendenza dalla quantità: il principio di Avogadro - Riuniamo i frammenti: la costante dei gas
 - 28 1.2 Le miscele gassose: pressione parziale
 - 30 1.3 Le deviazioni dal comportamento ideale
 - 33 1.4 Un'equazione di stato per i gas non perfetti
L'influenza del volume molecolare - L'influenza delle forze attrattive - I gas a confronto - La portata dell'equazione di van der Waals
 - 40 Problemi
- 44 **2 Il Primo Principio: i concetti**
 - Introduzione
 - 45 2.1 Il calore, il lavoro e la conservazione dell'energia
 - 48 2.2 Il lavoro
La libera espansione nel vuoto - L'espansione a pressione costante - L'espansione reversibile
 - 55 2.3 Il calore
La capacità termica - L'entalpia - Facciamo l'inventario
 - 60 2.4 Che cosa sono il lavoro e il calore?
 - 61 Problemi
- 64 **3 Il Primo Principio: il meccanismo**
 - Introduzione
 - 65 3.1 Funzioni di stato e differenziali
 - 71 3.2 Il meccanismo all'opera nel Primo Principio
Come varia l'energia interna con la temperatura - Come varia l'entalpia con la temperatura - La relazione fra C_v e C_p - Il lavoro nell'espansione adiabatica
 - 83 3.3 Considerazioni sui processi isotermi e adiabatici, reversibili e irreversibili
 - 85 Problemi

88 4 Il Primo Principio in azione: termochimica

Introduzione

- 89 4.1 Il calore nelle reazioni chimiche
L'entalpia di reazione - La variazione di entalpia standard - La legge di Hess e l'entalpia di reazione - Come dipendono dalla temperatura le entalpie di reazione - La relazione fra ΔH e ΔU - Misure calorimetriche di ΔH e ΔU
- 95 4.2 Classificazione del calore
L'entalpia dei cambiamenti fisici e chimici - L'entalpia degli ioni in soluzione
- 102 Problemi

106 5 Il Secondo Principio: i concetti

Introduzione

- 109 5.1 Misuriamo la dispersione: l'entropia del sistema
Il concetto statistico di entropia - Il concetto termodinamico di entropia
- 115 5.2 Come varia l'entropia dell'universo
Come cambia l'entropia quando si riscalda un sistema - Come cambia l'entropia in una transizione di stato - Come determinare la variazione di entropia in una trasformazione irreversibile - La variazione entropica dell'ambiente
- 121 5.3 Soffermiamoci sul sistema
Qualche considerazione sulla funzione di Helmholtz - Qualche considerazione sulla funzione di Gibbs
- 124 5.4 Determiniamo l'entropia e la funzione di Gibbs
- 127 5.5 Altri enunciati del Secondo Principio
- 128 Problemi

132 6 Il Secondo Principio: il meccanismo

Introduzione

- 133 6.1 Combiniamo il Primo e il Secondo Principio
Un primo modo di leggere l'equazione fondamentale - Un altro modo di leggere l'equazione fondamentale
- 135 6.2 Le proprietà della funzione di Gibbs
Dipendenza della funzione di Gibbs dalla temperatura - Dipendenza della funzione di Gibbs dalla pressione - Il potenziale chimico dei gas ideali - I gas reali: la fugacità - L'importanza della fugacità - Gli stati standard dei gas reali
- 145 6.3 I sistemi aperti e i mutamenti di composizione
- 147 Problemi

150 7 I cambiamenti di stato: trasformazioni fisiche dei materiali puri

Introduzione

- 151 7.1 Stabilità delle fasi
- 153 7.2 Come descrivere gli equilibri fra le fasi: i diagrammi di stato
La curva limite solido-liquido - La curva limite liquido-gas - La curva limite solido-gas - L'equilibrio solido-liquido-gas
- 159 7.3 Un primo sguardo alla regola delle fasi
- 160 7.4 Quattro sistemi reali
- 163 7.5 Alcune altre considerazioni a proposito delle transizioni di stato
- 165 7.6 Un problema pratico: come realizzare le basse temperature
Gli aspetti energetici della refrigerazione - La smagnetizzazione adiabatica: sulla via dello zero assoluto
- 168 7.7 La regione interfase: le superficie
Bolle e gocce - Capillarità
- 174 Problemi

178 8 I cambiamenti di stato: trasformazioni fisiche di miscele semplici

Introduzione

- 179 8.1 Affrontiamo lo studio delle miscele: grandezze molari parziali
- 182 8.2 La termodinamica dei processi di mescolamento
Perché i gas si mescolano (ma qualche volta no) - Il potenziale chimico dei liquidi - Perché alcuni liquidi si mescolano

- 189 8.3 Soluzioni di soluti non volatili: le proprietà colligative
Il punto di ebollizione si eleva - Il punto di congelamento si abbassa - Come ricavare la solubilità - L'osmosi
- 198 8.4 Miscele di liquidi volatili
I diagrammi della tensione di vapore - Come interpretare la distillazione
- 204 8.5 Le soluzioni reali e l'attività
- 209 8.6 La modificazione della tensione superficiale ad opera del soluto
- 212 Appendice: il metodo delle intersezioni
- 213 Problemi
- 218 **9 I cambiamenti di stato: le reazioni chimiche**
- Introduzione
- 220 9.1 Da quale parte si va in discesa?
Una ricetta per le costanti di equilibrio: i gas reali - Un'altra ricetta: le reazioni reali
- 228 9.2 La risposta delle reazioni alle condizioni sperimentali
della temperatura - Come reagisce l'equilibrio alla pressione - La funzione di Gibbs molare standard della temperatura - Come reagisce l'equilibrio alla pressione - La funzione di Gibbs molare parziale
- 235 9.3 Alcune applicazioni a sistemi particolari
L'estrazione dei metalli dai propri ossidi - L'attività biologica: la termodinamica dell'ATP - L'attività biologica: la termodinamica della respirazione
- 241 Problemi
- 246 **10 Gli equilibri: generalità**
- Introduzione
- 247 10.1 La regola delle fasi
Che cosa mai s'intende per «fase»? - Che cosa s'intende «per componente»?
- 251 10.2 Sistemi ad un solo componente
- 252 10.3 Sistemi a due componenti
Come interpretare i diagrammi di composizione liquido-vapore - Come interpretare i diagrammi di stato liquido-liquido - La distillazione dei liquidi parzialmente miscibili - Come interpretare i diagrammi di stato liquido-solido - Come tener conto delle reazioni - L'acciaio - Ultrapurezza e impurezza controllata: la raffinazione a zona
- 265 10.4 Sistemi a tre componenti
La scelta delle coordinate triangolari - Liquidi parzialmente miscibili - Il ruolo dei sali aggiunti
- 270 Problemi
- 274 **11 L'elettrochimica dell'equilibrio: ioni ed elettrodi**
- Introduzione
- 275 11.1 L'attività degli ioni in soluzione
Attività e stati standard
- 277 11.2 Un modello per gli ioni in soluzione: la teoria di Debye e Hückel
L'atmosfera ionica - Il coefficiente di attività - Verifiche sperimentali, miglioramenti ed estensioni
- 288 11.3 Il ruolo degli elettrodi
Il potenziale elettrochimico - La differenza di potenziale all'interfaccia
- 292 11.4 Il potenziale elettrico all'interfaccia
L'elettrodo a gas/metallo inerte - L'elettrodo a ione/sale insolubile/metallo (elettrodo di seconda specie) - Elettrodi di ossidoriduzione - I contatti liquidi - Il potenziale di membrana
- 299 Appendice: elettrostatica
- 300 Problemi
- 304 **12 L'elettrochimica dell'equilibrio: le celle elettrochimiche (elementi galvanici chimici)**
- Introduzione
- 305 12.1 Gli elementi galvanici chimici (celle elettrochimiche)
F.e.m. e potenziali elettrodi - La convenzione sui segni - Come dipende dalla concentrazione la f.e.m.
- 314 12.2 I potenziali elettrodi standard
La determinazione dei potenziali elettrodi standard - La misura dei coefficienti di attività
- 317 12.3 Dati termodinamici ricavabili dalla f.e.m.
La misura di ΔG^\ominus - Come dipende la f.e.m. dalla temperatura
- 320 12.4 Alcune applicazioni elementari della misura della f.e.m.
Prodotti di solubilità - Le titolazioni potenziometriche - pK e pH
- 328 Problemi

PARTE II - LA STRUTTURA**334 13 Il mondo microscopico: la teoria dei quanti**

Introduzione

- 335 13.1 La meccanica classica: alcune idee centrali
 338 13.2 Le insufficienze della fisica classica
 La radiazione del corpo nero - La capacità termica - L'effetto fotoelettrico - L'effetto Compton - La diffrazione elettronica - Spettri atomici e molecolari
- 346 13.3 La dinamica dei sistemi microscopici
 L'equazione di Schrödinger - L'interpretazione della funzione d'onda - La quantizzazione
- 352 13.4 Il moto traslazionale
 L'equazione di Schrödinger e la sua soluzione - Le proprietà delle soluzioni
- 356 13.5 Il moto vibrazionale
- 359 13.6 Il moto rotatorio
 La rotazione nel piano - La rotazione nello spazio tridimensionale - Il carattere quantizzato dall'orientazione nello spazio - Lo spin - Il modello vettoriale
- 369 13.7 Alcuni aspetti matematici della teoria quantistica
- 372 Problemi

376 14 La struttura degli atomi e gli spettri atomici

Introduzione

- 377 14.1 La struttura e lo spettro dell'idrogeno atomico
 La struttura dell'atomo di idrogeno - Gli orbitali atomici - Le regole di selezione spettroscopica
- 386 14.2 La struttura degli atomi polielettronici
 Il principio dell'*Aufbau* - I potenziali di ionizzazione - Gli orbitali autoconsistenti
- 392 14.3 Gli spettri degli atomi complessi
 L'interazione spin-orbita - Simboli di termine e regole di selezione - L'effetto dei campi magnetici
- 400 Problemi

404 15 La struttura delle molecole

Introduzione

- 405 15.1 La struttura dello ione molecolare dell'idrogeno
 La teoria degli orbitali molecolari applicata all' H_2^+ - Orbitali leganti e orbitali antileganti
- 409 15.2 La struttura delle molecole biatomiche
 La molecola di idrogeno - Gli orbitali molecolari omonucleari - La sovrapposizione s, p e l'integrale di sovrapposizione - La configurazione delle molecole biatomiche - Ancora a proposito di notazione - La struttura delle molecole biatomiche eteronucleari - Legami covalenti, polari e ionici
- 420 15.3 La struttura delle molecole poliatomiche
 L'ibridizzazione - La forma delle molecole poliatomiche
- 426 15.4 Idrocarburi insaturi e idrocarburi aromatici
 Il benzene e la stabilità aromatica
- 428 15.5 I metalli
 Gli orbitali molecolari nei metalli: la struttura a bande (zone)
- 431 15.6 I complessi dei metalli di transizione: la teoria del campo di leganti
- 435 15.7 La teoria del legame di valenza
 Risonanza e aromaticità
- 438 Problemi

442 16 La simmetria: rappresentazione e conseguenze

Introduzione

- 443 16.1 Elementi di simmetria degli oggetti
 La classificazione delle molecole secondo simmetria - Alcune conseguenze immediate della simmetria
- 452 16.2 Gruppi, rappresentazioni e caratteri
 La rappresentazione delle trasformazioni - Il carattere delle operazioni di simmetria - Rappresentazioni irriducibili - Trasformazioni di altre basi
- 462 16.3 L'utilizzazione delle tavole dei caratteri
 Integrali che si annullano - Orbitali a sovrapposizione non nulla - Regole di selezione - Orbitali di simmetria
- 469 16.4 Simmetria cristallina
 I cristalli visti di fuori: simmetria e classificazione - I cristalli visti di dentro: reticoli e celle elementari - I gruppi spaziali: la disposizione delle celle elementari nello spazio - Le proprietà dei cristalli

- 476 Appendice: le matrici
478 Problemi
- 482 17 La determinazione della struttura molecolare: spettri rotazionali e vibrazionali**
- Introduzione
- 483 17.1 Caratteri generali della spettroscopia
L'intensità delle righe spettrali - Popolazione e intensità - Regole di selezione e intensità - Larghezza delle righe - Emissione stimolata - Emissione spontanea
- 491 17.2 Spettri rotazionali puri
I livelli energetici rotazionali - Molecole assimilabili a rotatori sferici - Molecole assimilabili a rotatori simmetrici (r.sm.) - Molecole lineari - Transizioni rotazionali - Spettri Raman rotazionali
- 499 17.3 Le vibrazioni nelle molecole biatomiche
Vibrazioni molecolari - Gli spettri vibrazionali delle molecole biatomiche - Gli spettri vibrorotazionali - Gli spettri Raman vibrazionali delle molecole biatomiche
- 507 17.4 Le vibrazioni nelle molecole poliatomiche
Gli spettri vibrazionali delle molecole poliatomiche - Gli spettri Raman vibrazionali delle molecole poliatomiche
- 512 Problemi
- 516 18 La determinazione della struttura molecolare: spettroscopia elettronica**
- Introduzione
- 518 18.1 Misure di intensità
- 521 18.2 I cromofori
- 524 18.3 La struttura vibrazionale e il principio di Franck e Condon
- 527 18.4 Come si risolvono gli stati elettronici eccitati
La fluorescenza - La fosforescenza - L'effetto Laser - Dissociazione e predissociazione
- 533 18.5 La spettroscopia fotoelettronica
- 537 Problemi
- 542 19 La determinazione della struttura molecolare: tecniche basate sulla risonanza**
- Introduzione
- 543 19.1 La risonanza di spin elettronico
La tecnica - Il fattore g - La struttura iperfine e le interazioni iperfini - Forma delle righe e rilassamento
- 552 19.2 La risonanza magnetica nucleare
La tecnica - Lo spostamento chimico - La struttura fine - Forma delle righe e processi cinetici
- 559 19.3 La spettroscopia Mössbauer
L'emissione e l'assorbimento dei raggi γ - Lo spettrometro di Mössbauer - Dati ottenibili dagli spettri
- 563 Problemi
- 566 20 La termodinamica statistica: i concetti**
- Introduzione
- 567 20.1 Sistemi, insiemi e distribuzioni
Il limite termodinamico - Il primo punto di vista: il ruolo del serbatoio - Il secondo punto di vista: le distribuzioni dominanti - La distribuzione più probabile
- 576 20.2 Le funzioni di ripartizione
La funzione di ripartizione canonica - La funzione di ripartizione molecolare - La funzione di ripartizione traslazionale - Il parametro β - Interpretiamo la funzione di ripartizione
- 585 20.3 La termodinamica statistica e il Secondo Principio
Calore, lavoro ed entropia statistica - L'entropia di un gas monoatomico
- 589 Appendice 20A1: i moltiplicatori indeterminati
- 590 Appendice 20A2: statistica quantistica
- 593 Problemi
- 596 21 La termodinamica statistica: il meccanismo**
- Introduzione
- 597 21.1 Come calcolare la funzione di ripartizione
Il contributo traslazionale - Il contributo rotazionale - Il contributo vibrazionale - Il contributo elettronico - La funzione di ripartizione complessiva
- 603 21.2 Come calcolare le funzioni termodinamiche

- 605 21.3 Le applicazioni della termodinamica statistica
L'energia media e il principio di equipartizione - Le capacità termiche - L'entropia residua - Le costanti di equilibrio
- 619 Problemi

624 22 La determinazione della struttura molecolare: metodi basati sulla diffrazione

Introduzione

- 625 22.1 Caratteristiche generali della diffrazione
- 627 22.2 I reticoli cristallini
Come contrassegnare i piani: gli indici di Miller
- 629 22.3 Cristallografia: metodi basati sui raggi X
Il metodo delle polveri - La determinazione della struttura cristallina - Il problema della fase - Il procedimento dell'analisi strutturale
- 642 22.4 Quali conoscenze ricaviamo dall'analisi ai raggi X
L'impacchettamento di sfere identiche fra loro: i cristalli metallici - I cristalli ionici - La configurazione assoluta delle molecole
- 647 22.5 La diffrazione neutronica
- 648 22.6 La diffrazione elettronica
- 651 Appendice: la diffrazione come proprietà corpuscolare
- 655 Problemi

660 23 Le proprietà elettriche e magnetiche delle molecole

Introduzione

- 661 23.1 Le proprietà elettriche
Il momento di dipolo permanente - La determinazione dei momenti dipolari - La polarizzabilità - La polarizzabilità alle alte frequenze: l'indice di rifrazione - L'attività ottica - Le proprietà additive
- 673 23.2 Le forze intermolecolari
Interazioni dipolo-dipolo - Interazioni dipolo-dipolo indotto - Interazioni dipolo indotto-dipolo indotto - Interazioni repulsive e totali
- 677 23.3 Il ruolo delle forze intermolecolari
I reticoli ionici - Le interazioni molecolari nei raggi molecolari - Le deviazioni dei gas - La struttura — per quel tanto che esiste — dei liquidi
- 688 23.4 Le proprietà magnetiche
Il momento magnetico permanente - Momenti magnetici indotti
- 692 Problemi

PARTE III - LA TRASFORMAZIONE

698 24 L'agitazione molecolare: teoria cinetica dei gas

Introduzione

- 700 24.1 I calcoli fondamentali
La pressione esercitata dai gas - Valori medi e distribuzioni - La distribuzione delle velocità molecolari
- 708 24.2 Gli urti
Gli urti intermolecolari - Gli urti contro le pareti e le superficie
- 711 24.3 Fenomeni di trasporto
Il flusso - La velocità di effusione - La velocità di diffusione - La conducibilità termica - La viscosità nei gas
- 721 Problemi

724 25 Le molecole in movimento: trasporto di ioni e diffusione molecolare

Introduzione

- 725 25.1 Il trasporto di ioni
Il moto ionico: i fatti sperimentali - La mobilità ionica - Conduttività e interazioni ioniche
- 737 25.2 Gli aspetti fondamentali del trasporto molecolare
La diffusione: il punto di vista termodinamico - La diffusione come processo che dipende dal tempo - La diffusione: il punto di vista statistico - La situazione generale in sintesi
- 746 Appendice: la misura dei numeri di trasporto
- 748 Problemi

752 26 La velocità delle reazioni chimiche

Introduzione

753 26.1 Cinetica chimica empirica

755 26.2 La velocità di reazione

Equazioni cinetiche e costanti di velocità - La determinazione della legge cinetica: forme integrate delle equazioni - Il semiperiodo - Riassumiamo i criteri generali

764 26.3 Alla base delle leggi cinetiche

Reazioni semplici - Come dipende dalla temperatura la velocità di una reazione semplice - Le reazioni che si arrestano all'equilibrio - Le reazioni consecutive e lo stato stazionario - Reazioni del primo ordine

776 26.4 Le reazioni complesse

Le reazioni a catena - Le esplosioni - Le reazioni fotochimiche - La catalisi

785 26.5 Le reazioni veloci

La fotolisi a lampo - Le tecniche di flusso - I metodi di rilassamento

790 Problemi

796 27 La dinamica di reazione molecolare

Introduzione

798 27.1 Gli incontri molecolari

La teoria degli urti - Le reazioni in soluzione: l'influenza della diffusione

804 27.2 La teoria del complesso attivato

La coordinata di reazione e lo stato di transizione - Formazione e decadimento del complesso attivato - Come applicare l'equazione di Eyring - Gli aspetti termodinamici - Le reazioni in soluzione

813 27.3 La dinamica degli urti molecolari

Gli incontri reattivi: aspetti generali - Alcuni risultati degli studi sui raggi molecolari

821 Problemi

824 28 I processi sulle superficie solide

Introduzione

825 28.1 Accrescimento e struttura delle superficie

Come si accrescono i cristalli - I metodi sperimentali per lo studio delle superficie

832 28.2 L'adsorbimento superficiale

L'adsorbimento fisico e chimico - Le specie adsorbite chimicamente - Gli aspetti quantitativi dell'adsorbimento: le isoterme di adsorbimento

841 28.3 L'attività catalitica delle superficie

La catalisi - Esempi di processi catalitici - L'idrogenazione - L'ossidazione - Cracking e reforming

848 Problemi

852 29 Elettrochimica dinamica

Introduzione

853 29.1 I processi agli elettrodi

Il doppio strato all'interfaccia - La velocità di trasferimento della carica - La sovratensione - Altri aspetti di deviazione dall'equilibrio

866 29.2 I processi elettrochimici

Sviluppo di gas e deposizione all'elettrodo - L'influenza della corrente sul potenziale della cella

871 29.3 Produzione e accumulazione di energia

Produzione di energia negli elementi (pile) a combustibile - Gli accumulatori

874 29.4 La corrosione

La termodinamica della corrosione - La cinetica della corrosione - Metodi per inibire la corrosione

879 Problemi

883 **Bibliografia originale**894 **Bibliografia italiana**895 **Risposte dei problemi**905 **Indice delle tabelle**907 **Indice analitico**