



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 808**

**DATA: 31/01/2014**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Marengo**

**MATERIA: Chimica I**

**Prof. Angelini**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

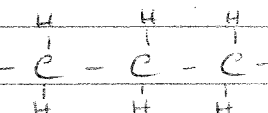
## LEZIONE 1 - INTRODUZIONE

CIMICA → è la scienza che studia la composizione, la struttura, le proprietà delle varie forme della materia e le reazioni con cui una sostanza si trasforma in un'altra

### PLASTICHE

- Hanno avuto un enorme sviluppo perché, essendo catene di carbonio e idrogeno, posso ottenere strutture molto diverse e dunque proprietà diverse

- ES. POLIETILENE (sacchetti di plastica)



- PROPRIETÀ

a) Resistenza alla trazione paragonabile a quella dell'acciaio

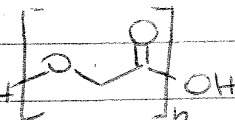
ES. NYLON 6 (corde)  $\left[ \overset{\text{H}}{\text{N}} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \right]_n$

Lo è anche O e N, che attirano e<sup>-</sup> e inducono polarità sulla molecola (invece polietilene è neutro), che fa dunque legami + forti

[▲ più una sostanza fonde a T elevata, più i legami sono forti! → infatti chimicamente non brucia!]

b) Solubilità in acqua

ES. ACIDO POLIGLICOLICO (filo da sutura)



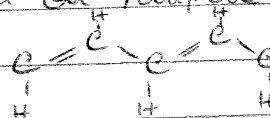
Lo è perché, come e<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O, quindi i legami si rompono e viene fuori CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O che il corpo espelle

c) Possibilità di essere attaccati dai microrganismi (biodegradabili)

d) Possibilità di cambiare colore

LES. POLIACETILENE cambia colore con la temperatura

e) Conduttore elettrico → POLIACETILENE



Lo gel polimerici per dita o mimica faciale dei robot conducono perché ci sono legami singoli e doppi alternati

## LEZIONE 2

Ingenierizzare gli elementi → strutture atomiche e molecolari

Le proprietà chimiche e fisiche della materia possono venire spiegate attraverso la conoscenza delle strutture dei suoi costituenti fondamentali: gli atomi.

Gli atomi vengono considerati delle sfere solide che si assemblano in varie strutture per formare le molecole, i composti, i materiali...

### STRUTTURA ATOMICA

- nel nucleo ci sono **PROTONI** (carica = +1, massa =  $1,673 \cdot 10^{-24}$  g) e **NEUTRONI** (carica = 0, massa =  $1,673 \cdot 10^{-24}$  g) detti **NUCLEONI**
- attorno ruotano gli **ELETTRONI** (carica = -1, massa =  $9,1 \cdot 10^{-28}$  g)
- La materia è per la maggior parte costituita di spazio vuoto infatti se prendessimo tutti i nuclei degli atomi della Terra, questi occuperebbero il volume di un cubo di lato = 75 m
- il raggio delle orbite  $\bar{r} \approx 10000$  volte il raggio del nucleo

- **NUMERO ATOMICO (Z)** di un atomo neutro  $e^- = n^{\circ}$  protoni (=  $n^{\circ}$   $e^-$ ) e indica gli elementi della tavola
- **NUMERO DI MASSA (A)** =  $n^{\circ}$  protoni +  $n^{\circ}$  neutroni
- **ISOTOP** → atomi dello stesso elemento con numero atomico uguale e  $\neq$  numero di massa
  - $^1\text{H} = 99,984\%$ ;  $^2\text{H}$  o  $\text{D} = 0,016\%$ ;  $^3\text{H}$  o  $\text{T} \Rightarrow$  instabile
  - Acqua pesante ( $\text{D}_2\text{O}$ ) fonde ad un livello superiore ai neutroni e costituisce  $\frac{1}{20.000}$  del mare

- **MOLECOLA** → aggregato di atomi legati da legami chimici
  - molecole biatomiche:  $\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$
  - si formano perché sono + stabili

MASSA MOLECOLARE → si calcola come la somma dei pesi atomici di tutti gli atomi che compongono una molecola

$$\rightarrow M_{H_2O} = 1 + 1 + 16 = 18 \text{ u.m.a} = \frac{g}{\text{mol}}$$

MOLE → collegamento microscopico - macroscopico

def 1 → quantità di sostanza che contiene un numero di particelle uguale a quello in 12 g di  $^{12}\text{C}$

def 2 → quantità in grammi di una sostanza che contiene un numero di Avogadro di molecole

→ nel SI è l'unità di misura delle quantità di materia

NUMERO DI AVOGADRO → n° atomi in una mole

$$\rightarrow 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

→ calcolabile attraverso un CONTATORE GEIGER che conta le emissioni di una sostanza radioattiva

MASSA MOLARE → massa di una mole di sostanza ( $\frac{g}{\text{mol}}$ )

### RIASSUMENDO

- massa (g) = moli (mol) · massa molecolare ( $\frac{g}{\text{mol}}$ )
- n° particelle = moli (mol) ·  $6,022 \cdot 10^{23}$  ( $\text{mol}^{-1}$ )

## - MODELLO ATOMICO DI BOHR 1913

1. In un atomo gli elettroni esistono solo in stati di energia costante, stati stazionari, e quando sono in uno di questi stati non irradiano energia
2. In ognuno degli stati stazionari gli elettroni si muovono in orbite circolari intorno al nucleo → non possono collassare sul nucleo!
3. gli elettroni possono variare la loro energia solo in seguito ad una transizione da uno stato stazionario ad un altro
  - ↳ se fornisce energia = a quella che separa due orbite  $e^-$  salta al livello dopo (stato eccitato)
  - ↳ se smette di fornire energia  $e^-$  passa dallo stato eccitato allo stato precedente ed emette una luce caratteristica con energia = a quella assorbita prima.
4. L'ENERGIA È QUANTIZZATA →  $\Delta E = h \cdot \nu$ 
  - ↳  $\nu$  freq. radiat. emessa
  - ↳  $\Delta E$  variaz. energia livelli  $\neq$
  - ↳  $h = 6,62606 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

## - CONFERMA SPERIMENTALE DEL MODELLO DI BOHR:

### GLI SPETTRI ATOMICI

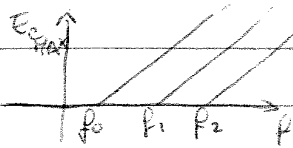
- Sono l'insieme delle radiazioni elettromagnetiche emesse da una sostanza
- SPETTRO AD EMISSIONE CONTINUA → emesso dal sole o lampada ad incandescenza
- EMISSIONE DISCRETA → ad esempio idrogeno emette solo alcune frequenze luminose
- ASSORBIMENTO → è il contrario di quello ad emissione
  - genera quando fornisce energia

Nello spettro ci sono  $\neq$  radiazioni luminose oltre al visibile, ad esempio con i raggi gamma si sterilizzano i materiali, in quanto avendo  $f \uparrow$  hanno energia  $\uparrow$ . Con i raggi X

3.  $E_c$  degli  $e^-$  è proporzionale alla frequenza delle onde incidenti

4. L'effetto si verifica dopo una certa frequenza di soglia e l'intensità di corrente dipende dall'intensità delle radiazioni

5. POTENZIALE DI ARRESTO  $\rightarrow E_u$  minima con cui  $e^-$  non arrivano all'altra piastra  $\rightarrow E_{cMAX} = V_{ARR} \cdot e$



$\rightarrow$  andamento lineare con  $m = cost$

## APPLICAZIONI

1. Dispositivi di allarme (interruzione di un raggio luminoso provoca un segnale acustico)
2. Celle ed aperture automatiche
3. Dispositivi che necessitano di convertire una radiazione elettromagnetica in un segnale elettrico

-Le soluzioni dell'equazione d'onda devono essere fisicamente accettabili, quindi è necessario introdurre nelle funzioni d'onda dei numeri quantici, che siano interi positivi e completi e' uno con l'altro in modo definito.

-I numeri quantici descrivono l'orbitale e sono 4

1)  $n \rightarrow$  numero quantico principale

$\rightarrow$  indica il livello energetico (orbite di Bohr)

$\rightarrow$  dà il periodo delle tabelle periodiche (7 righe)

$\rightarrow 1 \leq n < \infty$

$\rightarrow$  è legato all'energia ( $E$ ) degli  $e^-$  e alle loro

distanze ( $d$ ) dal nucleo più probabili  $\Rightarrow n \uparrow \Rightarrow E \uparrow, d \uparrow$

2)  $l \rightarrow$  numero quantico orbitale

$\rightarrow$  definisce la forma dell'orbitale

$\rightarrow$  per un certo valore di  $n$  vale  $\Rightarrow 0 \leq l \leq n-1$

$\rightarrow$  se  $l=0$  orbitale sferico

$\rightarrow$  per  $n=2 \Rightarrow l=0$  v  $l=1$  rispettivamente  $2s$  e  $2p$

$\rightarrow$  energie dei sottolivelli:  $4s < 4p < 4d < 4f$

3)  $m \rightarrow$  numero quantico magnetico

$\rightarrow$  definisce l'orientazione dell'orbitale nello spazio

$\rightarrow$  per un certo valore di  $l$  vale  $\Rightarrow -l \leq m \leq +l$

$\rightarrow$  se  $l=2 \Rightarrow l=0$  v  $l=1 \Rightarrow m=0 \rightarrow 1$  orient per orbitale  $s$

$\rightarrow m=-1, 0, +1 \rightarrow 3$  orient. per orbitale  $p$

$\rightarrow$  quindi  $s=1$  orbitale,  $p=3$ ,  $d=5$ ,  $f=7$

3 orbitali degeneri  $\Rightarrow$  stesso valore energetico

4)  $m_s \rightarrow$  numero quantico di spin elettronico

$\rightarrow$  può avere  $+\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$  perché esistono due possibilità di rotazione dell'elettrone attorno al suo

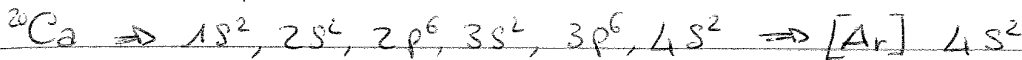
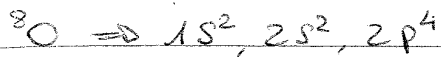
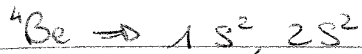
asse (orario o antiorario)

OSS  $\Rightarrow$  su  $s$  stanno 2  $e^-$ , su  $p$  6  $e^-$ ,  $d \rightarrow 10 e^-$ ,  $f \rightarrow 14 e^-$



OSS → riempio prima il 4s che 3d perché gli e<sup>-</sup> più lontani sono schermati dagli altri e<sup>-</sup>; quindi  $3s < 3p < 3d < 4s$ , ma anche  $4s < 3d$

### ESEMPI DI CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE



nelle reazioni e<sup>-</sup> coinvolto e orbitale d ⇒ tutte cariche stesse energie quindi ho + meno di ossidazione!

DECEZIONI!

### PER ATOMI MULTIELETTRONICI

1. La forza di attrazione del nucleo su un dato elettrone aumenta all'aumentare della carica del nucleo
2. Le energie degli orbitali si abbassano all'aumentare del numero atomico
3. Le energie degli orbitali dipendono dal tipo di orbitale (effetto di schermo da parte degli elettroni più interni)
4. Gli elettroni occupano gli orbitali in modo da minimizzare l'energia dell'atomo
5. A livelli quantici elevati le energie di alcuni sottolivelli sono così vicine che l'ordine di crescita delle energie degli orbitali e l'ordine in cui gli elettroni occupano gli orbitali possono non coincidere

## ATTINIDI

- Sono 15 elementi chimici compresi fra l'ottinio e il Ramezio e hanno numero atomico fra l'89 e il 103
- Sono molto radioattivi quindi difficili da trovare in natura

## REGOLA DELL'OTTETTO

- Un atomo tende ad acquistare o perdere e<sup>-</sup> fino a che il suo livello più esterno è costituito da otto elettroni
- Per la regola dell'ottetto posso fare delle considerazioni, che però non valgono per i metalli di transizione. Ad esempio i metalli alcalini ed alcalino-terrosi tendono a perdere e<sup>-</sup> trasformandosi in ioni positivi (cationi), raggiungendo la configurazione elettronica stabile del gas nobile



- Invece alogeni tendono a prendere e<sup>-</sup>  $\Rightarrow$  (configurazione per nobile che segue)

## CLASSIFICAZIONE ELEMENTI A SX $\Rightarrow$ METALLI

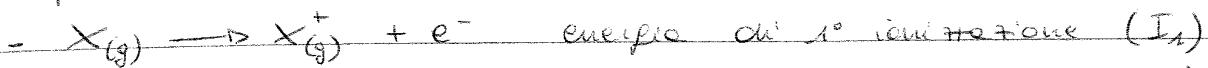
1. Sono la maggioranza degli elementi
2. caratterizzati da lucentezza, duttilità, malleabilità
3. danno facilmente ioni positivi
4. sono solidi ed eccezione del Hg
5. cristallizzano in strutture compatte

## CLASSIFICAZIONE ELEMENTI A DX $\Rightarrow$ NON-METALLI

1. Sono ottimi conduttori di calore ed elettricità, ed eccezione del carbonio grafite.
2. danno facilmente ioni negativi
3. presentano strutture poco compatte
4. molti sono gassosi
5. sono solo 15 tra cui O, C, N, F, Si, P, S, Cl, Br

### 3. ENERGIA DI IONIZZAZIONE

- È il potenziale di ionizzazione e' l'energia necessaria a strappare l'e<sup>-</sup> più debolmente legato all'atomo isolato e portarlo a distanza ∞ dal nucleo



a) Dipende dal numero quantico n → Andando dall'alto verso il basso, gli orbitali diventano più grandi e gli elettroni più esterni sono più lontani dal nucleo e sono quindi trattenuti con meno forza

b) Aumento della carica nucleare efficace → La configurazione elettronica rimane la stessa ma aumenta la carica nucleare, gli e<sup>-</sup> sono attratti dal nucleo con + forza

- Per a e b AUMENTA DA SX VERSO DX e AUMENTA DAL BASSO VERSO L'ALTO

### 4. AFFINITÀ ELETTRONICA

- È l'energia liberata nell'acquisizione di un elettrone da parte di un atomo neutro



- misura la tendenza a formare ioni negativi

a) Un livello di valenza che perde facilmente un e<sup>-</sup> avrà una piccola attrazione per gli e<sup>-</sup> addizionali

b) Un livello di valenza che trattiene fortemente i suoi e<sup>-</sup> sarà in grado di trattenere uno in più

- Per a e b AE AUMENTA DA SX VERSO DX e AUMENTA DAL BASSO VERSO L'ALTO

### 5. ELETRONEGATIVITÀ

- Tendenza di un atomo ad attrarre su di sé la carica elettronica di legame

- AUMENTA DA SX VERSO DX e DAL BASSO VERSO L'ALTO

## LEGAME COVALENTE

- Gli atomi raggiungono la configurazione ad ottetto attraverso la mesa in comune di elettroni.
- Per decidere quale legame si forma tra due atomi si può valutare la Δ elettronegatività

a)  $\Delta e = 0$  covalente puro

b)  $0 < \Delta e < 1,7$  covalente polare

c)  $\Delta e > 1,7$  ionico

ELETRONEGATIVITÀ non è misurabile direttamente

a) Mulliken propone di calcolarla come media aritmetica tra il potenziale di ionizzazione ( $E_I$ ) e l'affinità elettronica  $e_{\text{elettronegatività}} = \frac{AE + EI}{2}$

b) Scala di Pauling → si basa su misure dell'ENTALPIA DI LEGAME e non è dotata di unità di misura. Per due atomi A e B che prendono parte ad un legame covalente si ha:

$$|X(A) - X(B)| = 0,102 \sqrt{\Delta} \quad \text{dove}$$

$$\Delta = E(A-B) - \frac{1}{2} (E(A-A) + E(B-B))$$

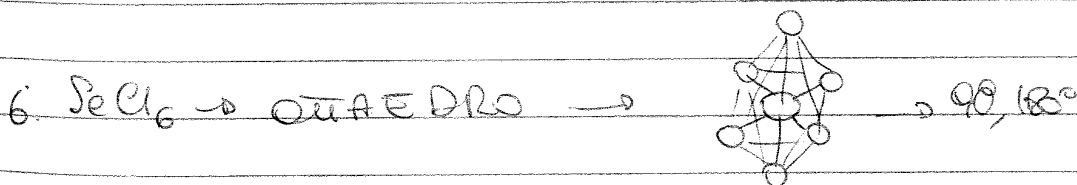
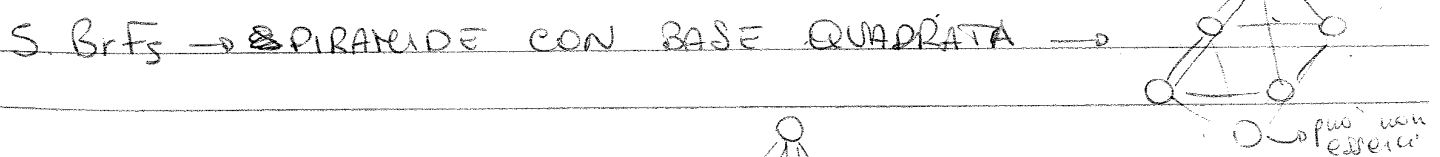
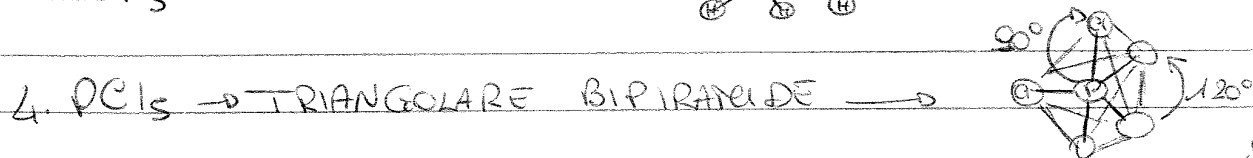
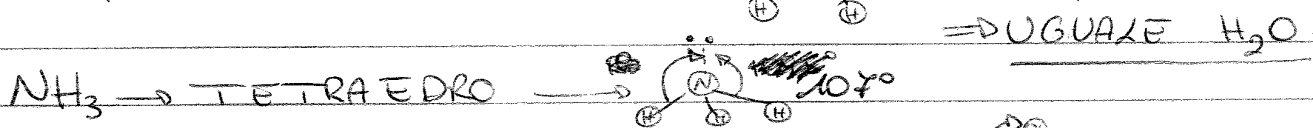
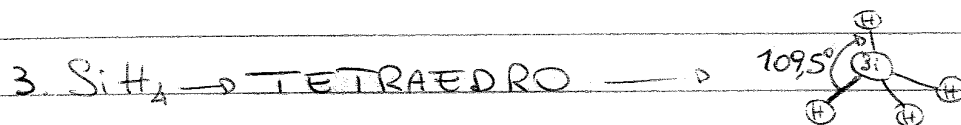
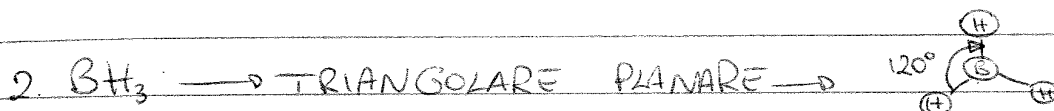
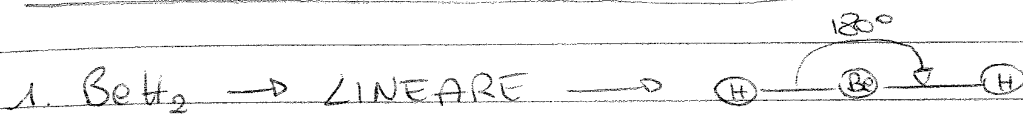
- il legame covalente puro si ha spesso tra atomi uguali, perciò hanno stesse caratteristiche ( $AE$ ,  $EI$ , elettronegatività)
- ▲ nel legame si ha la sovrapposizione degli orbitali, che crea un aumento di densità di carica elettronica tra i nuclei → il legame covalente è una regione di alta densità di carica elettronica data dalla sovrapposizione degli orbitali.

▲ 1° gruppo ha bassa elettronegatività, ma H lo perché è piccolo, infatti forma legami covalenti (e non ionici) con C (che ha elettronegatività simile). Inoltre H può formare l'ultimo di sodio ( $\text{Na}^+ \text{H}^-$ ), per questo motivo, in cui H ha  $(-1)$

## TEORIA DELLA REPULSIONE DELLE COPPIE ELETTRONICHE DEL GUSCIO DI VALENZA (VSEPR)

1. Gli atomi si legano condividendo coppie di  $e^-$  negli orbitali di valenza
2. Gli  $e^-$  tendono a respingersi
3. I doppietti elettronici non condivisi tendono a respingersi

## STRUTTURE DELLE MOLECOLE



## METODO DEL LEGAME DI VALENZA (VB) SVILUPPATO PER MOLECOLE E IONI DA HETTLER E LONDON

- 1) Il legame è tanto + stabile quanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali atomici
- 2) Un legame singolo implica la sovrapposizione di una coppia di orbitali; un legame doppio due coppie di orbitali.

ORBITALI IBRIDI  $sp^3d$  e  $sp^3d^2$

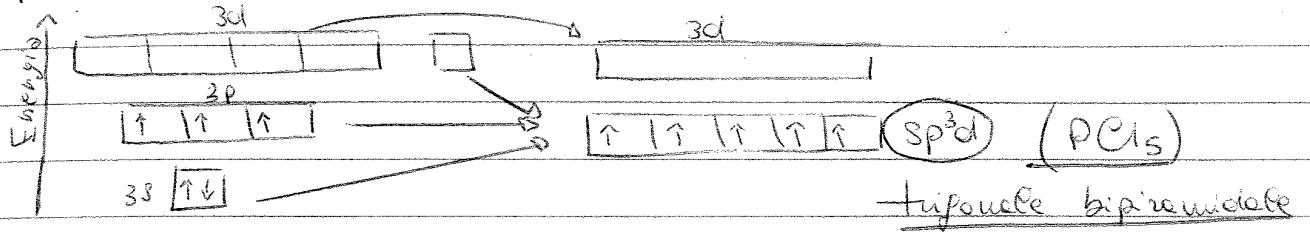
- giustificare gli stati di ossidazione di fosforo e zolfo

$O \Rightarrow -2$

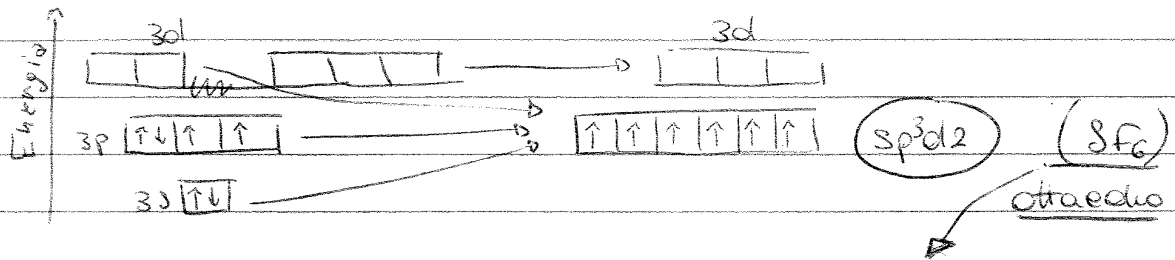
$S \Rightarrow -2, +4, +6$

$P \Rightarrow -3, +3, +5$

1)  $sp^3d$  nel P:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$



2)  $sp^3d^2$  nel S:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$



ESAPLORURO DI ZOLFO  $\rightarrow$  gas utilizzato come  
 mezzo isolante e d'estinzione dell'arco  
 elettrico nelle apparecchiature di alta  
 e media tensione

→ legami tripli forti ⇒ molecole molto reattive (eccezione  $C \equiv N$   $N \equiv N$ )

ALCHINI → idrocarburi, aciclici,  $C_n H_{2n-2}$

→ carbonio forma legami covalenti tripli → 1  $\sigma$ , 2  $\pi$

quindi C è ibridizzato  $sp$  e forma legami lineari

→  $C_2 H_2$  ACETILENE →  $H-C \equiv C-H$  (ETINO) → 2  $\sigma$ , 2  $\pi$   
ogni C

### ENERGIA DI LEGAME

L'energia di dissociazione di legame è la quantità di energia richiesta per rompere una mole di legami covalenti in una specie allo stato gassoso

### RIASSUMENDO

Singolo ( $C_2 H_6$ )	Doppio ( $C_2 H_4$ )	Triplo ( $C_2 H_2$ )
--------------------------	-------------------------	-------------------------

energia di legame →

← rompere di legame

reattività della molecola →

### MOLECOLE NON USUARI → COMPOSTI AROMATICI

→ contengono uno o più anelli aromatici che conferisce loro una reattività particolare. L'aromaticità è l'abbassamento dell'energia dello stato fondamentale della molecola dovuto alla delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  sull'intera molecola

↳ porta a una configurazione stabile, infatti gli anelli

benzici e piridici e favoriscono reazioni di sostituzione

→ ESEMPIO: BENZENE  ( $C_6 H_6$ )

- Struttura planare dove C si ibrida  $sp^2$  formando

3 legami  $\sigma$  con 2C e 1H e l'elettrone spaiato su

p viene condiviso. Si forma un anello con piano // alla

molecola dato dal legame  $\pi$  con 6 e<sup>-</sup> liberi

PNA (polinucleari aromatici)  $\Rightarrow$  o idrocarburi policiclici aromatici

$\rightarrow$  quelli aromatici uniti fra loro in una struttura generalmente piana - Sono meno più stabili perché la delocalizzazione avviene su due o tre nuclei e sono più pesanti.

$\rightarrow$  si trovano naturalmente nel carbon fossile e nel petrolio

$\rightarrow$  La loro formazione per cause antropiche avviene invece nel caso di combustioni incomplete di combustibili fossili, oppure nei fessii, tabacco, incendio e prodotti organici in generale, quali i rifiuti urbani.

PCB (policlorobifenili), di cui la DIOSSINA fa parte, sono composti formati da benzene e cloro diversamente legati.

Sono ottimi isolanti elettrici e sono utilizzati come fluidi refrigeranti nei trasformatori elettrici, nei condensatori, come plastificanti nella produzione di PVC (cloruro di polivinile  $\rightarrow$  plastica).

GRAFITE  $\rightarrow$  allotropo del C, che ibrida  $sp^2$

$\rightarrow$  buon conduttore formato da piani sovrapposti con celle elementari esagonale.

DIAMANTE  $\rightarrow$  allotropo del C, che ibrida  $sp^3$

$\rightarrow$  isolante, strutture tetraedica.

CLUSTER DI ATOMI DI C - FULLERENI (KROTO, SMALLEY, CURT 1996)

- identificati negli spazi interstellulari ed ottenuti vaporizzando grafite con un laser

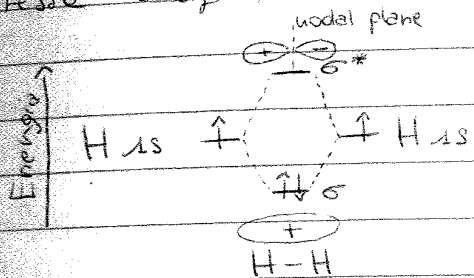
- forme del pallone da calcio

- Sono energeticamente sfavorevoli rispetto a grafite e diamante



ESEMPIO: MOLECOLA  $H_2$

- Gli OM si formano dalle sovrapposizioni degli orbitali atomici (stessa energia)

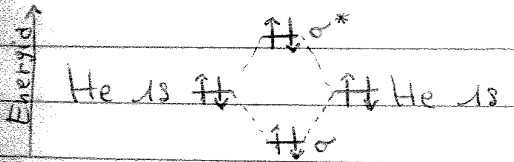


⇒ Nel formare  $H_2$  c'è guadagno di energia (stabilite) perché gli  $e^-$  vanno sull'orbitale molecolare di legame  $\sigma$

- ORBITALE MOLECOLARE DI LEGAME ( $\sigma$ ) ha energia <sup>più</sup> bassa degli orbitali atomici 1s e un'alta densità di carica elettronica fra i due nuclei (ottenibile matematicamente con Schrödinger)

- ORBITALE MOLECOLARE DI ANTI-LEGAME ( $\sigma^*$ ) ha energia più alta degli orbitali atomici 1s e densità elettronica molto bassa

ESEMPIO: MOLECOLA  $He_2$



⇒ non c'è guadagno di energia! infatti non si forma

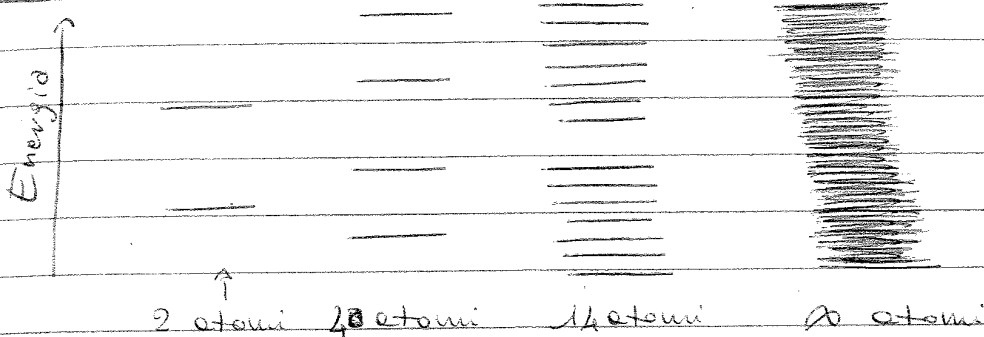
ORDINE DI LEGAME =  $\frac{n^\circ e^- \text{ in OM legame} - n^\circ e^- \text{ in OM anti-legame}}{2}$

MOLECOLA DI OSSIGENO ( $O_2$ ) →  $O=O$

- L'interazione frontale fra due orbitali p dà origine a OM di tipo  $\sigma$

- L'interazione laterale fra due orbitali p paralleli fra loro porta alla formazione di orbitali molecolari di tipo  $\pi$

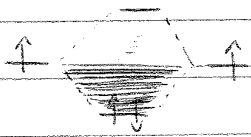
POSSO PASSARE DAI LIVELLI ENERGETICI ALLE BANDE DI ENERGIA TRAMITE LA TEORIA OIP



VICINO ALLO 0K...

- ogni livello occupa 2 e<sup>-</sup> degli n livelli a disposizione
- si riempiono solo i livelli corrispondenti agli orbitali di legame
- la parte banda inf e' piena e la sup vuota

ESEMPIO  $Li_2 \Rightarrow$  LEGAME METALLICO



con 20 atomi la parte banda sotto e' piena, pero' i livelli energetici sono molto vicini quindi basta poca energia per far saltare e<sup>-</sup>  
 $\Rightarrow$  per questo i metalli conducono!

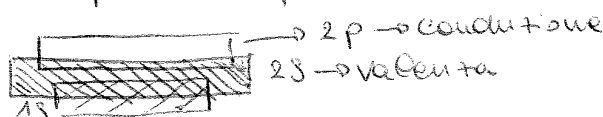
- Il livello più alto che verrebbe occupato a 0K e' detto "livello di Fermi" e la corrispondente energia "energia di Fermi"
- Nella struttura a bande di energia si formano tante bande di energia quanti sono i tipi di orbitali presenti nell'atomo

ORBITALI INTERNI  $\rightarrow$  BANDE PIENE

ORBITALI DI VALENZA  $\rightarrow$  BANDE DI VALENZA

BANDA DI CONDUZIONE  $\rightarrow$  Banda energetica immediatamente superiore a quella di valenza piena e più alta contenuto energetico

$\Rightarrow Li_2Be$



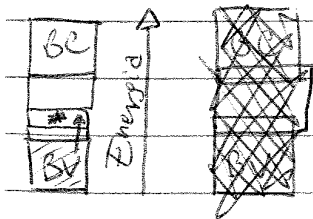
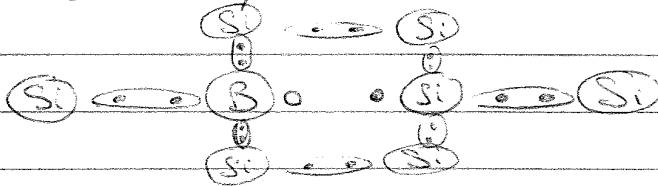
## LA GIUNZIONE PN

### DROGGAGGIO DEL SILICIO → "impiantazione ionica"

- Silicio è detto semiconduttore INTRINSECO. Dopo essere stato drogato viene detto ESTRINSECO
- Le impurezze immesse alterano le caratteristiche di semiconduttore dei materiali: producendo un eccesso di elettroni o di lacune elettroniche → conduttività aumentata

### - TIPO P → BORO

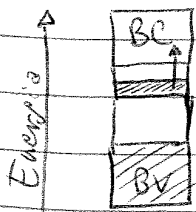
- il silicio è normalmente ibridizzato ( $sp^3$ ) e ha struttura simile al diamante
- lo "droga" con atomi del gruppo precedente (TETRAVALENTE) tipo il BORO, creando un  $e^-$  libero e una lacuna che viene riempita formando un'altra lacuna ⇒  $e^-$  è spostamento di carica quindi conduce



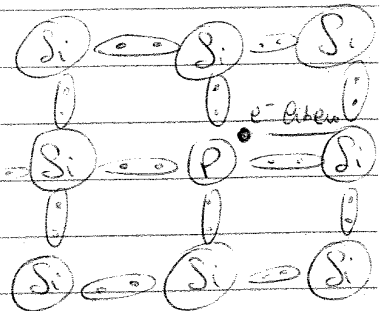
\* è come se creassi una ulteriore banda intermedia che favorisce il passaggio di  $e^-$   
 La "BANDA DI ACCETTORI"

### - TIPO N → FOSFORO

- se lo "droga" con il fosforo (PENTAVALENTE) c'è un  $e^-$  in più che gira per il reticolo



→ creo una "BANDA DI DONATORI" piena con energie vicino a BC



## 2) FORZA DI VAN DER WAALS comprende:

a) Dispersione di London (per tutte)

b) FORZA DI DEBYE  $\rightarrow$  interazione fra un dipolo permanente e un dipolo indotto (POLARIZZAZIONE)

c) FORZA DI KEEFOM  $\rightarrow$  anche dette forze DIPOLO-DIPOLO sono interazioni fra DIPOLI PERMANENTI  
 $\rightarrow \uparrow$  se  $\uparrow$  polarità molecole

## 3) LEGAME IDROGENO

- si manifesta tra molecole nelle quali H si lega con O, N, F ed è un caso particolare di interazione fra dipoli

- si forma quando la parziale carica positiva dell'H (data dalla forte elettronegatività degli atomi con cui forma la molecola, cioè O, N, F) viene in contatto con un doppietto elettronico di un elemento fortemente elettronegativo, il quale lega l'H (definito "ACCETTORE", mentre l'elemento che "dona" il doppietto "DONATORE")  $\Rightarrow$  dà una struttura tetraedica

- OSS  $\rightarrow$  è un legame in base elettrostatica ma altamente direzionale; questo è spiegato dalla teoria degli orbitali, che attribuisce all'atomo di idrogeno un orbitale di cui l'orbitale  $s^*$  moto dove si va parzialmente a depositare il doppietto elettronico del donatore

### - INFLUENZE DEL LEGAME IDROGENO SULL' $H_2O$

a) l'ebollizione dell' $H_2O$  molto alta pur avendo MM bassa

b) tiene le molecole allo stato solido più compatte, creando spazi vuoti  $\Rightarrow$  densità acqua liquida  $\approx$  densità ghiaccio  
 per gli strati ~~proporzioni~~ proporzioni dei ghiacciai cambia per le elevate pressioni

- si forma anche nell' $NH_3$  (in fase liquida) e tra i componenti di DNA e molecole organiche quali  $CH_3OH$  (metanolo)

## RIASSUNTO FORZE DI LEGAME

Energia

Legame covalente

Legame ionico

Legame metallico

Interazione ione-dipolo

Legame idrogeno (H con O, N, F)

Forza di Keesom (2 dipoli permanenti  $\rightarrow$  dip-dip)

Forza di Debye (dip permanente - dip indotto)

Forza di dispersione di London (dip ist - dip indotto)

## UNITÀ DI MISURA

### 1) LUNGHEZZA

- Lunghezza a  $T = 0^\circ\text{C}$  di un regolo campione in platino-iridio conservato a Sèvres (Parigi)
  - Lunghezza d'onda, nel vuoto, di una particolare radiazione cromatica emessa dall'isotopo  $^{86}\text{Kr}$  ( $Z=36$ )
- ( $1\text{ m} = 1.650.763,73\ \lambda$ )

### 2) VOLUME

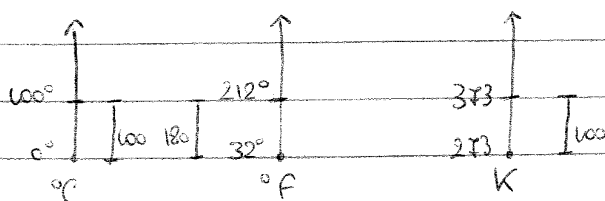
- misura di una porzione finita di spazio
- $1\text{ dm}^3 = 1\ \text{l}$

### 3) PRESSIONE

- Forza che agisce sull'unità di superficie
- $P = \frac{F}{\text{sup}} = \frac{N}{\text{m}^2} = \text{Pa}$  (pascal)
- $1\text{ atm} = 760\ \text{mmHg}$  (o  $\text{Torr}$ ) =  $101325\ \text{Pa}$

### 4) TEMPERATURA

- misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo, correlata all'energia cinetica traslazionale e vibrazionale delle molecole
- i termometri sfruttano il fenomeno della dilatazione termica
- KELVIN =  $\frac{1}{273,16}$  della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua, che è la differenza di temperature tra lo zero assoluto ( $-273,16^\circ\text{C}$ ) e il punto triplo dell'acqua ( $0,01^\circ\text{C}$ )



### 3) II LEGGE DI GAY LUSSAC (ISOCORA)

- in condizioni di volume costante la pressione di un gas aumenta linearmente con la temperatura

$$P(T) = P_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$\alpha$  rappresenta l'incremento relativo di pressione subito dal gas quando la sua temperatura aumenta di  $1^\circ\text{C}$ .

Se  $t$  aumenta da  $0$  a  $100^\circ\text{C}$ , la pressione del gas a  $100^\circ\text{C}$  è  $P(100) = P_0 (1 + 0,3663) = 1,3663 P_0 \Rightarrow$  aumento del 36,63%

- pressione si annulla a  $-273,15^\circ\text{C}$

PER ARRIVARE ALLA EQUAZIONE DI STATO DEI GAS IDEALI INTRODUCIAMO LA COSTANTE DI AVOGADRO  $\times$  CALCOLARE LE MOLE  
 $n^\circ$  DI AVOGADRO (1776 - 1856 TORINO)

- unico italiano col aver dato il nome a una costante!

- è il numero di molecole contenute in una mole in grammi numericamente pari al peso molecolare  $\rightarrow n^\circ$  particelle in una mole!

- volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di  $T$  e  $P$  contengono lo stesso  $n^\circ$  di molecole! Che occupano  $22,4$  litri!

-  $n^\circ$  particelle =  $n^\circ$  Avogadro  $\cdot$  moli

$$\hookrightarrow \frac{V}{n} = k \quad \text{a } T \text{ e } P \text{ costanti}$$

$V$  = volume gas ~~contenuto~~

$n$  =  $n^\circ$  moli

$k \rightarrow$  costante di proporzionalità reciproca per tutti i gas, quindi

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1 \cdot n_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2 \cdot n_2} = k \quad \Rightarrow \quad P \cdot V = n R T$$

## FORZE DI VAN DER WAALS (1910)

- tiene in considerazione il volume delle molecole e le forze intermolecolari (appunto di Van der Waals) nello stabilire la relazione tra:  $P, V, T$  dei gas e dei liquidi

- EQUAZIONE DI VAN DER WAALS per gas reali:

$$\underline{\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT}$$

dove  $\frac{a n^2}{V^2}$  = correzione per attrazione molecole

$b$  = correzione per il volume molecole

Significato  $\frac{a n^2}{V^2} \rightarrow$  La pressione esercitata da un gas reale è minore di quella di un gas ideale; le molecole che urtano sulle pareti del recipiente richiamate dalle forze attrattive, trasmettono alla parete un impulso minore

significato  $b \rightarrow$  Le dimensioni delle molecole riducono lo spazio libero a disposizione del gas

## CONFRONTO TRA LEGGE DEI GAS PERFETTI E LEGGE DI VAN DER WAALS PER IL BISSIDO DI CARBONIO

### 1. BASSE PRESSIONI

Volume di  $b$  trascurabile rispetto a  $V \rightarrow$  vicino ideale per  $\text{CO}_2$ ,  $b = 43 \text{ cm}^3$ , volume molare standard (a  $0^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$ ) è pari a  $22414 \text{ cm}^3$ .

Le distanze tra le molecole sono abbastanza grandi da rendere il termine  $a/V^2$  sostanzialmente nullo. Per  $\text{CO}_2$  il termine  $a/V^2$  rappresenta solo il 7 per mille della pressione atmosferica.

### 2. MEDIE PRESSIONI (50-150 atm)

Il volume diminuisce sufficientemente da far sentire il peso del termine  $a/V^2$



Tramite la teoria cinetica posso interpretare a livello molecolare due fenomeni macroscopici

1. Pressione esercitata da una massa gassosa

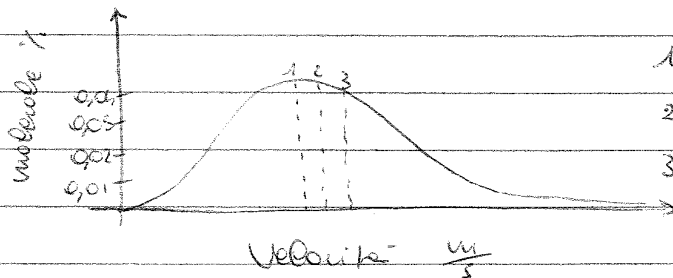
a) Deriva dalla somma delle variazioni della quantità di moto di una particella durante ogni scontro urto sulla parete

b) Dipende dall'energia cinetica media delle particelle che lo compongono e dalla concentrazione del gas

c) L'energia cinetica media è correlata alla velocità quadratica media  $v \Rightarrow E = \frac{1}{2} m v^2$

2) Temperatura  $\rightarrow$  influenza l'energia cinetica media delle particelle  $\Rightarrow$  A parità di  $T$  l' $E_c$  media è la stessa!

Distribuzione funzionale delle velocità di Maxwell-Boltzmann

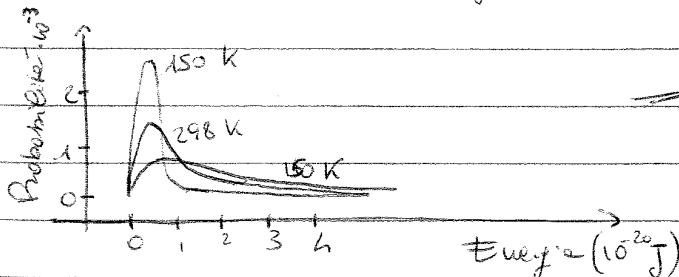


1  $\rightarrow$  Velocità + frequente

2  $\rightarrow$  Velocità media

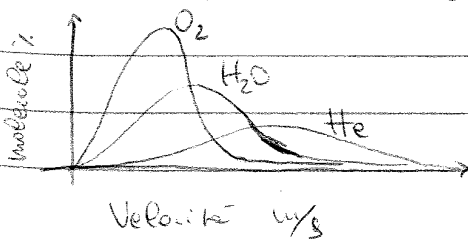
3  $\rightarrow$  Velocità quadratica media

Distribuzione dell'energia cinetica per un gas ideale



$\Rightarrow T \uparrow$ , aumento n° particelle con velocità elevate e diminuiscono quelle con velocità basse

Distribuzione delle velocità per diversi gas alla stessa  $T$



$\rightarrow$  Vel. quadratica media  $\downarrow$  se aumenta la massa molecolare del gas

$$P = \sum_{i=1}^g p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_g$$

Posso anche ridurre la formula in funzione della frazione molare partendo dalla legge dei gas ideali

$$\left. \begin{aligned} \textcircled{1} \quad P &= \frac{RT}{V} \cdot \sum n_i \\ \textcircled{2} \quad P &= \sum p_i \rightarrow \text{Dalton} \end{aligned} \right\} p_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

Per la  $\textcircled{1}$   $\frac{RT}{V} = \frac{P}{\sum n_i}$  quindi

$$p_i = n_i \cdot \frac{P}{\sum n_i} = x_i \cdot P \quad \Rightarrow \text{La } p \text{ parziale di ogni componente } \\ \text{è = alla } P_{\text{tot}} \cdot \text{ frazione molare del componente}$$

### LEGGE DI AVAGADRO

• Il volume di una miscela gassosa ad una data temperatura e pressione è la somma del volume che avrebbero i singoli componenti alle medesime condizioni

$$V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad \Rightarrow \quad \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

### L'ARIA È UNA MISCELA GASSOSA

- 77% Azoto, 21% Ossigeno, 2% Altri
- Altri  $\rightarrow$  NO, SO<sub>2</sub>, ~~H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>~~, HNO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  inquinanti  
pioggie acide

### PER I SUB

- variando la pressione dell'aria respirata variano anche le pressioni parziali dei gas che la compongono e vengono di conseguenza gli effetti provocati sull'organismo dei gas stessi

## LEZIONE 6

### STATO LIQUIDO e SOLUZIONI

#### 1. LIQUIDI

- l'energia di legame di un reticolo è superata dall'energia termica, le molecole si possono muovere una rispetto all'altra rimanendo in stretto contatto

#### PROPRIETÀ

##### 1. Basse comprimibilità dei liquidi

- le molecole sono molto vicine, quindi aumentando P molto a contatto le nuvole elettroniche che si respingono
- principio usato per i freni idraulici

##### 2. Viscosità

- quantifica la resistenza dei fluidi allo scorrimento, la coesione interna del fluido. Il vetro può essere interpretato come un fluido di altissima viscosità
- VISCOSIMETRO → misura il tempo che un fluido impiega a passare attraverso un capillare di vetro di lunghezza nota
- dipende dalle forze attrattive tra le molecole
- diminuisce all'aumentare di  $T$  → campo legami
- ESempi

1.  $H_2O$  e l'alcol etilico (etanolo) ( $C_2H_5OH$ ) formano un solo legame idrogeno ⇒ poco viscosi

2. Glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) ha 3 gruppi OH quindi può formare 3 legami idrogeno ⇒ molto viscoso

##### 3. Elasticità

- i liquidi sono molto elastici, quindi si deformano sotto l'azione di una forza e poi tornano alla forma primitiva

##### 4. Volatilità

- tendenza dei liquidi a evaporare, dipende dalle forze dei legami tra le molecole

- Ciascun cambiamento di stato è accompagnato da un cambiamento nell'energia del sistema  
(es. fusione di un cubo di ghiaccio  $\Delta H_{fus} = 6,01 \frac{kJ}{mol}$ )
- Se il cambiamento di stato comporta la distruzione di legami o la fornire energia  
(es. ebollizione acqua  $\Delta H_{eb} = 40,67 \frac{kJ}{mol}$  → ti dà un'idea delle forze dei legami che vi è da rompere)
- ↳ Stesse cose per il corpo, suoli per dissipare energia che viene spesa per vaporizzare acqua ⇒ Temp. resti costanti
- Lo condizionatori utilizzano l'evaporazione del freon (idrocarburi saturi alogenati),  $CCl_2F_2$ , per rimuovere energia dall'interno del frigo attraverso cicli di compressione ed espansione ⇒ prende calore dall'interno (frigo) e viene fatto espandere (il sistema compie lavoro quindi si raffredda). Poi viene compresso e raffredda  $80^\circ C$  → passa all'esterno dove dissipa il suo calore e condensa nuovamente per ricominciare il ciclo
- ↳ Problema del freon è che è un clorofluoro carbonio, causa del buco nell'ozono!

## DIAGRAMMI DI STATO

- quasi tutte le sostanze possono esistere nelle fasi gassose, liquide, solide e diversi stati di T e P.
- La eccezione lo zolfo!

### 1) DIAGRAMMI ISOBARI

- Le transizioni di stato delle sostanze avvengono a P cost. Si evidenziano i fenomeni che avvengono quando si sottopone a riscaldamento un solido a P cost.
- ↳ vedo a quale T avvengono i passaggi di stato

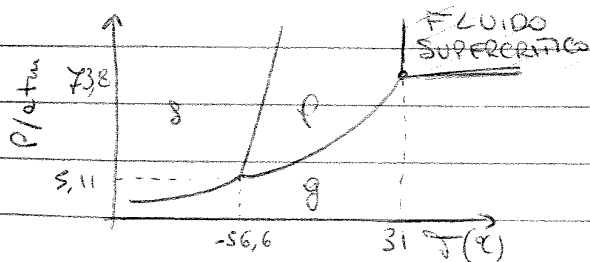
## LIOFILIZZAZIONE (Freeze-drying)

- processo tecnologico che permette di eliminare l'acqua da una sostanza organica con minimo deterioramento della struttura  $\Rightarrow$  processo di congelazione prelieve l'acqua dentro il materiale, e poi a  $P$  molto basse ( $< 4,58$  mmHg) viene fatto sublimare

### - VANTAGGI

- $\rightarrow$  si conserva a  $T$  ambiente
- $\rightarrow$  facilità di trasporto (usato per estrattivi)
- $\rightarrow$  non modifica la struttura del materiale
- $\rightarrow$  rapido e completa reidratabilità
- $\rightarrow$  odore, sapore, colore e nutrienti inalterati

## FLUIDI SUPERCRITICI: LA $CO_2$



$\Rightarrow$  DIAGRAMMA P/T DELLA  $CO_2$   
 PUNTO CRITICO  $\Rightarrow 31^\circ C, 73,75$  atm  
 PUNTO TRIPLO  $\Rightarrow -56,6^\circ C, 5,11$  atm

- quando  $T$  e  $P$  superano punto critico le proprietà del fluido sono in parte quelle di un liquido (densità), in parte quelle di un gas (viscosità)
- NON ESISTE TENSIONE SUP, in quanto le due fasi sono indistinguibili e non esistono liquidi/gas
- La  $CO_2$  diventa fluido supercritico a  $T$  abbastanza basse, quindi non danneggiano il materiale da estrarre

### ESTRAZIONE CON FLUIDI SUPERCRITICI

Lo penetra all'interno dei solidi, quindi è più dentro dei pori meno viscosi dei liquidi

## SOLUZIONI

- Sistemi omogenei costituiti da un solvente e uno o più soluti
- possono essere
  - 1) GASSOSE → ~~solvente liquido, soluto gassoso~~ <sup>soluto e solvente in fase gassosa</sup>
  - 2) LIQUIDE → solvente liquido, soluto qualsiasi fase
  - 3) SOLIDE → solvente solido, soluto gas o solido
- LEGGE FOND ⇒ IL SIMILE SCIOGLIE IL SIMILE  
 ⇒ H<sub>2</sub>O (polare) scioglie solo polare!
- Le proprietà delle soluzioni sono dominate dalle forze intermolecolari tra solvente e soluto, che modificano la temperatura di ebollizione e congelamento del solvente
- Dissoluzione di un solido in un liquido è favorita da  $T \uparrow$  → posso creare soluzioni sopraffatte che poi, al diminuire della temperatura, fanno precipitare il soluto che ricristallizza  
 Lo stesso ciclo di scioglimento e ricristallizzazione posso togliere le impurezze del soluto che restano in soluzione
- Dissoluzione di un gas nei liquidi è favorita da  $T \downarrow$  e la sua solubilità dipende anche dalla sua pressione parziale sulla soluzione

[ LEGGE DI HENRY → solubilità  $\propto$  aumento di pressione ]

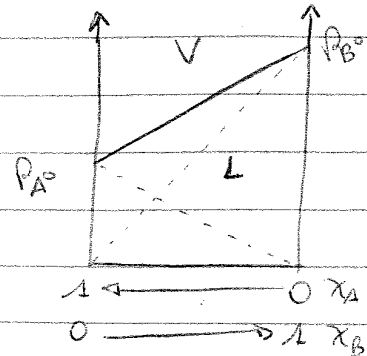
## SOLUZIONI ACQUOSE

1) MOLARITÀ =  $\frac{\text{n° moli soluto}}{\text{volume soluzione}} = \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (M)$

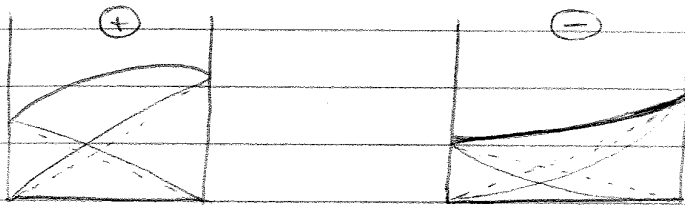
2) MOLALITÀ =  $\frac{\text{n° moli soluto}}{1 \text{ kg di solvente}} = \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad (m)$

DIAGRAMMA ISOTERMICO LIQUIDO - VAPORE DI UN SISTEMA IDEALE BICOOMPONENTE A e B

- ideale  $\Rightarrow A-A = B-B = A-B$
- $P_A = \chi_A \cdot P_A^0$
- $P_B = \chi_B \cdot P_B^0$
- $P_{tot} = P_A + P_B = \chi_A \cdot P_A^0 + \chi_B \cdot P_B^0$



DIAGRAMMI ISOTERMICI L-V PER SISTEMI REALI, CON DEVIAZIONI POSITIVE (etero e acetone) E NEGATIVE (piridina e acido acetico)

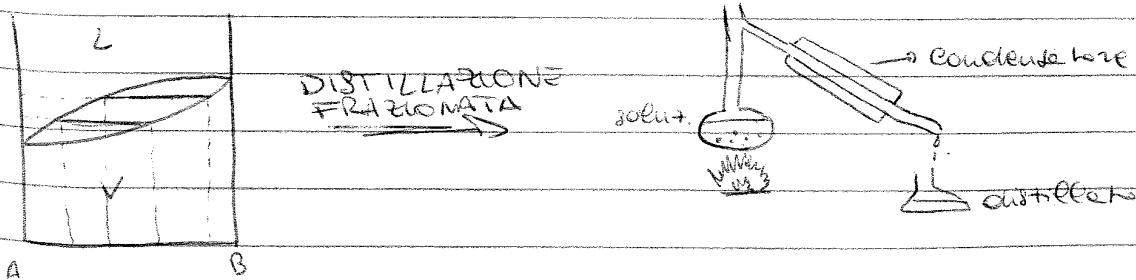


$A-A < B-B = A-B$

$A-A > B-B = A-B$

In generale il vapore in equilibrio con una miscela binaria di due liquori volatili (T vapore T) è più ricco nel componente più volatile

DIAGRAMMA ISOTERMICO CHE RAPPRESENTA LA DISTILLAZIONE DI UNA SOLUZIONE BICOOMPONENTE IN FUNZIONE DELLA PRESSIONE



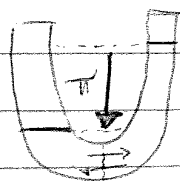
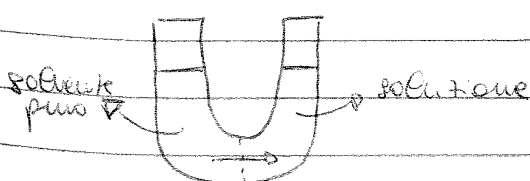
- poiché la tensione di vapore di una soluzione, solvente + soluto NON VOLATILE, è minore di quella del solvente puro, si deve aumentare la temperatura di quanto basta per aumentare la tensione di vapore fino a raggiungere la pressione esterna.

#### 4) OSMOSI

- processo fisico spontaneo che tende a ridurre la soluzione più concentrata, ed a ridurre la differenza di concentrazione → le due soluzioni devono essere separate da una membrana semipermeabile che fa passare il solvente → ES. mare è ~~più~~ più salato del capo, quindi ~~entra~~ <sup>entra</sup> l'acqua dal mare e le due si ripresentano.
- Il flusso netto di solvente può essere contrastato applicando una pressione al compartimento a concentrazione maggiore. Se la pressione applicata supera la pressione osmotica, otteniamo l'osmosi inversa.

#### PRESSIONE OSMOTICA

- è direttamente prop. alla molarità
- muove le molecole di solvente dalle solut. - conc (ipotonica) a quella + conc (ipertonica) fino a quando la concentrazione del soluto è la medesima (isotonica) e i due potenz. chimici si eguagliano
- permette agli alberi di prendere l'acqua dal terreno
- calcolabile →  $\pi \cdot V = nRT$
- è una prop. COLLEGATIVA → dipende dal n° di particelle, non dal tipo





## LEZIONE 7A

### SOLIDI CRISTALLINI e AMORFI

- Nei solidi le forze intermolecolari e intermolecolari sono più forti dell'energia termica media
- Sono molto diversi uno dall'altro perché molto influenzati dai legami chimici → studio strutture attraverso la diffrazione con raggi X perché influenza proprietà meccaniche ed elettriche
- ORDINE A LUNGO RAGGIO → è presente nei solidi cristallini policristallini e monocristallini, mentre i solidi amorfi hanno un buon ordine spaziale a corto raggio (10-100 molecole)

### I SOLIDI CRISTALLINI SI DIVIDONO IN

#### 1) SOLIDI COVALENTI

- caratterizzati da un legame forte → covalente
- T fusione ↑ - durezza ↑ - proprietà isolanti
- nel cristallo gli atomi sono tutti orientamente legati, quindi non sono indistinguibili singole molecole (può essere visto come un'unica macromolecola)
- DIAMANTE → carbonio ibridizzato  $sp^3$   
→ forma tetraedica
- CARBURO DI SILICIO →  $SiC$   
→ struttura simile a quella del diamante; usato per molle abrasive

#### 2) CRISTALLI MOLECOLARI

- Sono costituiti da singole molecole mono e poliatomiche ( $Xe$ ,  $H_2$ ,  $P_4$ ,  $H_2O$  e vari composti organici) tenute assieme nel reticolo cristallino dalle forze di Van der Waals
- Energie intermolecolari  $\ll\ll$  di quelle dei legami chimici
- T fusione ↓ - durezza ↓ - non sono conduttori

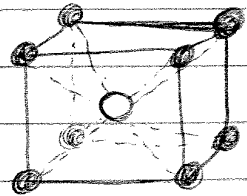
~~STRUTTURE DEI COMPOSTI IONICI~~

STRUTTURE DEI COMPOSTI IONICI

- Le strutture dei cristalli ionici sono determinate essenzialmente dalle dimensioni relative degli ioni che formano il composto e dalle loro formule chimiche
- Per un composto ionico di formula  $MX$ , si può immaginare la struttura cristallina costituita da ioni monoatomici o poliatomici sferici,  $M^{n+}$  e  $X^{n-}$ , disposti in modo da dare il massimo numero di coordinazione del catione, compatibile con la necessità che gli anioni che lo circondano non si compenetrino
- ESISTONO 3 TIPI DI IMPACCHETTAMENTO DEGLI IONI

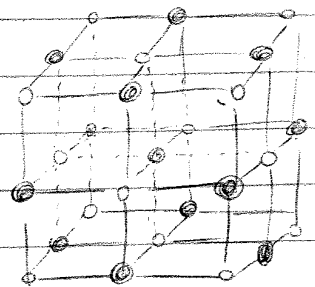
a) CATIONE CON N.C. = 8

- cloruro di cesio  $CSCl$
- $Cs^+$  è nelle cavità cubiche
- compreso fra 8 sfere di  $Cl^-$
- A sua volta  $Cl^-$  è intorno a  $8Cs^+$



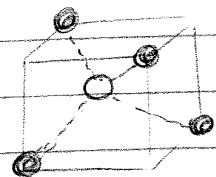
b) CATIONE CON N.C. = 6

- Se le dimensioni relative del catione rispetto all'anione sono sufficientemente piccole, N.C. 8 non può essere mantenuto perché gli anioni venirebbero a contatto
- Catione al centro di un ottaedro
- cloruro di sodio  $NaCl \Rightarrow r_{+}^{Na} / r_{-}^{Cl} = 0,54$



c) CATIONE CON N.C. = 4

- Se rapporto diminuisce ancora il catione ( $Zn^{2+}$ ) si colloca all'interno di un tetraedro
- solfuro di zinco  $ZnS$



### 3 TIPI DI CELLE ELEMENTARI + COMUNI

#### 1) CUBICA PRIMITIVA

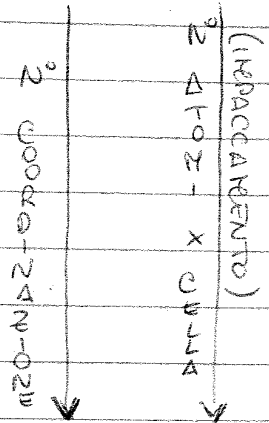
- atomi ai vertici di un cubo

#### 2) CUBICO A CORPO CENTRATO (bcc)

- atomi ai vertici del cubo più uno al centro del cubo

#### 3) CUBICO A FACCE CENTRATE (fcc)

- atomi ai vertici del cubo più un atomo al centro di ciascuna faccia

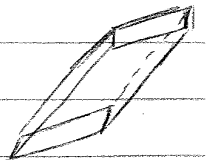


SISTEMI CRISTALLINI → sono 7, ma le celle sono 14

#### 1) TRICLINO

-  $a \neq b \neq c$

-  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



#### 2) MONOCLINICO

-  $a \neq b \neq c$

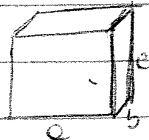
-  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



#### 3) ROMBICO

-  $a \neq b \neq c$

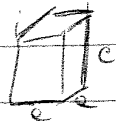
-  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



#### 4) TETRAGONALE

-  $a = b \neq c$

-  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



#### 5) ESAGONALE

-  $a = b \neq c$

-  $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



#### 6) TRIGONALE

-  $a = b = c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



#### 7) CUBICO → il + ORDINATO

-  $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



## IMPACCARENTI COMPATTI DI SFERE

- Le interazioni elettrostatiche non sono da prendere in considerazione per reticoli composti di atomi non carichi come in metalli o in cristalli di atomi di gas nobili
- Il parametro più importante che porta alla formazione di solidi da questi materiali è rappresentato dall'impaccamento efficiente di sfere in modo da produrre solidi ad alta densità  $T$
- Esempio → CUBICO SEMPLICE ( $NC=6$ ) →  $d=0,5236$
- CUBICO AD IMPACC COMPATTO ( $NC=12$ ) →  $d=0,7405$
- 1° Stato → foglio di sfere circoscritte da 6 sfere
- 2° Stato → foglio spostato rispetto al 1° stato
- 3° Stato → ababab
- obcabcabc

## CRISTALLOGRAFIA

- Studio dei cristalli basato sulla geometria dei cristalli: richiede la misurazione degli angoli che le facce di cristalli formano rispetto agli assi di riferimento teorici (assi cristallografici)
- Gli indici di Miller sono un sistema di notazione utilizzato per descrivere i differenti piani e direzioni in un reticolo di Bravais
- Una famiglia di piani reticolari è determinata da tre numeri interi  $h, k, l$  → indici di Miller

- I metodi cristallografici moderni si basano sull'analisi degli spettri di diffrazione che emergono da un campione colpito da una radiazione → fotone a wave  $\lambda$ ,  $e^-$ , neutroni
- a) Raggi  $x$  → rivelazione atomi, quindi struttura del cristallo
- b) neutroni → tutta nuclei
- c) elettroni → permette di studiare solo la superficie perché gli  $e^-$  sono carichi e interagiscono molto con la materia

= dopo aver prodotto il fascio di raggi X, questo viene collimato su un cristallo



### DIFFRAZIONE DI RAGGI X

- 1) osservabile quando  $\lambda$  è confrontabile con l'apertura  $\rightarrow \lambda \text{ \AA}$
- 2) radiazione deve essere monocromatica

se  $\lambda > a \rightarrow$  l'onda si propaga in tutte le direzioni (onda sferica)  
 se  $\lambda = a \rightarrow$  DIFFRAZIONE  
 se  $\lambda < a \rightarrow$  l'onda si propaga in linea retta nella zona centrale. Ai lati si ottiene la deformazione del fronte d'onda

### - DIFFRATTOMETRO DI VON LAUE

$\rightarrow$  si vuole che un fascio di raggi X mostri effetti di interferenza passando attraverso un cristallo

Sono possibili, in un punto dello spazio, di due o più onde. È costruttiva se l'intensità risultante è maggiore di quella di ogni singola intensità originaria. Distruttiva in caso contrario.

$\rightarrow$  indicazione dei segnali:  $\rightarrow$  sulla lastra impressionata vedo dei punti e da qui risalgo alla sua diffrazione e quindi alla struttura del cristallo  $\rightarrow$  per avere un'immagine completa devo mettere in riflessione tutte le facce del cristallo (girandolo) oppure prendo una polvere di cristallo che è già orientata in tutte le direzioni perché i mini-cristalli sono orientati diversamente

• Se fenomeno lo avviene quando gli elettroni più interni degli atomi che costituiscono il materiale oggetto di analisi diffrattometrica interagiscono con i raggi X, entrano in risonanza con questi ultimi oscillando con la stessa frequenza  $\lambda$

## CRISTALLI DI FERRITE → acciai ferritici

- fase cristallina in forma cubica a corpo centrato
- magnetici!
- con raggi x vengono picchi di intensità in corrispondenza di determinati angoli  $\theta$

## CRISTALLI AUSTENITICI → acciai austenitici

- forma più compatta → cubica a facce centrate
- non magnetici
- raggi x evidenziano picchi  $\neq$  ad angoli  $\theta$

## SOLIDI CRISTALLINI PRODOTTI DAL CORPO

### 1) Calcoli alla cistifellea

- in particolari condizioni il colesterolo ed i pigmenti biliari in essa contenuti possono precipitare e formare piccoli cristalli che col tempo tendono ad aumentare
- costituiti da: 70% colesterolo, sali di calcio, bilirubine, proteine, acidi biliari, detriti
- causa → mangiano troppi grassi!

### 2) Calcoli renali

- si formano per precipitazione dei sali minerali contenuti nelle urine (acido urico, ossalato di calcio...)
- per toglierli uso pli ultrasuoni, che rompono il cristallo e poi l'organismo lo elimina
- Sviluppo un metodo che inibisce la formazione di calcoli di cistina controllando la crescita con composti che si legano alla superficie dei cristalli (2010)

## - COMPOSTI IONICI

→ formati da atomi con elettronegatività molto diversa (I e II gruppo con VI e VII) ed gli ioni possono essere trattati come sfere coniche rigide ed impenetrabili che cristallizzano nel sistema cubico  $\times \rightarrow$  parte così.

→ Forze di attrazione elettrostatica sono intense e si traducono nello spazio in maniera isotropa ed a lungo raggio esistente, quindi i cristalli ionici sono duri e fragili e  $T_{fusione} \uparrow$

→ LA STRUTTURA → è determinata essenzialmente dalle dimensioni relative degli ioni che formano il composto e dalla formula chimica

→ La struttura viene definita tramite il rapporto fra i raggi ioni, il numero di coordinazione, siti interstiziali (n° atomi nella cella)

→ ESEMPLO NaCl → struttura basata su un reticolo FCC di cloruri ( $Cl^-$ ) che utilizza gli interstizi ottaedrici per ospitare gli ioni sodio ( $Na^+$ ). Gli interstizi sono situati al centro della cella e sul punto medio di ogni lato

## - SOLIDI MOLECOLARI

→ forze intermolecolari: dip-dip, London, H

→ Le deboli forze intermolecolari conferiscono bassi punti di fusione

→ i gas e l'ambiente normalmente formano liquidi e a basse  $T$  solidi molecolari

→ un efficiente impacchimento delle molecole è importante (in quanto non sono sfere rigide)

→ ESEMPILI IMPACCHIMENTI

a) Etileo → impacchimento cubico

b) Argon solido → impacchimento a corpo cubico compatto

c) Bromo solido → impacchimento esagonale compatto

## SOLIDI AMORFI

- Le loro strutture non sono costituite da disposizioni tridimensionali di atomi che si ripetono periodicamente, ma presentano una specie di ordine locale, all'interno di cosiddette sub-unità, che possono essere costituite o da poliedri di coordinazione regolari o da macromolecole
- I vetri di epoca romana sono opacizzati ed infragili perché col tempo il vetro subisce parziale cristallizzazione, visibile con la diffrazione a raggi X (infragili perché compie il volume del sistema)
- i vetri hanno un'energia più elevata, perché non hanno raggiunto la configurazione ad energia minima (cristallo), quindi possono essere visti come "liquidi congelati" ad alte viscosità
- ESERCIZIO → Vetro al sodio: formato da vino filtrato e con sodio in ordine caotico. Se meno il piombo aumenta la durezza

### FORMAZIONE DEL VETRO SILICEO

- $(SiO_2)_n + 3CaO \rightarrow Ca_3Si_2O_7$  ⇒ miscela di polisilicati che raffreddandosi dà il vetro. ⇒ i numeri avanziati danno celle elementari ≠ ⇒ NO CRISTALLO. Nel processo di solidificazione gli anioni non fanno il "gioco" del fuoco → diventano sempre + viscosi fino a solidificare
- STRUTTURA DEL VETRO → tetraedri di  $SiO_4$  irregolarmente interconnessi con interstizi riempiti dai cationi (+)

## VETRI METALLICI

- ottenuti da leghe metalliche per
  - SOLIDIFICAZIONE RAPIDA (sheet spinning)
  - MISCELAZIONE IN NEULINI AD ALTA ENERGIA (Ball-milling)



QUASI-CRISTALLI → Nobel a Shekhtman nel 2011

→ Ogni che cristallizzano servono reticoli anomali (icosaedri) con proprietà strane tipo basse conducibilità elettrica e termica  
→ esempio lega Al-Cu-Au cristallizza come icosaedro (simmetria rotazionale 5 o 10) con facce pentagonali non compatibili con i reticoli di Bravais → però sono comunque reticoli ordinati

→ esiste parte analogia fra i quasi-cristalli e la tassellatura di Roger Penrose → semiperiodica

→  $Al_7$   $Fe_{27}$   $Cu_{10,6}$   $Cu_{9,7}$  → riempiti per polimeri; componenti sintetizzati

→ una delle poche applicazioni dei quasi-cristalli → interesse + teorico

## DIFETTI LINEARI → DISLOCAZIONI

- Sono disposizioni irregolari di piani reticolari
- si formano all'atto della cristallizzazione, durante la lavorazione meccanica
- è causa di zone di compressione e di trazione nel reticolo che ne influenzano le proprietà → qui si rompe
- ↳ Un corpo è tanto più duttile quanto maggiore è la deformazione sopportata prima della rottura.
- Nei cristalli la deformazione plastica avviene per scorrimento dei vari piani cristallini. Questo ha luogo quando lo sforzo di taglio supera un certo valore critico (che nelle rocce è minore la causa delle dislocazioni)

INCROCIAMENTO → a  $T \downarrow$  i difetti tendono a moltiplicarsi e ad accumularsi quando il materiale viene lavorato finendo per interfare fra loro, bloccandosi e ricreando, incrementando i difetti puntiformi ed aumentando la resistenza meccanica.

↳ E.S. Per superare un pl di fase lo sforzo è riprodotto i difetti si accumulano e cambiano le prop. del feno.

## TIPICI DI DISLOCAZIONI

- A SPIGOLO → Sono coordinate al termine di semi-piani aggiuntivi di atomi disposti ortogonalmente ai piani di scorrimento
- A VITE → consistono in una distorsione elicoidale del reticolo, il moto delle dislocazioni avviene in direzione ortogonale a quella di applicazione dello sforzo di taglio
- Le dislocazioni cambiano le conducibilità (ad esempio del silicio)

## LEGHE NON FERROSE

- a base rame  $\Rightarrow$  ottani (Cu-Zn)  
 $\Rightarrow$  bronzi (Cu-Sn)
- Piegare (Al, Mg)  $\Rightarrow$  usate per componenti aerei
- titanio (Piegare con caratteristiche particolari)

## GHISA

- Lega interstiziale Fe-C (C elemento alligante 1,9-5,5%)
- punto di partenza per la produzione degli acciai
- CARATTERISTICHE
  - duttilità  $\uparrow$
  - fragilità  $\uparrow$
  - scarsa resistenza a trazione e flessione
  - elevata resistenza a compressione e corrosione
  - ottime fusibilità

## ACCIAIO

- è una lega di ferro e carbonio che contiene una percentuale di carbonio  $< 2\%$  e minime quantità di altri elementi come il silicio, il manganese, lo zolfo e il fosforo
- prodotto in altiforni con rivestimenti refrattari (Allumina); il processo metallurgico è di riduzione, perché nel mondo tutto il ferro sotto forma di minerale (quindi ossidato) e lo porta ad ossidazione  $\Rightarrow$  è meno stabile e questo determina il degrado nel tempo, + veloce in base all'aggressività dell'ambiente
- PROPRIETÀ DEI VARI TIPI DI ACCIAI DIPENDONO
  - 1- quantità di carbonio presente e della sua distribuzione nel ferro
  - 2- tipi di alliganti (Cr, Ni, ...)
  - 3- trattamenti termici (cambio dimensionali ferro  $\Rightarrow$  passo da ferro ad austenite)

- CLASSIFICATI IN BASE ALLA MICROSTRUTTURA

→ austenitici → FCC

→ austeno-ferritici (duplex) → zeneriti con molto Cr

→ martensitici

→ ferritici → BCC

} work più forte base  
ed coefficiente ↑ per  
il rapporto del  
coefficiente

LEGHE DI RAME

- 2 applicazioni

1- metalli resistenti alla corrosione → in ambiente marino (b. di Riev)

2- metalli adatti alla conduzione elettrica → se è meglio Cu pur

- non si possono ottenere modifiche strutturali con trattamenti termici (cosa che si fa per gli acciai)

↳ si migliorano le proprietà meccaniche con un opportuno ossaggio degli ellipsoni o con il invecchiamento

- LE PROP MECCANICHE DELLE LEGHE SONO INFLUENTATE DAL NUMERO e DALLA DISPOSIZIONE DEI DIFETTI → il carico di rottura del Cu diminuisce in presenza di atomi di Ni o Zn

- LE PROP ELETTRICHE SONO INFLUENTATE DAL NUMERO e DALLA DISPOSIZIONE DELLE IMPERFEZIONI → la conducibilità del Cu diminuisce in presenza di atomi di Ni o Zn

- Sono monofasiche con un reticolo FCC proprio del rame

OTTONI → Cu-Zn ①

- composto da 70% in peso di rame e 30% zinco

- ha un reticolo FCC, come il rame puro, perché Zn è tale da poter sostituire gli atomi di rame nelle posizioni reticolari, purché non superino il 40% in peso della lega, che rappresenta il limite di solubilità dello Zn nel Cu.

- PROPRIETÀ

1- meccanicamente più resistente del Cu puro. Inoltre Zn costa meno.

2- bassa conducibilità elettrica

- A t. ambiente, il titanio presenta una struttura esagonale compatta chiamata fase  $\alpha$  che si trasforma in fase  $\beta$ , cioè in strutture cubica e corpo centrato, oltre gli  $882,5^{\circ}\text{C}$

### - TITANIO e ARCHITETTURA

→ FRANK O. GEHRY (Torino 1929) è un architetto considerato uno dei più originali statunitensi

→ Museo Guggenheim di Bilbao → progetto con forme nuove che sfruttano lo splendore del rivestimento in titanio

→ Hotel Marques de Riscal (Elnejo, Spain) → sfruttò il titanio lucidato per conferire colore all'edificio

→ Cleveland Clinic Lou Ruvo Center for Brain Health in Las Vegas → sfruttò prop. meccaniche Ti per forme strane

### CORROSIONE DEI METALLI e DELLE LEGHE

- è un processo di ossido-riduzione che si instaura in conseguenza dell'interazione tra il materiale e l'ambiente che lo circonda; può causare alterazioni e deficit delle proprietà chimico-fisiche del materiale stesso, di entità diverse in funzione delle nobiltà del materiale metallico coinvolto e dei difetti presenti nelle strutture

#### - PROCESSI DI CORROSIONE

1- A SECCO → in estate di umidità, e  $t \uparrow$ , con  $\text{O}_2$



→ esempio:  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$  (ossidazione)

→ interessa materiali sottoposti a trattamenti termici quali zolfo e incendi

2- AD UMIDO → il materiale metallico viene a contatto con agenti



oppressivi in soluzione acquosa e reagisce fortemente a seconda del pH

→

3) Verificabile tramite microscopio

- CORROSIONE SELETTIVA ✓
- STRESS CORROSION CRACKING ✓
- CORROSIONE PER FATICA ✓

### ① CORROSIONE UNIFORME

- Il processo si realizza uniformemente su una vasta superficie di strutture metalliche esposte ad agenti corrosivi, gassosi e liquidi → si assottiglia fino alla rottura. La superficie può essere controllata o con la protezione catodica o con l'uso di vernici
- ESEMPPI → Weathering Steel → materiale che forma una ruggine più aderente al substrato perciò contiene ioni diversi oltre al ferro
  - Tetti in rame coperti da una patina verde
  - Statua del re traolante e moneta → l'interazione con l'ambiente per un lungo periodo causa la cristallizzazione della patina nel tempo

### ② CORROSIONE PER PITTING

- Forma di corrosione localizzata che genera buchi o carie nel materiale. È più pericolosa della corrosione uniforme perché è difficile da scoprire e contrastare e un piccolo pit può portare alla rottura di un'intera struttura
- CAUSATO DA
  - condizione localizzate o danneggiamento meccanico al film protettivo di ossido
  - danneggiamento chimico del film dovuto alla chimica dell' $H_2O$
  - danneggiamento localizzato o operazione difettosa di strati protettivi
  - disuniformità nelle strutture metalliche, quali inclusioni non-metalliche

#### ④ CORROSIONE GALVANICA

- forma di corrosione indotta dall'accoppiamento di due materiali diversi in presenza di un elettrolita: <sup>ad esempio</sup> Volte o più metalli a contatto in soluzione acquosa
- un metallo diventa anodo  $\rightarrow$   $V_{\text{corrosione}} \uparrow \rightarrow \ominus$  nobile
- catodo  $\rightarrow$   $V_{\text{corrosione}} \downarrow \rightarrow$  nobile
- si ossidifica un basso rapporto  $\frac{\text{Superficie}}{\text{Superficie}}$  periferie o anodo si ossidifica molto + rapidamente
- ESEMPPIO: bottone acciaio inox e Pastre acciaio al carbonio

#### ⑤ CORROSIONE INTERGRANULARE

- la microstruttura di metalli e leghe è costituita da piani separati da bordi di grano. La corrosione è localizzata lungo i bordi dei grani mentre il resto resta inattaccato. Questa forma di corrosione è associata agli effetti delle segregazioni o alla presenza di specifiche fasi che precipitano ai bordi dei grani. Queste precipitazioni producono zone a ridotta resistenza alla corrosione nelle vicinanze. I bordi diventano anodi rispetto al resto della superficie che diventa catodica.
- In genere è localizzato, ma si può anche avere lo simultaneo di interi grani con deterioramento delle proprietà meccaniche
- ESEMPPI

- $\rightarrow$  sensibilizzazione degli acciai inox  $\rightarrow$  precipitati ricchi di Cr sui bordi causano locali impoverimenti di Cr nelle vicinanze dei precipitati  $\rightarrow$  zone vulnerabili agli attacchi corrosivi in certi elettroliti
- $\rightarrow$  solfature  $\rightarrow$  negli inox austenitici Ti e Niobio reagiscono col C per formare carburi nella Heat Affected Zone (HAZ) causando uno specifico attacco intergranulare, detto Knife-line-attack. Questi carburi restano sui bordi dei grani

## CORROSIONE IN AMBIENTI NATURALI

### ① ATMOSFERA

- assume in generale un carattere uniforme, anche se in particolari condizioni può condurre localmente; la ruggine in presenza di uno strato di elettrolita sulla sup. della struttura metallica esposta all'atmosfera da strato d' $H_2O$  può essere visibile (pioggia) oppure un velo di umidità
- l'opacità dell'atmosfera aumenta in presenza di inquinanti, quali gli ossidi di zolfo, e di particolato solido → città
- ioni cloruri esacerbano i fenomeni di corrosione in presenza di umidità relative superiori 70% → al mare
- PARAMETRI

- 1- Umidità del materiale
- 2- Umidità
- 3- Effetto di inquinamento dell'atmosfera
- 4- Esposizione del manufatto

### ② ACQUA

- DIPENDE DA

- 1- pH, temp, Pressione
- 2- contenuto  $O_2$  → acque ricche + aggressive
- 3- sali disciolti
- 4- microrganismi

### ③ SUOLO

- DIPENDE DA → sali, umidità, contenuto di gas, temperatura, contenuto di sost. organiche e microrganismi
- contenuto  $H_2O$  varia ⇒ sotto falda freatica più alta, più alta sopra e variabile
- contenuto  $O_2$  ⇒ sup. più aerea mentre sotto meno ⇒ quindi sotto la corrosione è più lenta
- 11 tipi di suoli → da sabbiosi col cationi → se tubo parte attraverso entrambi una parte diventa acido, l'altra alcalo → CORROSIONE



## MICROSCOPI OTICI

- MAX INGRANDIMENTO  $\rightarrow 1000 \times$
  - DIMENSIONI DEL CAMPIONE  $\rightarrow 0,01 - 10 \text{ cm}^2$
  - PREPARAZIONE DEL CAMPIONE  $\rightarrow$  FACILE
- è costituito dalla combinazione di due lenti convergenti, l'obiettivo e l'oculare, montate a distanza fissa alle estremità di un tubo
- L'obiettivo raccoglie la luce proveniente dal campione e ne fornisce un'immagine reale, capovolta, ingrandita.
- L'oculare riceve questa immagine nel proprio fuoco e la trasforma nell'immagine finale, che è virtuale, capovolta, ingrandita.
- COMPONENTI MICROSCOPIO
- $\rightarrow$  Statore: struttura su cui è montato il tubo con le lenti
  - $\rightarrow$  piano porta campioni
  - $\rightarrow$  regolazione messa a fuoco
  - $\rightarrow$  lampadine o specchio per l'illuminazione del campione
- potere di ingrandimento dato dal prodotto dell'oculare per l'obiettivo
- potere di risoluzione  $\rightarrow$  limitato dalla diffrazione e dipende dalla  $\lambda$  della radiazione impiegata. Per la luce bianca la minima distanza percepibile è di  $0,2 \text{ }\mu\text{m} \Rightarrow 1000$  volte circa
- UN TIPO SONO QUELLI OTTICI METALLOGRAFICI
- $\rightarrow$  analiti: metallografia dei tipi su
- 1- dimensioni e forme dei cristalli
  - 2- distribuzione delle fasi
  - 3- Orientazione delle linee di slittamento, nel caso di un campione deformato
  - 4- Rivello di porosità ed eventuale presenza di contaminazioni del materiale
- $\rightarrow$  CASO NATIETI  $\rightarrow$  presidente dell'ENI che morì nel 1962 in un incidente aereo  $\rightarrow$  tramite metallografia si può stabilire se le parti metalliche (pede, aloggio) furono subito un'esplosione perché si vede l'effetto psammite (slittamento dei piani reticolari)
- $\rightarrow$  geminati meccanici sul bordo dei fiumi e nei fiumi

- PRODOTTI (per ogni punto successivo)

### 1- ELETTRONI SECONDARI (SE)

- Sono  $e^-$  dei livelli + esterni che ricorrono del fotone incidente un'energia sufficiente ad allontanarli
- energia tra 0 e 50 eV e sono emessi da spessori superficiali del campione ( $\sim 10$  nm)
- usati per lo studio della morfologia superficiale

### 2- ELETTRONI RETRODIFFUSI (BSE)

- porzione di  $e^-$  del fotone riflessa con energia da 50 eV fino a quella di incidente
- sono portatori di segnali principalmente composizionali e morfologici (topografici) e provengono da profondità minime di alcuni  $\mu$ m.
- quantità BSE dipende dalla morfologia della sup e del numero atomico del materiale presente
- servono all'identificazione dei vari composti in un campione eterogeneo → + sono emessi più numerosi da brillamenti nell'immagine finale in bianco e nero

### 3- RAGGI X

- caratteristici degli elementi che compongono il campione in esame
- possono essere registrati e discriminati sulla base della lunghezza d'onda (WDS) o dell'energia (EDS)
- intensità è proporzionale alla concentrazione dell'elemento
- sono costati dalla discretizzazione degli  $e^-$

### → LEGGE DI MOSELEY

$$- V = a(z - b)^2$$

- ottenuto lo spettro Röntgen bombardando l'elemento con  $e^-$ , questo emette radiazioni con una certa frequenza e grazie alla legge usata di element