

il **nuovo** concorso
a cattedra

COMPRENDE
ESTENSIONI
ONLINE

Scienze e tecnologie chimiche

Manuale per la preparazione alle prove scritte e orali

Classe di concorso:

A34 Scienze e tecnologie chimiche | **A013** Chimica e tecnologie chimiche

Stefano D'Errico



Accedi ai servizi riservati



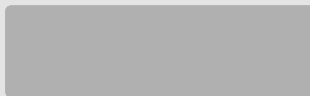
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e accedere ai **servizi e contenuti riservati**.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie



Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.
L'**accesso ai servizi riservati** ha la durata di **un anno** dall'attivazione del codice e viene garantito esclusivamente sulle edizioni in corso.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito o autenticali tramite facebook
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*

il **nuovo** concorso
a cattedra

Scienze e tecnologie **chimiche**

Manuale per la preparazione alle prove scritte e orali

Stefano D'Errico



Il nuovo Concorso a Cattedra – Discipline chimiche – II Edizione
Copyright © 2016, 2014, EdiSES S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2020 2019 2018 2017 2016

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

*A norma di legge è vietata la riproduzione,
anche parziale, del presente volume o
di parte di esso con qualsiasi mezzo.*

L'Editore

Grafica di copertina a cura di  curvilinee

Progetto grafico: ProMedia Studio di A. Leano – Napoli

Fotocomposizione: doma book di Di Grazia Massimo – Napoli

Redazione: EdiSES S.r.l.

Fotoincisione: R.ES. Centro Prestampa S.n.c. – Napoli

Stampato presso Pittogramma S.r.l. – Napoli

per conto della EdiSES – Piazza Dante, 89 – Napoli

ISBN 978 88 6584 659 9

<http://www.edises.it>
e-mail: info@edises.it

Sommario

Capitolo 1	La natura della materia.....	1
Capitolo 2	Lo stato solido e lo stato gassoso	37
Capitolo 3	Termodinamica.....	61
Capitolo 4	Lo stato liquido.....	71
Capitolo 5	Cinetica chimica	89
Capitolo 6	Equilibrio chimico.....	95
Capitolo 7	Elettrochimica	111
Capitolo 8	La sintesi organica.....	123
Capitolo 9	Metodi spettroscopici per la determinazione strutturale dei composti organici	133
Capitolo 10	La reattività dei gruppi funzionali.....	141
Capitolo 11	Carboidrati, lipidi e proteine.....	175
Capitolo 12	Metabolismo dei carboidrati, dei grassi e delle proteine.....	191
Capitolo 13	La sicurezza nel laboratorio chimico	205
Capitolo 14	Analisi gravimetriche e volumetriche.....	213
Capitolo 15	Introduzione ai metodi spettroscopici	241
Capitolo 16	La cromatografia.....	275
Capitolo 17	Elaborazione dei dati sperimentali.....	297
Capitolo 18	Tecnologia.....	307
Capitolo 19	Bioenergetica.....	321
Capitolo 20	Tecnologia degli alimenti.....	327
Capitolo 21	Tecnologia delle ceramiche	361
Capitolo 22	Tecnologia odontotecnica.....	367
Capitolo 23	Lo scambio di calore nelle apparecchiature chimiche.....	373
Capitolo 24	La distillazione	385
Capitolo 25	L'evaporazione.....	405
Capitolo 26	L'estrazione	413
Capitolo 27	Processi biotecnologici	437
Capitolo 28	Reattori chimici.....	467
Capitolo 29	Catalizzatori	477
Capitolo 30	Sistemi automatici di controllo.....	495
Capitolo 31	Aspetti ecologici ed impatto ambientale della moderna industria chimica.....	503



VI **Sommario**

Capitolo 32	Il petrolio e i suoi derivati.....	511
Capitolo 33	I combustibili liquidi, solidi e gassosi.....	517
Capitolo 34	Ghise e acciai.....	525
Capitolo 35	Il sapone e la manifattura dei detergenti.....	541
Capitolo 36	Fitosanitari.....	549
Capitolo 37	Depurazione delle acque	553
Capitolo 38	I trigliceridi	561
Capitolo 39	La chimica dei polimeri	567
Capitolo 40	Introduzione generale alla chimica dei coloranti.....	573
Capitolo 41	Normativa per la prevenzione degli infortuni e igiene del lavoro nell'industria del settore	579
Capitolo 42	Rappresentazione degli impianti chimici (Norme UNICHIM dal Manuale n. 6 ed. 1994).....	595



Finalità e struttura dell'opera

Il presente lavoro è concepito come supporto per quanti si accingono ad affrontare le prove di selezione del concorso a cattedra e costituisce un valido strumento di consultazione per i futuri docenti nella loro professione.

Il testo presenta una trattazione completa di tutti gli argomenti oggetto del programma d'esame, illustrando leggi, principi e concetti riguardanti sia la chimica generale che le tecnologie chimiche.

Tra i principali argomenti affrontati nel volume:

- *Chimica generale*: struttura dell'atomo e teorie atomiche, tavola periodica degli elementi, principali tipi di legame chimico, teoria degli orbitali molecolari, stati della materia, elettrochimica;
- *Chimica fisica*: termodinamica, cinetica chimica, velocità di reazione e catalisi;
- *Chimica organica*: sintesi organica, gruppi funzionali e meccanismi di reazione;
- *Chimica analitica*: analisi gravimetriche e volumetriche, titolazioni;
- *Chimica analitica strumentale*: spettroscopia, cromatografia, gas cromatografia;
- *Biochimica*: carboidrati, lipidi, proteine e relativo metabolismo, bioenergetica;
- *Chimica dei polimeri*: struttura, proprietà e classificazione;
- *Processi chimici industriali*: distillazione, evaporazione, estrazione, processi biotecnologici, reattori chimici, catalizzatori, sistemi automatici di controllo, petrolio e combustibili;
- *Tecnologie chimiche*: tecnologia degli alimenti, delle ceramiche, odontotecnica;
- *Aspetti normativi*: sicurezza nel laboratorio chimico, prevenzione degli infortuni, igiene del lavoro nell'industria chimica, norme UNICHIM.

Nel volume si propone una modalità di approccio ai contenuti disciplinari che concilia sia l'aspetto formale sia l'aspetto maggiormente pratico e intuitivo.

La speranza e l'augurio per chi legge è quello di aver realizzato un'opera che possa contribuire a formare una classe docente, quella del futuro, in grado di raccogliere la sfida che gli attuali docenti affrontano quotidianamente conseguendo successi significativi nella loro professione, al fine di migliorare la scuola e farne uno strumento non solo di apprendimento, ma anche di crescita civile e sociale.

VIII Finalità e struttura dell'opera

Questo lavoro, ricco, complesso, denso di rinvii normativi e spunti operativi per l'attività dei futuri insegnanti, tratta materie in continua evoluzione.

Ulteriori materiali didattici e approfondimenti sono disponibili nell'area riservata a cui si accede mediante la registrazione al sito *edises.it* secondo la procedura indicata nel frontespizio del volume.

Altri aggiornamenti sulle procedure concorsuali saranno disponibili sui nostri profili social.

Facebook.com/ilconcorsoacattedra

Clicca su  (Facebook) per ricevere gli aggiornamenti
www.concorsoacattedra.it

Indice

Capitolo 1 – La natura della materia

1.1	L'atomo ed i suoi costituenti	1
1.2	Numero atomico, numero di massa ed isotopi.....	2
1.3	Le teorie atomiche	3
1.4	Gli orbitali atomici.....	9
1.5	Le configurazioni elettroniche degli elementi.....	11
1.6	La tavola periodica e le proprietà periodiche	12
1.7	Metalli, non metalli e semimetalli	18
1.8	Il legame chimico	18
1.8.1	Il legame ionico.....	19
1.8.2	Il legame covalente	20
1.8.3	L'elettronegatività.....	23
1.9	Gli orbitali ibridi.....	24
1.9.1	Ibridizzazione sp^3	24
1.9.2	Ibridizzazione sp^2	26
1.9.3	Ibridizzazione sp	26
1.9.4	Altri tipi di orbitali ibridi	27
1.10	La geometria molecolare e la teoria VSEPR.....	27
1.11	Il concetto di risonanza.....	28
1.12	La teoria degli orbitali molecolari.....	30
1.12.1	Orbitali molecolari dagli orbitali atomici 2p	32
1.13	I legami deboli.....	34
1.13.1	Legame a idrogeno.....	34
1.13.2	Forze di van der Waals.....	34

Capitolo 2 – Lo stato solido e lo stato gassoso

2.1	I solidi: generalità	37
2.2	Concetti di struttura nei solidi cristallini	37
2.3	Sistemi cristallini.....	39
2.4	Il riempimento di una cella elementare	39
2.4.1	Le strutture dei solidi metallici	41
2.4.2	Impaccamento compatto.....	41
2.4.3	Le leghe	43
2.5	Il legame metallico	44
2.5.1	Il modello a mare di elettroni.....	44
2.5.2	Il modello degli orbitali molecolari.....	45
2.6	I solidi ionici	48
2.6.1	Le strutture dei solidi ionici	48



X Indice

2.7	I solidi molecolari.....	50
2.8	I solidi covalenti.....	50
2.8.1	I semiconduttori.....	51
2.8.2	Il drogaggio dei semiconduttori	52
2.9	Lo stato gassoso: generalità.....	53
2.9.1	Legge di Boyle.....	53
2.9.2	Leggi di Charles-Gay Lussac	54
2.9.3	L'equazione generale di stato dei gas.....	55
2.9.4	Legge di Dalton.....	56
2.10	La teoria cinetica dei gas.....	56
2.11	I gas reali. L'equazione di van der Waals	58

Capitolo 3 – Termodinamica

3.1	Sistemi, stati e funzioni di stato	61
3.2	Energia interna, lavoro, calore	61
3.3	Primo principio della termodinamica.....	62
3.4	La funzione di stato entalpia	63
3.5	Entalpia di formazione.....	64
3.6	Legge di Hess.....	64
3.7	Trasformazioni spontanee e disordine.....	65
3.8	Processi reversibili ed irreversibili	65
3.9	Entropia e secondo principio della termodinamica	66
3.10	Terzo principio della termodinamica.....	67
3.11	Variazione di entropia nei sistemi isolati	68
3.12	Energia libera.....	68

Capitolo 4 – Lo stato liquido

4.1	I liquidi: generalità	71
4.2	La tensione di vapore e la sua dipendenza dalla temperatura	71
4.3	Diagramma di stato ad un solo componente.....	72
4.4	Principi generali per la formazione delle soluzioni.....	74
4.5	Legge di Henry	75
4.6	La legge di Raoult. Le proprietà colligative.....	76
4.7	Soluzioni ideali e non ideali. La distillazione frazionata. Miscele azeotropiche	78
4.8	Regola delle fasi.....	80
4.9	Curve di raffreddamento. Miscele eutettiche.....	83
4.10	Il potenziale chimico e le soluzioni reali	84
4.11	I colloidi e le interfasi.....	85

Capitolo 5 – Cinetica chimica

5.1	Cinetica chimica: definizioni e generalità	89
5.2	Velocità di reazione	89
5.3	Legge cinetica.....	90
5.4	Legge cinetica integrata.....	91
5.5	Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura	92
5.6	Catalisi e catalizzatori	94



Capitolo 6 – Equilibrio chimico

6.1	Introduzione al concetto di equilibrio	95
6.2	La costante di equilibrio	95
6.3	La costante di equilibrio e le velocità di reazione	96
6.4	Derivazione termodinamica della costante d'equilibrio	97
6.5	La dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura	100
6.6	Altri fattori che influenzano l'equilibrio chimico	100
6.7	Gli equilibri ionici acido-base: aspetti generali	102
6.8	Autoionizzazione dell'acqua	104
6.9	Soluzioni acquose contenenti acidi o basi forti, acidi o basi deboli	105
6.10	Soluzioni tampone	107
6.11	Gli ioni come acidi o basi	107
6.12	Equilibri di solubilità	108

Capitolo 7 – Elettrochimica

7.1	Conduzione elettrica e conducibilità delle soluzioni elettrolitiche	111
7.2	Le pile	111
7.3	Potenziale di un semielemento	113
7.3.1	Potenziale di semielementi in cui l'elettrodo partecipa alla reazione elettrodo	115
7.3.2	Serie dei potenziali normali dei semielementi	116
7.4	Equazione di Nernst	117
7.5	Pile di concentrazione	118
7.6	Relazione tra energia libera di reazione e f.e.m. di una pila	118
7.7	Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox	119
7.8	L'elettrolisi	119
7.8.1	Aspetti quantitativi dell'elettrolisi	121

Capitolo 8 – La sintesi organica

8.1	La struttura della molecola “bersaglio” (o “target”)	123
8.1.1	L'isomeria ottica	123
8.1.2	Isomeri geometrici	125
8.1.3	Isomeri conformazionali	125
8.2	Meccanismo di reazione e metodologia di sintesi	126
8.2.1	Controllo e selettività nelle reazioni organiche	127
8.2.2	Sintesi asimmetrica	130

Capitolo 9 – Metodi spettroscopici per la determinazione strutturale dei composti organici

9.1	Spettroscopia infrarossa	133
9.1.1	Caratteristiche strumentali di uno spettrofotometro infrarosso	135
9.1.2	Determinazione dello spettro infrarosso	136
9.1.3	Caratteristiche generali di uno spettro infrarosso	136
9.2	Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)	137
9.2.1	Caratteristiche di uno spettro di risonanza magnetica	138
9.3	Spettrometria di massa	139



Capitolo 10 – La reattività dei gruppi funzionali

10.1	Gli alcani	141
10.1.1	L'idrogenazione catalitica e la riduzione chimica degli alcheni.....	142
10.1.2	Riduzione delle aldeidi e dei chetoni.....	142
10.1.3	Reazioni di <i>coupling</i> usando composti organometallici	142
10.1.4	Approfondimento: le reazioni di sostituzione nucleofila S_N2 e S_N1	143
10.2	Gli alcheni.....	145
10.2.1	I processi di 1,2-eliminazione (β -eliminazione)	146
10.2.2	L'idrogenazione catalitica degli alcheni.....	148
10.2.3	La reazione di Wittig.....	149
10.3	Gli alchini.....	149
10.3.1	La deidroalogenazione dei dialogenuri vicinali e geminali	150
10.3.2	L'alchilazione di un alchino terminale.....	150
10.3.3	Reazioni di <i>coupling</i> che portano a diini.....	151
10.4	Gli alcoli alifatici.....	151
10.4.1	La riduzione di aldeidi, chetoni ed esteri	152
10.4.2	L'interazione dei composti carbonilici con i reagenti organo- metallici	152
10.4.3	L'idroborazione-ossidazione degli alcheni.....	153
10.4.4	L'ossimercuriazione-demercuriazione degli alcheni.....	154
10.4.5	L'idrossilazione degli alcheni.....	154
10.5	Gli alogenuri alifatici.....	155
10.5.1	Preparazione dei cloruri alchilici dagli alcoli	155
10.5.2	Addizione di alogenuri di idrogeno o di alogeni agli alcheni.....	156
10.5.3	La sostituzione dell'atomo di idrogeno alilico reattivo da par- te del bromo	157
10.5.4	Approfondimento: la teoria della risonanza	157
10.6	Gli eteri alifatici	159
10.6.1	La formazione degli eteri a partire dagli alcoli in condizioni acide.....	159
10.6.2	La reazione fra un alcol e un alogenuro alchilico in condizioni basiche	159
10.7	Le aldeidi alifatiche	160
10.7.1	L'ossidazione controllata degli alcoli primari	160
10.7.2	La scissione ossidativa di 1,2-dioli	160
10.7.3	L'ozonolisi di alcheni.....	160
10.8	I chetoni alifatici.....	161
10.8.1	L'ossidazione degli alcoli secondari.....	161
10.8.2	L'idratazione degli alchini.....	161
10.8.3	Reazione dei cloruri acilici con composti organometallici	162
10.8.4	Approfondimento: le reazioni di addizione nucleofila ai com- posti carbonilici.....	162
10.9	Gli acidi carbossilici alifatici.....	163
10.9.1	Metodi ossidativi.....	164
10.9.2	Idrolisi dei cianuri alchilici.....	164

10.9.3	Carbossilazione dei reattivi di Grignard.....	164
10.9.4	Approfondimento: sintesi di acidi carbossilici otticamente attivi (esempio di sintesi asimmetrica).....	164
10.10	I derivati degli acidi carbossilici.....	166
10.10.1	Gli alogenuri acilici	166
10.10.2	Le anidridi	166
10.10.3	Gli esteri	166
10.10.4	Le ammidi	167
10.10.5	Approfondimento: la sostituzione nucleofila acilica.....	167
10.11	Le ammine alifatiche.....	167
10.11.1	La riduzione di cianuri ed ammidi.....	168
10.11.2	Amminazione riduttiva.....	168
10.11.3	La sintesi di Gabriel.....	168
10.11.4	La trasposizione di Hofmann	169
10.12	Composti aromatici	169
10.12.1	L'alchilazione del benzene o reazione di Friedel-Crafts.....	170
10.12.2	La nitratura del benzene	171
10.12.3	La solfonazione del benzene	171
10.12.4	Le reazioni che coinvolgono la sostituzione del gruppo dia- zo ($-N_2^+$). I sali di diazonio	172
10.13	Le reazioni di Diels-Alder	172

Capitolo 11 – Carboidrati, lipidi e proteine

11.1	Carboidrati.....	175
11.1.1	Monosaccaridi.....	176
11.1.2	Disaccaridi.....	178
11.1.3	Polisaccaridi	178
11.2	Lipidi.....	178
11.2.1	Acidi grassi	179
11.2.2	Classificazione dei lipidi.....	179
11.2.3	Grassi e oli.....	180
11.2.4	Reazioni chimiche	181
11.2.5	Lipidi complessi.....	181
11.2.6	Lipidi derivati.....	182
11.3	Proteine.....	183
11.3.1	Fonti	183
11.3.2	Funzioni	183
11.3.3	Amminoacidi	184
11.3.4	Dipeptidi	185
11.3.5	Struttura delle proteine	186
11.3.6	Enzimi	186
11.3.7	Reazioni enzimatiche	187
11.3.8	Attivatori ed inibitori.....	187
11.3.9	Modalità di azione degli enzimi	188
11.3.10	Apoenzimi e coenzimi.....	188
11.3.11	Regolazione allosterica.....	189



Capitolo 12 – Metabolismo dei carboidrati, dei grassi e delle proteine

12.1	Fonte di energia.....	191
12.1.1	Glicogenesi.....	194
12.1.2	Via metabolica di Embden-Meyerhof: glicolisi.....	194
12.1.3	Una ulteriore via metabolica ossidativa: shunt degli esoso monofosfati.....	196
12.1.4	La sequenza aerobica: il ciclo dell'acido citrico.....	196
12.1.5	Gluconeogenesi.....	198
12.2	Livello dei lipidi nel plasma.....	198
12.2.1	Ossidazione dei grassi.....	198
12.2.2	Immagazzinamento dei grassi.....	199
12.2.3	Lipogenesi.....	199
12.2.4	Colesterolo.....	200
12.3	Funzioni delle proteine nell'organismo.....	200
12.3.1	Sintesi proteica.....	201
12.3.2	Biosintesi di amminoacidi non essenziali.....	201
12.3.3	Catabolismo di amminoacidi.....	202
12.3.4	Metabolismo della parte carboniosa di un amminoacido.....	203

Capitolo 13 – La sicurezza nel laboratorio chimico

13.1	Norme di sicurezza in laboratorio.....	205
13.2	Norme antincendio.....	207
13.3	Classificazione dei prodotti chimici.....	208
13.4	Rifiuti.....	210

Capitolo 14 – Analisi gravimetriche e volumetriche

14.1	Metodi gravimetrici di analisi.....	213
14.1.1	Proprietà dei precipitati e agenti di precipitazione.....	213
14.1.2	Essiccamento ed incenerimento dei precipitati.....	216
14.1.3	Applicazioni dei metodi gravimetrici.....	216
14.2	Metodi di analisi basati sulla titolazione.....	218
14.2.1	Alcuni termini usati nelle titolazioni volumetriche.....	218
14.2.2	Soluzioni standard.....	219
14.3	Teoria delle titolazioni di neutralizzazione.....	220
14.3.1	Soluzioni ed indicatori per titolazioni acido-base.....	220
14.3.2	Curve di titolazione.....	222
14.3.3	Titolazione di un acido forte con una base forte.....	222
14.3.4	La titolazione di una base forte con un acido forte.....	223
14.3.5	Curve di titolazione per acidi deboli.....	223
14.3.6	Titolazione gravimetrica.....	225
14.4	Titolazioni di precipitazione.....	226
14.4.1	Curve di titolazione di precipitazione che coinvolgono lo ione argento.....	226
14.4.2	Punti finali per le titolazioni argentometriche.....	226
14.5	Titolazioni con formazione di complessi.....	228
14.5.1	Reazioni di formazione di complessi.....	229

14.5.2	Titolazioni con acidi amminocarbossilici	230
14.5.3	Complessi dell'EDTA con ioni metallici	231
14.6	Ossidimetria	234
14.6.1	Reazioni di ossidoriduzione	234
14.6.2	Confronto tra reazioni di ossidoriduzione e reazioni acido-base.....	234
14.6.3	Curve di titolazione redox.....	236
14.6.4	Indicatori di ossidoriduzione	239

Capitolo 15 – Introduzione ai metodi spettroscopici

15.1	Analisi con metodi fisici	241
15.1.1	Proprietà generali della radiazione elettromagnetica	241
15.1.2	Interazione della radiazione con la materia.....	241
15.1.3	Assorbimento di radiazione.....	243
15.1.4	Emissione di radiazione elettromagnetica	248
15.2	Strumenti per spettroscopia ottica	251
15.2.1	Componenti strumentali	251
15.2.2	Schemi degli strumenti ottici	254
15.2.3	Spettrofotometri per l'infrarosso.....	257
15.3	Spettroscopia molecolare di assorbimento	258
15.3.1	Spettroscopia molecolare di assorbimento nell'UV/Vis	258
15.3.2	Applicazioni qualitative della spettrofotometria nell'UV/Vis.....	260
15.3.3	Applicazioni quantitative	260
15.4	Spettroscopia atomica	261
15.4.1	Origine degli spettri atomici	262
15.4.2	Produzione di atomi e di ioni	264
15.4.3	Spettrometria di emissione atomica	269
15.4.4	Spettroscopia di assorbimento atomico in fiamma.....	272

Capitolo 16 – La cromatografia

16.1	Introduzione ai metodi cromatografici.....	275
16.1.1	Classificazione dei metodi cromatografici.....	275
16.1.2	Cromatografia di eluizione.....	275
16.1.3	Velocità di migrazione dei soluti.....	277
16.1.4	Variabili che influenzano l'efficienza della colonna.....	278
16.1.5	Applicazioni della cromatografia.....	279
16.2	Gas cromatografia.....	279
16.2.1	Strumenti per cromatografia gas-liquido	280
16.2.2	Colonne e fasi stazionarie per gas cromatografia	284
16.2.3	Applicazioni della cromatografia gas-liquido.....	286
16.3	Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)	287
16.3.1	Strumentazione	288
16.3.2	Cromatografia ad alta prestazione per ripartizione.....	290
16.3.3	Cromatografia di adsorbimento ad alta prestazione	292
16.3.4	Cromatografia ad alta prestazione a scambio ionico.....	292
16.3.5	Cromatografia ad alta prestazione ad esclusione dimensionale	293
16.3.6	Cromatografia di affinità	294



16.3.7	Cromatografia chirale.....	294
16.4	Cromatografia planare	294
16.4.1	Cromatografia su strato sottile (TLC)	295

Capitolo 17 – Elaborazione dei dati sperimentali

17.1	Errori sistematici ed errori casuali.....	297
17.2	Accuratezza ed esattezza.....	297
17.3	Precisione ed accuratezza	298
17.4	Cifre significative	299
17.5	Distribuzione statistica dei dati	299
17.6	Limiti di confidenza	301
17.7	Q-Test.....	302
17.8	Coefficiente t di Student	303
17.9	Presentazione del dato	304
17.10	Analisi bivariata dei dati sperimentali	304

Capitolo 18 – Tecnologia

18.1	I liquidi.....	307
18.1.1	Compressibilità.....	307
18.1.2	Viscosità	307
18.2	Statica dei liquidi	308
18.2.1	Equazione della statica dei liquidi	308
18.2.2	Pressione idrostatica, pressione relativa e pressione assoluta	309
18.3	Dinamica dei liquidi	309
18.3.1	Portata, moto stazionario e moto vario	309
18.3.2	Moto laminare e moto turbolento: numero di Reynold	309
18.3.3	Dinamica del liquido perfetto ed equazione di Bernoulli	310
18.3.4	L'equazione di Bernoulli per liquidi reali (viscosi)	310
18.4	Aeriformi.....	310
18.4.1	Moto degli aeriformi ideali in tubazioni	310
18.4.2	Aeriformi non ideali (reali)	311
18.5	Bilancio di energia comune a liquidi e ad aeriformi ideali e non ideali	311
18.5.1	Macchine operatrici.....	311
18.6	Macchine dinamiche.....	312
18.6.1	Le pompe	312
18.6.2	Pompe centrifughe: classificazione e funzionamento	312
18.6.3	Pompe alternative	314
18.6.4	Pompe a turbina e pompe rotative	314
18.7	Macchine statiche	314
18.7.1	Eiettori.....	314
18.7.2	Montaliquidi.....	315
18.7.3	Mammuth.....	315
18.8	Apparecchiature di trasporto, di compressione e di aspirazione degli aeriformi.....	315
18.8.1	Ventilatori.....	315
18.8.2	Compressori	315

18.9	Apparecchiature per il vuoto.....	316
18.10	Apparecchiature per il trasporto e lo stoccaggio di liquidi	316
18.10.1	Contenitori.....	316
18.10.2	Giunti e guarnizioni	316
18.10.3	Valvole	316
18.11	Trasporto e immagazzinamento dei solidi	317
18.11.1	I nastri trasportatori	317
18.11.2	Trasportatori a coclea.....	317
18.11.3	Elevatori a tazze e piani inclinati ad elica	317
18.11.4	Immagazzinamento dei solidi.....	318
18.12	Macinazione.....	318
18.13	Frantumazione.....	318
18.14	Classificazione (separazione dei solidi dai fluidi)	319
18.14.1	Apparecchiature usate per classificare particelle solide so- spese in liquidi	319
18.14.2	Depurazione delle correnti gassose da polveri	319
18.15	Flottazione (miscelamento e saturazione con gas)	320

Capitolo 19 – Bioenergetica

19.1	Microrganismi e loro struttura	321
19.1.1	Batteri.....	321
19.1.2	Funghi.....	322
19.2	Fattori che influenzano la crescita microbica.....	323
19.2.1	Temperatura	323
19.2.2	Umidità e pressione osmotica.....	323
19.2.3	pH.....	323
19.2.4	Ossigeno.....	324
19.3	Processi microbici di interesse industriale: fermentazioni	324

Capitolo 20 – Tecnologia degli alimenti

20.1	Liofilizzazione.....	327
20.1.1	Preparazione del materiale	327
20.1.2	Congelamento	327
20.1.3	Liofilizzazione	327
20.2	Refrigerazione	328
20.3	Congelamento	329
20.3.1	Congelamento per contatto con piastre	331
20.3.2	Congelamento ad aria forzata	331
20.3.3	Congelamento per immersione in liquidi incongelabili	331
20.3.4	Congelamento con l'uso di agenti criogeni.....	331
20.4	Surgelamento.....	332
20.5	Vino	332
20.5.1	Vinificazione	332
20.5.2	Solfitazione dei vini	334
20.6	Birra.....	335
20.7	Aceto	336



XVIII **Indice**

20.8	Latte	337
20.8.1	Pastorizzazione.....	337
20.8.2	Sterilizzazione UHT	338
20.8.3	Sterilizzazione in autoclave	339
20.8.4	Trattamenti di risanamento alternativi	339
20.9	Formaggio.....	340
20.10	Burro	341
20.11	Olio di oliva.....	342
20.11.1	Estrazione per pressione	342
20.11.2	Estrazione per centrifugazione.....	344
20.12	Oli di semi.....	346
20.12.1	Estrazione.....	346
20.12.2	Rettifica degli oli.....	347
20.13	La farina di frumento.....	349
20.13.1	Produzione.....	349
20.14	Il pane	350
20.14.1	Preparazione	350
20.15	Pasta.....	351
20.15.1	Preparazione	351
20.16	Caffè	352
20.16.1	Torrefazione.....	352
20.16.2	Caffè solubile istantaneo.....	353
20.16.3	Decaffeinizzazione.....	353
20.17	Cacao.....	353
20.17.1	Tostatura	353
20.17.2	Produzione del liquor	354
20.17.3	Cacao in polvere	354
20.17.4	Cioccolato	354
20.18	Conservazione di verdura e frutta.....	355
20.18.1	Conservazione e trasformazione del pomodoro	357
20.18.2	Confetture e marmellate.....	358
20.18.3	Frutta sciroppata.....	358
20.18.4	Succhi di frutta	359

Capitolo 21 - Tecnologia delle ceramiche

21.1	Le ceramiche	361
21.1.1	Ceramiche a pasta porosa	363
21.1.2	Ceramiche a pasta compatta.....	363
21.1.3	I laterizi	364
21.1.4	I refrattari.....	365

Capitolo 22 - Tecnologia odontotecnica

22.1	Materiali per i manufatti protesici.....	367
22.1.1	Gessi.....	367
22.1.2	Cere per uso odontotecnico	368
22.1.3	Materiali da impronte	369



22.1.4	Resine odontotecniche	370
22.1.5	Porcellane dentali.....	370
22.1.6	Materiali da rivestimento	371
22.1.7	Abrasivi	371
22.2	Decappanti per uso odontotecnico.....	371
22.3	Metalli e leghe in odontotecnica.....	372

Capitolo 23 – Lo scambio di calore nelle apparecchiature chimiche

23.1	Legge generale della trasmissione del calore	373
23.2	Meccanismi di trasmissione del calore.....	373
23.2.1	Conduzione.....	373
23.2.2	Convezione	376
23.2.3	Processi di scambio termico stazionari.....	380
23.2.4	Trasmissione del calore per mescolanza	380
23.2.5	Irraggiamento	381
23.3	Isolamento termico	383

Capitolo 24 – La distillazione

24.1	Generalità	385
24.2	Miscele liquide.....	385
24.3	Miscele di aeriformi.....	386
24.4	Soluzioni liquide ideali	388
24.5	Soluzioni liquide reali	389
24.6	Miscele azeotropiche.....	391
24.7	Diagramma di stato	391
24.7.1	Distillazione frazionata.....	393
24.7.2	Azeotropo di minima e azeotropo di massima	393
24.7.3	Curva di equilibrio	394
24.8	Metodi di distillazione.....	396
24.8.1	Colonna di frazionamento.....	397
24.8.2	Bilancio di materia sulla colonna	397
24.8.3	Retta di lavoro superiore.....	398

Capitolo 25 – L'evaporazione

25.1	Generalità	405
25.2	Aspetti chimico-fisici dell'ebollizione	407
25.3	Apparecchiature per l'evaporazione	407
25.4	Progettazione di un evaporatore	408
25.5	Condizioni di realizzazione dell'evaporazione.....	409
25.6	Evaporazione a multiplo effetto	410
25.6.1	Multiplo effetto in equicorrente.....	410
25.6.2	Multiplo effetto in controcorrente.....	411

Capitolo 26 – L'estrazione

26.1	Generalità	413
26.2	Estrazione solido-liquido (lisciviazione)	413



XX Indice

26.2.1	Apparecchiature per l'estrazione solido-liquido	415
26.2.2	Determinazione grafica degli stadi di un'estrazione solido-liquido	416
26.2.3	Estrazione in controcorrente.....	421
26.3	Estrazione liquido-liquido.....	423
26.3.1	Introduzione	423
26.3.2	Applicazioni industriali	424
26.3.3	Aspetti chimico-fisici dell'estrazione	424
26.3.4	Caratteristiche del solvente.....	426
26.3.5	Tipi di estrazioni.....	428
26.3.6	Estrazione a stadi multipli in correnti incrociate	428
26.3.7	Estrazione liquido-liquido a stadi multipli in controcorrente....	429
26.3.8	Apparecchiature per l'estrazione liquido-liquido	431

Capitolo 27 – Processi biotecnologici

27.1	Introduzione.....	437
27.2	Processi aerobici ed anaerobici	439
27.3	Fermentazioni: operazioni unitarie e tipi.....	440
27.4	Modello matematico della cinetica del processo di crescita.....	442
27.5	Fermentatori discontinui	444
27.6	Dimensionamento dei bioreattori continui miscelati	448
27.7	Bioreattori fed-batch	453
27.8	Caratteristiche tecniche dei bioreattori	454
27.9	Misurazioni e controlli	457
27.10	Tecniche di estrazione, purificazione e controllo analitico dei prodotti della fermentazione	458
27.10	Applicazioni industriali.....	458
27.10.1	Produzione di lieviti	458
27.11	Produzione di etanolo.....	460
27.12	Produzione di biodiesel	461
27.13	Idrolisi dell'amido	462
27.14	Produzione di antibiotici	463
27.15	Trattamenti biologici delle acque.....	464

Capitolo 28 – Reattori chimici

28.1	Introduzione.....	467
28.2	Il reattore chimico: generalità.....	467
28.3	Modelli ideali di reattori chimici.....	468
28.4	Classificazione dei reattori chimici.....	468
28.5	Mescolamento.....	471
28.6	Scambio termico.....	471
28.7	Pericolosità delle reazioni chimiche	472
28.8	Aspetti chimico-fisici della progettazione dei reattori chimici.....	472

Capitolo 29 – Catalizzatori

29.1	Cinetica chimica	477
29.2	Catalisi.....	480



29.2.1	Catalisi omogenea	482
29.2.2	Catalisi eterogenea	484
29.2.3	Catalisi enzimatica	485
29.3	L'impiego dei catalizzatori nelle reazioni chimiche su scala industriale.....	487

Capitolo 30 – Sistemi automatici di controllo

30.1	Introduzione	495
30.2	Misura della portata	496
30.3	Misura della pressione.....	497
30.4	Misura della temperatura.....	497
30.5	Misuratori di densità	497
30.6	Misuratori di livello	498
30.7	Regolazione pneumatica.....	498
30.8	Diagrammi di applicazione	500
30.8.1	Schema di trasmissione della temperatura	500
30.8.2	Schema di trasmissione della pressione	500
30.8.3	Schema di trasmissione di livello	501
30.8.4	Schema di trasmissione della portata.....	501
30.8.5	Schema di trasmissione e controllo della temperatura.....	502
30.8.6	Schema di trasmissione e controllo della pressione.....	502
30.8.7	Schema di trasmissione e regolazione della portata	502

Capitolo 31 – Aspetti ecologici ed impatto ambientale della moderna industria chimica

31.1	Introduzione.....	503
31.2	Gli ecosistemi industriali.....	504
31.3	I principali componenti di un ecosistema industriale	504
31.4	Legami fra l'ecologia industriale e le sfere dell'ambiente.....	505
31.4.1	Combustione dei fossili	505
31.4.2	Manifattura industriale e processamento	506
31.5	I diversi tipi di impatto ambientale nell'ecologia industriale.....	506
31.6	Tre parole chiave: energia, materiali, diversità.....	507

Capitolo 32 – Il petrolio e i suoi derivati

32.1	Introduzione.....	511
32.2	La formazione del petrolio	511
32.3	Le proprietà del petrolio	511
32.4	L'utilizzo del petrolio	512
32.5	I prodotti del petrolio	514

Capitolo 33 – I combustibili liquidi, solidi e gassosi

33.1	Introduzione	517
33.2	Tipi di combustibili	517
33.2.1	Combustibili liquidi.....	517
33.3	Combustibili solidi.....	519
33.3.1	Il carbone	519
33.3.2	Proprietà chimico-fisiche del carbone	520



XXII **Indice**

33.3.3	Analisi del carbone	520
33.3.4	Gassificazione e liquefazione del carbone	520
33.4	Combustibili gassosi	521
33.4.1	Tipi di combustibili gassosi	521
33.4.2	GPL.....	521
33.4.3	Il gas naturale	521
33.5	Valutazione delle prestazioni dei combustibili.....	522
33.5.1	Il processo di combustione e il potere calorifico di un combustibile.....	522

Capitolo 34 – Ghise e acciai

34.1	Introduzione.....	525
34.2	Proprietà dei metalli.....	525
34.3	Fabbricazione dei metalli.....	530
34.4	Leghe metalliche	531
34.4.1	Materie prime per la produzione delle ghise e degli acciai.....	532
34.5	La produzione delle ghise e degli acciai.....	532
34.6	Classificazione degli acciai.....	539

Capitolo 35 – Il sapone e la manifattura dei detergenti

35.1	Introduzione.....	541
35.2	Il processo di manifattura del sapone	542
35.2.1	Il processo Colgate-Palmolive	543
35.3	Il processo di manifattura dei detergenti in polvere.....	546
35.4	Il processo di manifattura dei detergenti liquidi.....	546
35.5	Impatto ambientale	546

Capitolo 36 – Fitosanitari

36.1	Classificazione.....	549
36.1.1	Composti clororganici.....	549
36.1.2	Composti fosfororganici	550
36.1.3	Carbammati e ditiocarbammati.....	551
36.1.4	Composti triazinici	552

Capitolo 37 – Depurazione delle acque

37.1	Caratterizzazione delle acque naturali e delle acque reflue.....	553
37.2	Sistemi di trattamento delle acque reflue urbane.....	555
37.2.1	Grigliatura e triturazione	555
37.2.2	Desabbiatura e deoleazione.....	556
37.2.3	Sedimentazione	557
37.2.4	Trattamento biologico.....	557
37.2.5	I fanghi attivi	558
37.2.6	Trattamenti chimico-fisici	558
37.3	Sistemi di trattamento delle acque reflue industriali.....	559



Capitolo 38 – I trigliceridi

38.1	Caratteristiche generali.....	561
38.2	Principali applicazioni industriali: la margarina e i grassi idrogenati.....	563
38.2.1	Produzione della margarina	564

Capitolo 39 – La chimica dei polimeri

39.1	Introduzione.....	567
39.2	Struttura e proprietà dei polimeri.....	568
39.3	Classificazione dei polimeri	569
39.3.1	Polimeri naturali e sintetici.....	569
39.3.2	Polimeri organici e inorganici	570
39.3.3	Polimeri termoplastici e termoindurenti	570
39.3.4	Plastiche, elastomeri, fibre e resine liquide	570
39.4	Tipi di polimeri	570
39.4.1	I polimeri di addizione.....	570
39.4.2	Polimeri di condensazione	571
39.5	Strutture dei polimeri	571
39.5.1	Elastomeri o gomme	571
39.5.2	Polistirene	572
39.5.3	Poliammidi.....	572

Capitolo 40 – Introduzione generale alla chimica dei coloranti

40.1	Introduzione.....	573
40.2	Coloranti e pigmenti	575
40.3	Considerazioni nella progettazione di un colorante	575
40.3.1	Coloranti per poliesteri.....	575
40.3.2	Coloranti per poliammidi	576
40.3.3	Coloranti per polimeri cellulosici	576
40.3.4	Coloranti per capelli	577
40.4	Considerazioni tossicologiche	577

Capitolo 41 – Normativa per la prevenzione degli infortuni e igiene del lavoro nell'industria del settore

41.1	Introduzione.....	579
41.2	Cause oggettive di infortunio	586
41.3	Equipaggiamento antiinfortunistico	589
41.4	Igiene industriale.....	591
41.5	Norme essenziali di sicurezza e igiene nel lavoro	592

Capitolo 42 – Rappresentazione degli impianti chimici (Norme UNICHIM dal Manuale n. 6 ed. 1994)

		595
--	--	-----



Capitolo 15

Introduzione ai metodi spettroscopici

15.1 Analisi con metodi fisici

I metodi spettroscopici si basano sulla misura della quantità della radiazione prodotta o assorbita dalle specie molecolari o atomiche di interesse e vengono classificati in base alla regione dello spettro elettromagnetico coinvolta nella misura. Le regioni dello spettro che vengono utilizzate sono quelle dei raggi γ , dei raggi X, dell'ultravioletto (UV), del visibile, dell'infrarosso (IR), delle microonde e delle radio frequenze (RF). In realtà l'uso corrente estende il significato di spettroscopia ancora oltre, includendo tecniche che non coinvolgono neppure la radiazione elettromagnetica, quali la spettroscopia acustica, di massa ed elettronica.

15.1.1 Proprietà generali della radiazione elettromagnetica

La **radiazione elettromagnetica** è una forma di energia che viene trasmessa nello spazio ad elevate velocità. Essa può essere descritta come un'onda avente proprietà quali la lunghezza d'onda, la frequenza, la velocità e l'ampiezza. Diversamente dalle onde sonore, la luce non richiede un mezzo di supporto per la sua trasmissione; pertanto attraversa velocemente il vuoto. Inoltre, la luce viaggia con una velocità che è quasi un milione di volte più alta di quella del suono.

Il modello ondulatorio fallisce nel rendere conto di fenomeni associati con l'assorbimento e l'emissione di energia radiante. Per capire questi processi, la radiazione elettromagnetica può essere trattata come pacchetti discreti di energia o di particelle chiamati **fotoni** o **quantì**. Questi due aspetti della radiazione come particella e come onda non sono mutualmente esclusivi ma, piuttosto, complementari. Infatti l'energia di un fotone è direttamente proporzionale alla sua frequenza. Analogamente, questo dualismo si applica al comportamento di correnti di elettroni, di protoni e di altre particelle elementari che possono produrre effetti di interferenza e diffrazione che sono tipici del comportamento dell'onda.

15.1.2 Interazione della radiazione con la materia

I tipi di interazioni più interessanti nella spettroscopia riguardano le transizioni tra i diversi livelli di energia delle specie chimiche. Gli altri tipi di interazioni quali la riflessione, la rifrazione, lo scattering elastico, l'interferenza e la diffrazione sono spesso legati alle proprietà della massa del materiale piuttosto che



ai livelli di energia delle specifiche molecole o atomi. Sebbene nella spettroscopia queste proprietà di massa siano interessanti, noi limiteremo la nostra discussione a quelle interazioni che coinvolgono transizioni tra i livelli energetici. Le transizioni che osserveremo dipendono fortemente dall'energia della radiazione usata e dal modo con il quale vengono rivelate.

Lo spettro elettromagnetico copre un intervallo enorme di energie (frequenze) e quindi di lunghezze d'onda. Le frequenze utili vanno da $> 10^{19}$ Hz (raggi γ) a 10^3 Hz (onde radio). Per esempio, un fotone di raggi X ($\nu \approx 3 \times 10^{18}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-10}$ m) è circa 10000 volte più energetico di uno emesso da una normale lampada ($\nu \approx 3 \times 10^{14}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-6}$ m) e 10^{15} volte rispetto ad uno a radiofrequenza ($\nu \approx 3 \times 10^3$ Hz, $\lambda \approx 10^5$ m).

Si noti che la porzione del visibile, alla quale il nostro occhio è sensibile, è solo una piccola porzione dell'intero spettro. I vari tipi di radiazioni, come i raggi gamma (γ) o le onde radio, differiscono dalla luce visibile solo per l'energia (frequenza) dei loro fotoni.

Gli spettroscopisti usano le interazioni della radiazione con la materia per ottenere informazioni sui campioni. Diversi elementi chimici sono stati scoperti mediante spettroscopia. Solitamente, il campione viene stimolato mediante l'uso di energia sotto forma di calore, di energia elettrica, di luce, di particelle o di reazione chimica. Prima della stimolazione, l'analita si trova prevalentemente nel suo livello di energia più basso o **stato fondamentale**. L'applicazione dello stimolo fa sì che alcune specie dell'analita passino ad uno stato energetico più alto o **stato eccitato**. Possiamo acquisire informazioni sull'analita misurando la radiazione elettromagnetica emessa per ritornare allo stato fondamentale o misurando la quantità di radiazione elettromagnetica assorbita come risultato dell'eccitazione.

Nei processi coinvolti nella spettroscopia di emissione e nella spettroscopia di chemiluminescenza, l'analita viene stimolato mediante calore, energia elettrica o mediante una reazione chimica. Normalmente, la **spettroscopia di emissione** comprende i metodi nei quali lo stimolo è costituito dal calore o dall'energia elettrica mentre nella **spettroscopia di chemiluminescenza** l'eccitazione dell'analita avviene mediante una reazione chimica. In entrambi i casi, la misura dell'intensità di radiazione elettromagnetica emessa quando l'analita ritorna nello stato fondamentale può fornire informazioni sulla sua identità e concentrazione. I risultati di tale misura vengono spesso espressi graficamente mediante uno **spettro** che è un diagramma della radiazione emessa in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda.

Quando il campione viene stimolato mediante l'applicazione di un campo elettromagnetico esterno, possono avvenire diversi processi. Per esempio, la radiazione può essere diffusa o riflessa. Quello che a noi interessa è che una parte della radiazione incidente possa essere assorbita in modo da eccitare alcune delle specie dell'analita. Nella **spettroscopia di assorbimento**, si misura la quantità di luce assorbita in funzione della lunghezza d'onda. Essa può fornirci informazioni sul campione sia qualitative che quantitative. Nella **spettroscopia di fotoluminescenza**, viene misurata l'emissione dei fotoni a seguito dell'assor-

bimento. Le forme della fotoluminescenza più importanti per scopi analitici sono la **spettroscopia di fluorescenza** e la **spettroscopia di fosforescenza**.

Concentreremo l'attenzione sulla spettroscopia di assorbimento nella regione dello spettro UV/visibile in quanto essa è quella più usata in chimica, in biologia, in medicina legale, in ingegneria, in agraria, in chimica clinica e in molti altri campi.

15.1.3 Assorbimento di radiazione

Ogni specie molecolare è in grado di assorbire frequenze caratteristiche della radiazione elettromagnetica. Tale processo trasferisce l'energia alla molecola producendo una diminuzione nell'intensità della radiazione elettromagnetica incidente. Quindi, l'assorbimento della radiazione **attenua** il raggio secondo la legge dell'assorbimento descritta successivamente.

La legge dell'assorbimento, nota anche come **legge di Lambert-Beer** o soltanto **legge di Beer**, ci dice in maniera quantitativa come la quantità di radiazione attenuata dipende dalla concentrazione delle molecole che assorbono e dal cammino ottico nel quale avviene l'assorbimento. Quando la luce attraversa un mezzo contenente un analita che assorbe si ha una diminuzione dell'intensità poiché l'analita si eccita. Per una soluzione di un analita con una determinata concentrazione, maggiore è la distanza che la luce percorre nel mezzo (cammino ottico della luce) maggiore sarà la luce assorbita e quindi maggiore sarà l'attenuazione. A parità di lunghezza del cammino della luce, più è elevata la concentrazione delle particelle che assorbono, maggiore sarà l'attenuazione.

A causa delle interazioni tra i fotoni e le particelle assorbenti, la potenza radiante della radiazione diminuisce da P_0 a P . La **trasmittanza** T della soluzione è la frazione di radiazione incidente trasmessa dalla soluzione. La trasmittanza viene spesso espressa come percentuale, chiamata **trasmittanza percentuale**.

$$T = P/P_0$$

Assorbanza

L'**assorbanza** A di una soluzione è legata alla trasmittanza mediante logaritmo. Si noti che quando l'assorbanza di una soluzione aumenta, la trasmittanza diminuisce. I moderni strumenti hanno scale di assorbanza lineari o un computer che calcola l'assorbanza dalle quantità misurate.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

Legge di Beer

In base alla legge di Beer, l'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie assorbente c e alla lunghezza del cammino ottico b del mezzo assorbente secondo la relazione

$$A = \log(P_0/P) = abc$$



dove a è una costante di proporzionalità chiamata **assorbanza specifica**. Poiché l'assorbanza è una grandezza adimensionale, l'assorbanza specifica deve avere le unità che elidono le unità di b e c . Ad esempio, se le unità di c sono g L^{-1} e quelle di b i cm, allora l'assorbanza specifica ha unità di $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Quando la concentrazione è espressa in moli per litro e b in centimetri, la costante di proporzionalità viene chiamata **assorbanza specifica molare** ed ha il simbolo speciale ε . Così

$$A = \varepsilon bc$$

dove ε ha le unità di $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. La legge di Beer si applica anche a soluzioni contenenti più di una specie di sostanza assorbente. Se non vi è interazione alcuna fra le varie specie, l'assorbanza totale per un sistema multicomponente a singola lunghezza d'onda è pari alla somma delle assorbanze individuali.

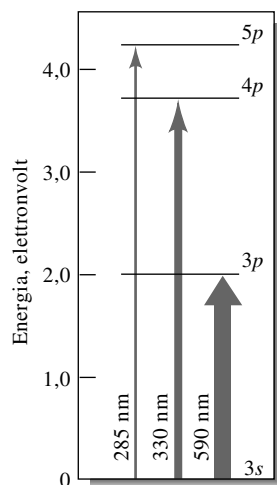
Uno **spettro di assorbimento** è un grafico dell'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda. L'assorbanza potrebbe essere diagrammata anche in funzione del numero d'onda o della frequenza. La maggior parte dei moderni spettrofotometri a scansione produce direttamente uno spettro di assorbimento.

Assorbimento atomico

Quando un fascio di radiazione policromatica ultravioletta o visibile passa attraverso un mezzo contenente atomi gassosi, solo poche frequenze sono attenuate dall'assorbimento. Quando lo spettro viene registrato con uno spettrometro ad alta risoluzione, esso consiste di un numero di righe di assorbimento molto strette.

La Figura 15.1 è un diagramma parziale dei livelli energetici per il sodio che mostra le principali transizioni di assorbimento atomico. Le transizioni, rappresentate dalle frecce tra i livelli, coinvolgono l'eccitazione di un singolo elettro-

Figura 15.1 Diagramma parziale dei livelli energetici per il sodio, che evidenzia le transizioni risultanti dall'assorbimento a 590, 330 e 285 nm.



ne esterno del sodio dall'orbitale 3s dello stato fondamentale, a temperatura ambiente, agli orbitali 3p, 4p, e 5p. Queste eccitazioni sono provocate dall'assorbimento di fotoni di radiazione la cui energia è esattamente pari alla differenza in energia fra gli stati eccitati e lo stato fondamentale 3s. Le transizioni tra due diversi orbitali vengono chiamate **transizioni elettroniche**. Gli spettri di assorbimento atomico di solito non vengono registrati, a causa delle difficoltà strumentali. Si misura, invece, l'assorbimento atomico ad una singola lunghezza d'onda usando una sorgente monocromatica con una riga molto stretta.

Assorbimento molecolare

Le molecole subiscono tre tipi di transizioni quantizzate quando eccitate dall'assorbimento di radiazione ultravioletta, visibile e infrarossa. Per la radiazione ultravioletta e visibile, l'eccitazione comporta la promozione di elettroni residenti in orbitali atomici o molecolari a bassa energia su orbitali ad energia più alta. Perché tale transizione abbia luogo, l'energia del fotone, $h\nu$, deve essere esattamente uguale alla differenza di energia fra i due orbitali.

In aggiunta alle transizioni elettroniche, le molecole esibiscono altri due tipi di transizioni indotte da radiazioni, e precisamente le **transizioni vibrazionali** e le **transizioni rotazionali**. Le transizioni vibrazionali hanno luogo in quanto le molecole hanno molteplici livelli energetici quantizzati (o stati vibrazionali) associati ai legami che tengono insieme la molecola.

La Figura 15.2 è un diagramma parziale dei livelli energetici che indica alcuni dei processi che avvengono quando una specie poliatomica assorbe radiazio-

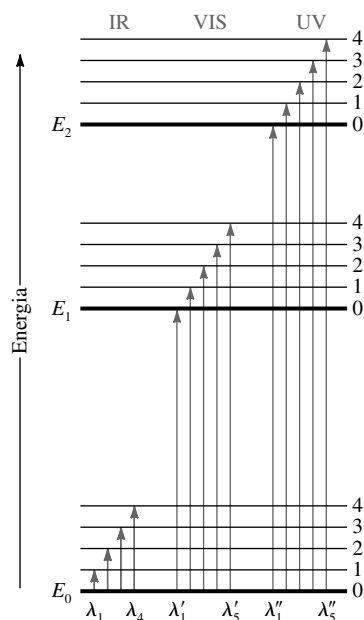


Figura 15.2 Diagramma dei livelli energetici di alcuni dei cambiamenti di energia che hanno luogo durante l'assorbimento della radiazione infrarossa (IR), visibile (VIS) e ultravioletta (UV) da parte di una specie molecolare. Si noti come, in alcune molecole, una transizione da E_0 a E_1 può richiedere una radiazione UV anziché una visibile. In altre molecole, la transizione da E_0 a E_2 può avvenire con una radiazione visibile anziché UV.

ne infrarossa, visibile, e ultravioletta. Sono riportate le energie E_1 ed E_2 , due dei numerosi stati elettronicamente eccitati di una molecola, e l'energia del suo stato fondamentale E_0 . Inoltre, le energie relative di alcuni dei molti stati vibrazionali associati con ogni stato elettronico sono indicate dalle linee orizzontali più leggere.

Un'idea della natura degli stati vibrazionali si può avere disegnando un legame in una molecola come una molla che vibra, con gli atomi attaccati ad entrambe le estremità. Con ogni vibrazione, gli atomi prima si avvicinano e poi si allontanano l'un l'altro. L'energia potenziale di tale sistema ad ogni istante dipende dalla misura in cui il legame-molla è stirato o compresso. Per una molla ordinaria, l'energia del sistema varia in modo continuo e raggiunge un massimo quando la molla è completamente stirata o completamente compressa. Al contrario, l'energia di un sistema di molle con dimensioni atomiche può assumere solo certe energie discrete chiamate livelli energetici vibrazionali.

Alcuni dei livelli di energia vibrazionale associati ad ogni stato elettronico di una molecola sono indicati dalle linee orizzontali indicate con 1, 2, 3 e 4 nella Figura 15.2 (i livelli vibrazionali più bassi sono segnati con 0). Si noti che le differenze in energia fra gli stati vibrazionali sono significativamente più piccole di quelle fra i livelli energetici degli stati elettronici (tipicamente un ordine di grandezza inferiori). Sebbene non siano mostrati, una molecola ha una molteplicità di stati rotazionali quantizzati, associati al moto rotazionale della molecola intorno al suo centro di gravità. Questi stati energetici rotazionali sono sovrapposti su ciascuno degli stati vibrazionali mostrati nel diagramma energetico. Le differenze di energia fra questi stati sono più piccole di quelle fra gli stati vibrazionali di un ordine di grandezza. L'energia totale E associata ad una molecola è quindi data da

$$E = E_{\text{elettronica}} + E_{\text{vibrazionale}} + E_{\text{rotazionale}}$$

dove $E_{\text{elettronica}}$ è l'energia associata agli elettroni nei vari orbitali esterni della molecola, ed $E_{\text{vibrazionale}}$ è l'energia della molecola nel suo insieme, dovuta alle vibrazioni interatomiche. Il termine $E_{\text{rotazionale}}$ rende conto dell'energia associata alla rotazione della molecola intorno al suo centro di gravità.

Le frecce centrali in Figura 15.2 suggeriscono che le molecole in esame assorbono radiazione visibile di cinque lunghezze d'onda, promuovendo di conseguenza gli elettroni ai cinque livelli vibrazionali del livello elettronico E_1 eccitato. Sono richiesti fotoni ultravioletti, che sono più energetici, per produrre l'assorbimento indicato dalle cinque frecce a destra.

Come suggerito dalla Figura 15.2, l'assorbimento molecolare nelle regioni del visibile e dell'ultravioletto consiste di **bande di assorbimento** costituite da linee strettamente ravvicinate. Una molecola reale ha molti più livelli energetici di quelli qui mostrati; così la tipica banda di assorbimento consiste di un numero molto elevato di linee. In una soluzione, le specie assorbenti sono circondate dal solvente e la natura a banda dell'assorbimento molecolare spesso diventa slargata perché le collisioni tendono ad allargare le energie degli stati quantici, dando così picchi di assorbimento arrotondati e continui.

Limitazioni alla legge di Beer

La relazione lineare fra l'assorbanza e il cammino ottico ad una concentrazione fissa è una generalizzazione per la quale esistono poche eccezioni. Tuttavia, si osservano frequentemente deviazioni dalla proporzionalità diretta fra assorbanza e concentrazione quando il cammino ottico b è costante. Alcune di queste limitazioni, chiamate **deviazioni reali**, sono fondamentali e rappresentano limitazioni reali alla legge. Altre sono il risultato del metodo che noi usiamo per eseguire le misure di assorbanza (**deviazioni strumentali**) o il risultato di cambiamenti chimici associati a cambiamenti di concentrazione (**deviazioni chimiche**).

La legge di Beer descrive il comportamento in assorbimento solo di soluzioni diluite e in questo senso è una **legge limite**. A concentrazioni maggiori di circa 0,01 M, la distanza media fra gli ioni o le molecole delle specie responsabili dell'assorbimento è diminuita a tal punto che ogni particella influenza la distribuzione di carica, e quindi l'entità dell'assorbimento, di quelle vicine. Poiché la misura dell'interazione dipende dalla concentrazione, l'occorrenza di questo fenomeno causa deviazioni dalla relazione lineare fra assorbanza e concentrazione. Un effetto simile talvolta viene riscontrato in soluzioni diluite di assorbenti che contengono alte concentrazioni di altre specie, in particolare di elettroliti. Quando gli ioni sono molto vicini tra loro, l'assorbanza specifica molare dell'analita può essere modificata a causa delle interazioni elettrostatiche, e questo può portare ad uno scostamento dalla legge di Beer.

Deviazioni chimiche

Si verificano deviazioni dalla legge di Beer quando la specie assorbente si dissocia, si associa o reagisce col solvente, dando prodotti che assorbono in modo diverso dall'analita. L'entità di tale discostamento può essere prevista dalle assorbanze specifiche molari delle specie assorbenti e dalle costanti di equilibrio delle reazioni coinvolte. Purtroppo, di solito non conosciamo l'esistenza di tali processi che coinvolgono l'analita, per cui non abbiamo la possibilità di apportare le modifiche alle misure. Gli equilibri che comportano un aumento di questo effetto includono gli equilibri monomero-dimero, gli equilibri di complessazione dei metalli quando sono presenti più complessi, gli equilibri acido-base e quelli di associazione analita-solvente.

Legge di Beer e radiazioni policromatiche

La legge di Beer si applica strettamente solo quando le misure vengono eseguite con radiazione realmente monocromatica. Nella pratica, le sorgenti di radiazioni policromatiche, che presentano una distribuzione continua delle lunghezze d'onda, vengono usate insieme a un reticolo o a un filtro, in modo da isolare una banda più o meno simmetrica di lunghezze d'onda intorno a quella desiderata.



15.1.4 Emissione di radiazione elettromagnetica

Gli atomi, gli ioni e le molecole possono essere eccitati ad uno o più livelli energetici superiori mediante numerosi processi, inclusi il bombardamento con elettroni o con altre particelle elementari, l'esposizione al plasma ad elevata temperatura, alla fiamma, all'arco elettrico o l'esposizione ad una sorgente di radiazione elettromagnetica. La vita media di una specie eccitata è generalmente variabile (da 10^{-9} fino a 10^{-6} s), e il rilassamento ad un livello energetico più basso o allo stato fondamentale ha luogo con un rilascio dell'energia in eccesso nella forma di radiazione elettromagnetica, calore, o forse entrambi.

Spettri di emissione

La radiazione di una sorgente è convenientemente caratterizzata per mezzo di uno spettro di emissione, che usualmente ha la forma di un grafico della potenza relativa della radiazione emessa in funzione della lunghezza d'onda o frequenza. Tre tipi di spettri sono possibili: a **righe**, a **bande** e **continuo**.

Spettri a righe

Gli spettri a righe si incontrano quando le specie radianti sono particelle atomiche individuali ben separate, come in un gas. Le particelle individuali in un mezzo gassoso si comportano indipendentemente, e lo spettro consiste di una serie di linee nette con larghezza da circa 10^{-1} a 10^{-2} Å (da 10^{-2} a 10^{-3} nm).

Spettri a bande

Gli spettri a bande si producono spesso in sorgenti spettrali a causa della presenza di radicali o di piccole molecole gassose. Sono quindi presenti serie di linee strettamente spaziate che non sono completamente risolte dallo strumento utilizzato per ottenere lo spettro. Le bande nascono dai numerosi livelli vibrazionali quantizzati che sono sovrapposti ai livelli energetici elettronici fondamentali di una molecola.

Spettri continui

Una radiazione veramente continua è prodotta quando i solidi, come il carbonio e il tungsteno, sono riscaldati ad incandescenza. La radiazione termica di questo tipo, che è chiamata **radiazione di corpo nero**, è caratteristica più della temperatura della superficie emittente che del suo materiale. La radiazione di corpo nero è prodotta da numerose oscillazioni atomiche e molecolari eccitate, mediante energia termica, nel solido condensato.

I solidi riscaldati sono impiegati come sorgenti di radiazione nell'infrarosso, nel visibile e nell'ultravioletto vicino, negli strumenti analitici.

il **nuovo** concorso a cattedra

Il presente volume si pone come utile strumento di studio per quanti si apprestano alla preparazione del **concorso a cattedra** per le classi il cui programma d'esame comprende le **Scienze e tecnologie chimiche** e contiene sia le principali **conoscenze teoriche** necessarie per superare tutte le fasi della selezione concorsuale, che preziosi **spunti operativi** per l'ordinaria attività d'aula.

Il testo presenta una trattazione completa di tutti gli argomenti oggetto del programma d'esame, funzionale ad una rapida revisione delle conoscenze pregresse.

Tra i principali argomenti affrontati nel volume:

- Chimica generale: struttura dell'atomo e teorie atomiche, tavola periodica degli elementi, principali tipi di legame chimico, teoria degli orbitali molecolari, stati della materia, elettrochimica;
- Chimica fisica: termodinamica, cinetica chimica, velocità di reazione e catalisi;
- Chimica organica: sintesi organica, gruppi funzionali e meccanismi di reazione;
- Chimica analitica: analisi gravimetriche e volumetriche, titolazioni;
- Chimica analitica strumentale: spettroscopia, cromatografia, gas cromatografia;
- Biochimica: carboidrati, lipidi, proteine e relativo metabolismo, bioenergetica;
- Chimica dei polimeri: struttura, proprietà e classificazione;
- Processi chimici industriali: distillazione, evaporazione, estrazione, processi biotecnologici, reattori chimici, catalizzatori, sistemi automatici di controllo, petrolio e combustibili;
- Tecnologie chimiche: tecnologia degli alimenti, delle ceramiche, odontotecnica;
- Aspetti normativi: sicurezza nel laboratorio chimico, prevenzione degli infortuni, igiene del lavoro nell'industria chimica, norme UNICHIM

Il manuale è completato da ulteriori **materiali didattici**, **approfondimenti** e **risorse** di studio accessibili **online** dalla propria area riservata.

I servizi web sono disponibili per 12 mesi dall'attivazione del codice.

PER COMPLETARE LA PREPARAZIONE:

CC 1/1 • **AVVERTENZE GENERALI** • ISBN: 9788865845813



www.edises.it
info@edises.it

 Per essere sempre aggiornato seguici su Facebook
facebook.com/ilconcorsoacattedra

Clicca su mi piace  per ricevere gli aggiornamenti.



€ 28,00

