

Indice

Prefazione	V	Strutture dei metalli e delle leghe	64
Gli Autori	VI	3.4 Politipismo	64
Ringraziamenti	VII	3.5 Strutture a impaccamento non-compatto	65
Struttura del libro	VIII	3.6 Polimorfismo dei metalli	65
Abbreviazioni chimiche	XV	3.7 I raggi atomici dei metalli	66
		3.8 Leghe e composti interstiziali	67
1 Struttura atomica	1	Solidi ionici	72
Strutture degli atomi idrogenoidi	2	3.9 Strutture caratteristiche di solidi ionici	72
1.1 Informazioni spettroscopiche	2	3.10 Razionalizzazione delle strutture	80
1.2 Alcuni principi di quantomeccanica	5	Aspetti energetici del legame ionico	83
1.3 Orbitali atomici	7	3.11 Entalpia reticolare e ciclo di Born-Haber	83
Atomi polielettronici	12	3.12 Calcolo delle entalpie reticolari	85
1.4 Penetrazione e schermatura	12	3.13 Confronto tra valori sperimentali e teorici	87
1.5 Principio del riempimento progressivo	15	3.14 L'equazione di Kapustinskii	88
1.6 Classificazione degli elementi	17	3.15 Conseguenze delle entalpie reticolari	89
1.7 Proprietà atomiche	20	Difetti e non-stechiometria	92
Esercizi	27	3.16 Origini dei difetti e loro tipologie	93
		3.17 Composti non-stechiometrici e soluzioni solide	95
2 Struttura molecolare e legame	29	Strutture elettroniche dei solidi	98
Strutture di Lewis	29	3.18 Conducibilità dei solidi inorganici	98
2.1 La regola dell'ottetto	29	3.19 Bande formate per sovrapposizione di orbitali atomici	99
2.2 Risonanza	30	3.20 Semiconduzione	102
2.3 Il modello VSEPR	31	Informazioni aggiuntive: l'equazione di Born-Mayer	105
Teoria del legame di valenza	34	Esercizi	105
2.4 La molecola di idrogeno	34	4 Simmetria molecolare	107
2.5 Molecole biatomiche omonucleari	35	Introduzione all'analisi della simmetria	107
2.6 Molecole poliatomiche	35	4.1 Operazioni, elementi di simmetria e gruppi puntuali	107
Teoria dell'orbitale molecolare	38	4.2 Tabelle dei caratteri	113
2.7 Introduzione alla teoria	38	Applicazioni della simmetria	115
2.8 Molecole biatomiche omonucleari	40	4.3 Molecole polari	115
2.9 Molecole biatomiche eteronucleari	43	4.4 Molecole chirali	116
2.10 Proprietà dei legami	46	4.5 Vibrazioni molecolari	117
Proprietà dei legami, entalpie di reazione e cinetica	47	Simmetrie degli orbitali molecolari	119
2.11 Lunghezza di legame	48	4.6 Gli orbitali di gruppo: combinazioni lineari di orbitali atomici adattate per simmetria	120
2.12 Forza del legame ed entalpia di reazione	48	4.7 La costruzione degli orbitali molecolari	122
2.13 Elettronegatività ed entalpia di legame	50	4.8 L'analogia vibrazionale	124
2.14 Un'introduzione alla catalisi	52	Rappresentazioni	124
Esercizi	54	4.9 La riduzione di una rappresentazione	124
3 Strutture di solidi semplici	55	4.10 Operatori di proiezione	126
Descrizione delle strutture dei solidi	56	4.11 Molecole poliatomiche	126
3.1 Celle unitarie e descrizione delle strutture cristalline	56	Esercizi	131
3.2 L'impaccamento compatto di sfere	59		
3.3 Interstizi nelle strutture a impaccamento compatto	61		

5 Acidi e basi	132	7 Ossidazione e riduzione	190
Acidità di Brønsted	133	Potenziali di riduzione	191
5.1 Equilibri di trasferimento di protoni in acqua	133	7.1 Semi-reazioni redox	191
Caratteristiche degli acidi di Brønsted	139	7.2 Potenziali standard e spontaneità	192
5.2 Andamenti periodici nella forza degli aquoacidi	140	7.3 Andamenti dei potenziali standard	194
5.3 Ossiacidi semplici	141	7.4 La serie elettrochimica	196
5.4 Ossidi anidri	143	7.5 L'equazione di Nernst	197
5.5 Formazione di poliossidi	145	Stabilità redox	198
Acidità di Lewis	146	7.6 L'influenza del pH	198
5.6 Esempi di acidi e basi di Lewis	147	7.7 Reazioni con l'acqua	199
5.7 Caratteristiche degli acidi di Lewis a seconda del gruppo	148	7.8 Ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico	200
5.8 Legame a idrogeno	151	7.9 Disproporzione e comproporzione	201
Reazioni e proprietà degli acidi e delle basi di Lewis	152	7.10 L'influenza della complessazione	202
5.9 I tipi fondamentali di reazioni	153	7.11 Relazione tra solubilità e potenziali standard	202
5.10 Fattori che governano le interazioni tra acidi e basi di Lewis	153	Presentazione grafica dei dati di potenziale	203
5.11 Parametri termodinamici di acidità di Lewis	156	7.12 I diagrammi di Latimer	203
Solventi non-acquosi	156	7.13 I diagrammi di Frost	205
5.12 Effetto livellante del solvente	156	7.14 Trasferimento di elettroni accoppiato a quello di protoni: i diagrammi di Pourbaix	208
5.13 La funzione di acidità di Hammett e le sue applicazioni ad acidi forti e concentrati	158	7.15 Applicazioni in chimica ambientale: acque naturali	209
5.14 La definizione di acidi e basi a seconda del solvente	158	Estrazione chimica degli elementi	210
5.15 Solventi come acidi e basi	159	7.16 Riduzione chimica	210
Applicazioni della chimica acido-base	162	7.17 Ossidazione chimica	214
5.16 Superacidi e superbasi	162	7.18 Estrazione elettrochimica	215
5.17 Reazioni acido-base eterogenee	163	Esercizi	216
Esercizi	163	8 Metodi fisici in chimica inorganica	218
6 Introduzione ai composti di coordinazione	165	Metodi di diffrazione	218
Il linguaggio della chimica di coordinazione	166	8.1 Diffrazione di raggi X	218
6.1 Leganti rappresentativi	166	8.2 Diffrazione di neutroni	223
6.2 Nomenclatura	169	Spettroscopie di assorbimento e di emissione	224
Composizione e geometria	170	8.3 Spettroscopia ultravioletta-visibile	225
6.3 Numeri di coordinazione bassi	171	8.4 Spettroscopia di fluorescenza o di emissione	228
6.4 Numeri di coordinazione intermedi	171	8.5 Spettroscopie infrarossa e Raman	229
6.5 Numeri di coordinazione elevati	174	Tecniche di risonanza	232
6.6 Complessi polimetallici	175	8.6 Risonanza magnetica nucleare	233
Isomeria e chiralità	176	8.7 Risonanza paramagnetica elettronica	238
6.7 Complessi planari quadrati	176	8.8 Spettroscopia Mössbauer	240
6.8 Complessi tetraedrici	178	Tecniche di ionizzazione	241
6.9 Complessi bipiramidali trigonali e piramidali a base quadrata	178	8.9 Spettroscopia di fotoelettroni	241
6.10 Complessi ottaedrici	179	8.10 Spettroscopia di assorbimento di raggi X	242
6.11 Chiralità dei leganti	182	8.11 Spettrometria di massa	243
Aspetti termodinamici della formazione dei complessi	183	Analisi chimica	246
6.12 Costanti di formazione	183	8.12 Spettroscopia di assorbimento atomico	246
6.13 Andamenti delle costanti di formazione consecutive	185	8.13 Analisi CHN	246
6.14 Effetto chelante ed effetto macrociclo	186	8.14 Analisi elementare tramite fluorescenza di raggi X	247
6.15 Effetti sterici e delocalizzazione elettronica	187	8.15 Analisi termica	248
Esercizi	189	Magnetometria e suscettività magnetica	249
		Tecniche elettrochimiche	251
		Microscopia	253
		8.16 Microscopia con sonda a scansione	253
		8.17 Microscopia elettronica	254
		Esercizi	254

9 Andamenti periodici	256	Parte B: Il dettaglio	323
Proprietà periodiche degli elementi	256	12.4 Abbondanza e metodi di ottenimento	323
9.1 Configurazioni elettroniche di valenza	256	12.5 Impieghi degli elementi e dei loro composti	324
9.2 Parametri atomici	257	12.6 Idruri	325
9.3 Presenza in natura	262	12.7 Alogenuri	326
9.4 Carattere metallico	263	12.8 Ossidi, solfuri e idrossidi	328
9.5 Stati di ossidazione	263	12.9 Nitruri e carburi	330
Caratteristiche periodiche dei composti	266	12.10 Sali degli ossiacidi	331
9.6 Presenza di elettroni spaiati	266	12.11 Solubilità, idratazione e berillati	334
9.7 Numeri di coordinazione	267	12.12 Composti di coordinazione	335
9.8 Andamenti dell'entalpia di legame	268	12.13 Composti organometallici	336
9.9 Composti binari	269	12.14 Composti del Gruppo 2 in basso stato di ossidazione	338
9.10 Aspetti allargati della periodicità	271	Esercizi	338
9.11 Natura anomala del primo membro di ciascun gruppo	273	13 Gli elementi del Gruppo 13	339
Esercizi	275	Parte A: L'essenziale	339
10 Idrogeno	276	13.1 Gli elementi	340
Parte A: L'essenziale	276	13.2 I composti	341
10.1 L'elemento	277	13.3 Cluster di boro e boruri	344
10.2 Composti semplici	278	Parte B: Il dettaglio	345
Parte B: Il dettaglio	281	13.4 Abbondanza e metodi di ottenimento	345
10.3 Proprietà nucleari	282	13.5 Impieghi degli elementi e dei loro composti	346
10.4 Produzione del diidrogeno	283	13.6 Idruri di boro semplici	347
10.5 Reazioni del diidrogeno	285	13.7 Trialogenuri di boro	350
10.6 Composti dell'idrogeno	286	13.8 Composti boro-ossigeno	351
10.7 Metodi generali per la sintesi di composti binari dell'idrogeno	297	13.9 Composti del boro con l'azoto	352
Esercizi	298	13.10 Metallo boruri	354
11 Gli elementi del Gruppo 1	299	13.11 Borani superiori e boroidruri	355
Parte A: L'essenziale	299	13.12 Metalloborani e carborani	360
11.1 Gli elementi	299	13.13 Gli idruri di alluminio, gallio, indio e tallio	362
11.2 Composti semplici	301	13.14 Trialogenuri di alluminio, gallio, indio e tallio	363
11.3 Le proprietà atipiche del litio	302	13.15 Alogenuri di alluminio, gallio, indio e tallio in basso stato di ossidazione	363
Parte B: Il dettaglio	303	13.16 Ossocomposti di alluminio, gallio, indio e tallio	364
11.4 Abbondanza e metodi di ottenimento	303	13.17 Solfuri di gallio, indio e tallio	365
11.5 Impieghi degli elementi e dei loro composti	304	13.18 Composti con gli elementi del Gruppo 15	365
11.6 Idruri	307	13.19 Fasi di Zintl	366
11.7 Alogenuri	307	13.20 Composti organometallici	366
11.8 Ossidi e composti correlati	309	Esercizi	368
11.9 Solfuri, seleniuri e tellururi	310	14 Gli elementi del Gruppo 14	369
11.10 Idrossidi	311	Parte A: L'essenziale	369
11.11 Composti degli ossiacidi	311	14.1 Gli elementi	369
11.12 Nitruri e carburi	313	14.2 Composti semplici	372
11.13 Solubilità e idratazione	314	14.3 Composti estesi silicio-ossigeno	373
11.14 Soluzioni in ammoniaca liquida	314	Parte B: Il dettaglio	374
11.15 Fasi di Zintl contenenti metalli alcalini	315	14.4 Abbondanza e metodi di ottenimento	374
11.16 Composti di coordinazione	316	14.5 Diamante e grafite	374
11.17 Composti organometallici	317	14.6 Altre forme del carbonio	376
Esercizi	318	14.7 Idruri	379
12 Gli elementi del Gruppo 2	319	14.8 Composti con gli alogeni	381
Parte A: L'essenziale	319	14.9 Composti del carbonio con ossigeno e zolfo	385
12.1 Gli elementi	319	14.10 Composti semplici del silicio con l'ossigeno	388
12.2 Composti semplici	321	14.11 Ossidi di germanio, stagno e piombo	389
12.3 Le proprietà atipiche del berillio	322	14.12 Composti con l'azoto	389
		14.13 Carburi	390
		14.14 Siliciuri	393

14.15	Composti estesi silicio-ossigeno	393	Parte B: Il dettaglio	457	
14.16	Composti organosilicio e organogermanio	396	17.4	Abbondanza, metodi di ottenimento e impieghi	457
14.17	Composti organometallici	397	17.5	Strutture molecolari e proprietà	458
Esercizi		398	17.6	Andamenti della reattività	461
15 Gli elementi del Gruppo 15		400	17.7	Pseudoalogeni	462
Parte A: L'essenziale		400	17.8	Proprietà speciali dei composti del fluoro	463
15.1	Gli elementi	400	17.9	Caratteristiche strutturali	464
15.2	Composti semplici	402	17.10	Composti interalogenici	464
15.3	Ossidi e ossianioni dell'azoto	403	17.11	Ossidi degli alogeni	468
Parte B: Il dettaglio		404	17.12	Ossiacidi e ossianioni	469
15.4	Abbondanza e metodi di ottenimento	404	17.13	Aspetti termodinamici delle reazioni redox degli ossianioni	470
15.5	Impieghi	405	17.14	Andamenti delle velocità delle reazioni redox degli ossianioni	471
15.6	Attivazione dell'azoto	408	17.15	Proprietà redox dei singoli stati di ossidazione	472
15.7	Nitruri e azidi	409	17.16	Fluorocarburi	474
15.8	Fosfuri	410	Esercizi		475
15.9	Arseniuri, antimoniuri e bismuturi	410	18 Gli elementi del Gruppo 18		477
15.10	Idruri	410	Parte A: L'essenziale		477
15.11	Alogenuri	413	18.1	Gli elementi	477
15.12	Ossialogenuri	415	18.2	Composti semplici	478
15.13	Ossidi e ossianioni dell'azoto	415	Parte B: Il dettaglio		479
15.14	Ossidi di fosforo, arsenico, antimonio e bismuto	420	18.3	Abbondanza e metodi di ottenimento	479
15.15	Ossianioni di fosforo, arsenico, antimonio e bismuto	420	18.4	Impieghi	479
15.16	Polifosfati	422	18.5	Sintesi e strutture dei fluoruri di xeno	481
15.17	Fosfazeni	423	18.6	Reazioni dei fluoruri di xeno	481
15.18	Composti organometallici di arsenico, antimonio e bismuto	424	18.7	Composti xeno-ossigeno	482
Esercizi		426	18.8	Composti di inserzione dello xeno	483
16 Gli elementi del Gruppo 16		427	18.9	Composti organoxeno	484
Parte A: L'essenziale		427	18.10	Composti di coordinazione	485
16.1	Gli elementi	427	18.11	Altri composti dei gas nobili	485
16.2	Composti semplici	429	Esercizi		486
16.3	Composti ciclici e cluster	430	19 Gli elementi del blocco d		487
Parte B: Il dettaglio		431	Parte A: L'essenziale		487
16.4	Ossigeno	431	19.1	Abbondanza e metodi di ottenimento	487
16.5	Reattività dell'ossigeno	434	19.2	Proprietà chimiche e fisiche	488
16.6	Zolfo	434	Parte B: Il dettaglio		490
16.7	Selenio, tellurio e polonio	436	19.3	Gruppo 3: scandio, ittrio e lantanio	490
16.8	Idruri	437	19.4	Gruppo 4: titanio, zirconio e afnio	492
16.9	Alogenuri	440	19.5	Gruppo 5: vanadio, niobio e tantalio	494
16.10	Ossidi metallici	440	19.6	Gruppo 6: cromo, molibdeno e tungsteno	498
16.11	Solfuri, seleniuri, tellururi e poloniuri metallici	441	19.7	Gruppo 7: manganese, tecnezio e renio	503
16.12	Ossidi	442	19.8	Gruppo 8: ferro, rutenio e osmio	505
16.13	Ossiacidi dello zolfo	445	19.9	Gruppo 9: cobalto, rodio e iridio	507
16.14	Polianioni di zolfo, selenio e tellurio	448	19.10	Gruppo 10: nichel, palladio e platino	508
16.15	Policationi di zolfo, selenio e tellurio	449	19.11	Gruppo 11: rame, argento e oro	510
16.16	Composti zolfo-azoto	449	19.12	Gruppo 12: zinco, cadmio e mercurio	512
Esercizi		451	Esercizi		515
17 Gli elementi del Gruppo 17		452	20 I complessi dei metalli del blocco d		516
Parte A: L'essenziale		452	Struttura elettronica		516
17.1	Gli elementi	452	20.1	Teoria del campo cristallino	516
17.2	Composti semplici	454	20.2	Teoria del campo dei leganti	526
17.3	Composti interalogenici	455			

Spettri elettronici	531	22.15 Carbeni	597
20.3 Spettri elettronici degli atomi	531	22.16 Alcani, idrogeni agostici e gas nobili	598
20.4 Spettri elettronici dei complessi	536	22.17 Diazoto e monossido di azoto	599
20.5 Bande a trasferimento di carica	540	Composti	599
20.6 Regole di selezione e intensità	543	22.18 Carbonili dei metalli del blocco d	600
20.7 Luminescenza	545	22.19 Metalloceni	606
Magnetismo	546	22.20 Legame metallo-metallo e cluster metallici	609
20.8 Magnetismo cooperativo	546	Reazioni	613
20.9 Complessi a transizione di spin	548	22.21 Sostituzione di leganti	613
Esercizi	549	22.22 Addizione ossidativa ed eliminazione riduttiva	615
21 Chimica di coordinazione: reazioni dei complessi	550	22.23 Metatesi di legame σ	616
Reazioni di sostituzione dei leganti	550	22.24 Reazioni di inserzione migratoria-1,1	617
21.1 Velocità di sostituzione dei leganti	550	22.25 Inserzioni-1,2 e β -eliminazione di idruro	618
21.2 Classificazione dei meccanismi	552	22.26 α -, γ - e δ -eliminazioni di idruro e ciclotetallazioni	618
Sostituzione dei leganti nei complessi planari quadrati	555	Catalisi	619
21.3 Nucleofilicità del gruppo entrante	556	22.27 Metatesi di alcheni	619
21.4 Forma dello stato di transizione	557	22.28 Idrogenazione di alcheni	620
Sostituzione dei leganti nei complessi ottaedrici	560	22.29 Idroformilazione	622
21.5 Equazioni cinetiche e loro interpretazione	560	22.30 Ossidazione di alcheni con il processo Wacker	623
21.6 Attivazione dei complessi ottaedrici	561	22.31 Reazioni di formazione di legami C–C catalizzate da palladio	624
21.7 Idrolisi in ambiente basico	565	22.32 Oligomerizzazione e polimerizzazione	625
21.8 Stereochimica	565	Esercizi	630
21.9 Reazioni di isomerizzazione	566	23 Gli elementi del blocco f	631
Reazioni redox	567	Elementi	631
21.10 Classificazione delle reazioni redox	567	23.1 Gli orbitali di valenza	632
21.11 Meccanismo a sfera-interna	568	23.2 Abbondanza e metodi di ottenimento	632
21.12 Meccanismo a sfera-esterna	570	23.3 Proprietà fisiche e impieghi	633
Reazioni fotochimiche	574	Chimica dei lantanidi	634
21.13 Reazioni immediate e ritardate	574	23.4 Andamenti generali	634
21.14 Reazioni d-d e a trasferimento di carica	574	23.5 Proprietà ottiche e magnetiche	637
21.15 Transizioni in sistemi con legami metallo-metallo	575	23.6 Composti ionici binari	642
Esercizi	576	23.7 Ossidi ternari e ossidi complessi	644
22 Chimica organometallica dei metalli d	578	23.8 Composti di coordinazione	645
Legame	580	23.9 Composti organometallici	647
22.1 Configurazioni elettroniche stabili	580	Chimica degli attinidi	650
22.2 Numeri di elettroni di valenza preferiti	581	23.10 Andamenti generali	650
22.3 Conteggio degli elettroni di valenza e stati di ossidazione	582	23.11 Spettri elettronici degli attinidi	653
22.4 Nomenclatura	584	23.12 Torio e uranio	654
Leganti	585	23.13 Nettunio, plutonio e americio	656
22.5 Monossido di carbonio	585	Esercizi	657
22.6 Fosfine	587	Appendici	
22.7 Idruri e complessi del diidrogeno	588	Appendice 1 - Raggi ionici selezionati	659
22.8 Leganti η^1 -alchilici, -alchenilici, -alchinilici e -arilici	590	Appendice 2 - Potenziali standard	661
22.9 Leganti η^2 -alcheni e -alchini	590	Indice analitico	674
22.10 Dieni e polieni non-coniugati	591	Tavola matematica	679
22.11 Butadiene, ciclobutadiene e cicloottatetraene	591	Tavola periodica degli elementi	680
22.12 Benzene e altri areni	593	Risorse online	
22.13 Il legante allile	594	Appendice 3 - Proprietà elettroniche degli elementi	
22.14 Ciclopentadiene e cicloeptatriene	596	Appendice 4 - Tabelle dei caratteri	
		Appendice 5 - Orbitali di gruppo	
		Appendice 6 - Diagrammi di Tanabe-Sugano	