CHIMICA

Appunti
dalle
Dispense,
dalle lezioni,
dai Testi -

LA MATERIA

Gli stati fisici: solido, liquido, gassoso

Modello particellare: permette di interpretare i fenomeni osservati e di avanzare previsioni su altri fenomeni. I suoi assiomi sono:

1. Tutti i corpi sono costituiti da particelle
2.
3.
4.
5.

CORPI E SOSTANZE

Corpi puri e miscele => concetto di fase.

Miscela omogenea (una sola fase) e

Miscela eterogenea (più fasi).

Le soluzioni sono miscele omogenee.

Concetto di miscibilità.

LE SOSTANZE HANNO CARATTERISTICHE DEFINITE (PUNTO DI EBOLLIZIONE E FUSIONE, DENSITÀ ecc.).

Sostanze sono ad es. Carbonato di calcio, Alluminio, Cloruro di sodio, Quarzo.

UNA SOSTANZA È COSTITUITA DA UN'ITÀ

STRUTTURALI DI UN UNICO TIPO.

Le unità strutturali possono essere atomi, molecole, ioni.

Le sostanze semplici hanno unità strutturali (atomi o molecole) di un solo elemento, in genere formate da due o più atomi uguali.
I gas rari formano molecole monoatomiche

LA MOLE

Ricordiamo che:

atomo: è la più piccola particella di un elemento

molecola: è la più piccola particella di un elemento o di un composto che può entrare in modo indipendente

ione: è una unità strutturale dotata di carica. Cationi (+) e Anioni (−).

MASSA ATOMICA RELATIVA

È 1/12 dell'atomo di carbonio 12 ($^{12}_{6}C$), $1,99252 \cdot 10^{-23}$ g/12.

L'unità di massa atomica (uma) è 1/12 della massa atomica del ^{12}C, pari a $1,66059 \cdot 10^{-24}$ g.

La MOLE è la quantità di sostanza che contiene un numero di particelle pari a quelle in 12 g di ^{12}C.

Il numero di particelle è $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

ed è la costante di Avogadro.

La massa molare (M) è la massa per quantità unitaria di sostanza, cioè la massa di 1 mole di sostanza, espressa in ~~g/mol~~ $g \cdot mol^{-1}$.

Ad es.:

$$H_2O = \boxed{1,0079} \cdot 2 + \boxed{15,9994} = 18,015$$

peso atomico

massa molecolare relativa

Quindi:

1 mole di H_2O, pari ad un numero di particelle, molecole, equivalente al numero di Avogadro pesa 18,015 g. Ovvero

1 mole di H_2O = 18,015 g.

IL NUMERO DI OSSIDAZIONE

Il n.o. è un parametro che definisce lo stato di combinazione degli atomi in base alla carica posseduta. Negli ioni ottenuti da un solo atomo (ioni monoatomici) il numero di ossidazione è pari alla carica dello ione stesso, il n.o. dello ione Ca^{2+} è +2. [*ROSS, 110*]

E' detto anche stato di ossidazione ed è un numero che può essere messo in relazione con il numero di elettroni che un atomo utilizza per formare legami. Un elemento viene considerato tanto più ossidato quanto più elevato è il suo N.O. Il N.O di un atomo in una specie chimica è uguale alla carica che l'atomo avrebbe se tutti gli elettroni che prendono parte ai legami venissero attribuiti all'elemento più elettronegativo di tale specie.

Può essere indicato con un numero romano posto come esponente accanto all'elemento. [*DISPENSA di CHIMICA n. 3, 3*]

Numero di ossidazione + = cessione di elettroni, come per gli elementi del gruppo I e II, che hanno rispettimente 1 elettrone e 2 elettroni nell'orbitale esterno e che quindi tendono a cederli per formare legami.

ELETTRONEGATIVITA'

E' la misura della tendenza di un atomo a trarre a sè gli eletroni impegnati in un legame chimico.

E' una proprietà periodica, il cui andamento è simile a quello dell'energia di ionizzazione: aumenta da sinistra verso destra nei periodi e diminuisce dall' alto in basso nei gruppi.

I metalli hanno bassa elettronegatività, i non metalli alta. I gas nobili hanno elettronegatività nulla a causa della loro inerzia chimica. [*ROSS, 69*]

ENERGIA DI IONIZZAZIONE

E' l'energia richiesta per togliere l'elettrone più esterno (cioè meno fortemente legato) da un atomo isolato (stato gassoso) e portarlo a distanza infinita. Esiste un potenziale di prima ionizzazione, seconda ecc. [*GIUSTI, 50*]. Aumenta in genere da sinistra verso destra nei periodi e dal basso verso l'alto nei gruppi. I metalli hanno bassa e.i. I gas nobili la più alta. Si misura in KJ/MOLE. L'energia necessaria per estrarre un elettrone è in relazione con la distribuzione degli elettroni nei vari livelli e con il carattere metallico di un elemento; inoltre, le energie necessarie per strappare elettroni successivi al primo sono in genere progressivamente più elevate.

Il valore dell'energia di ionizzazione è influenzata principalmente da tre parametri:

· la distanza dal nucleo degli elettroni esterni: al crescere della distanza, diminuisce l'attrazione del nucleo sugli elettroni, che vengono quindi strappati più facilmente (Energia di ionizzazione minore);

· l'entità della carica positiva del nucleo: al crescere della carica positiva del nucleo, aumenta l'attrazione sugli elettroni (e di ionizzazione maggiore);

· l'effetto schermante degli elettroni interni: gli elettroni esterni, oltre ad essere attratti dal nucleo, sono respinti dagli strati più interni di elettroni, per cui l'attrazione da parte del nucleo risulta meno efficace; leffetto dovuto agli elettroni dello stesso strato esterno è invece minimo.

Le energie di prima ionizzazione diminuiscono scendendo dall'alto in basso lungo i gruppi (dimensioni degli atomi progressivamente maggiori) e, salvo eccezioni, aumentano muovendosi lungo i periodi da sinistra a destra verso elementi a raggio atomico minore e a carattere progressivamente meno metallico, che cedono elettroni con più difficoltà; lungo un periodo l'effetto di schermo si mantiene approssimativamente costante. [*DISPENSA di CHI-*

MICA n. 5, 12]

AFFINITA' ELETTRONICA

E' la variazione di energia che si produce quando un atomo nello stato gassoso addiziona un elettrone formando uno ione negativo. Si misura in KJ/MOL. [*ROSS, 64*][*GIUSTI, 53*] Mentre l'energia di ionizzazione si riferisce alla cessione di elettroni, l'AFFINITÀ ELETTRONICA è una misura della variazione di energia che accompagna l'acquisto di un elettrone. Secondo le convenzioni comunemente adottate, essa è negativa se la reazione è esotermica, e positiva per processi endotermici; valori positivi si hanno anche per acquisto di un secondo elettrone, che deve vincere la repulsione con uno ione negativo. Passando da valori negativi a valori progressivamente più positivi, l'acquisto di un elettrone avviene via via con maggiore difficoltà.

In generale, atomi piccoli che occupano la parte destra della Tavola periodica hanno affinità elettroniche molto negative, dovute al fatto che un elettrone acquisito può disporsi più vicino al nucleo in un atomo di ridotte dimensioni. Per motivi opposti, gli atomi nella parte bassa dei gruppi, di dimensioni maggiori, avranno in generale affinità elettroniche meno negative rispetto agli elementi all'inizio del gruppo.

Quando un atomo fa parte di una molecola, la sua tendenza ad attrarre gli elettroni di legame può essere espressa in termini di elettronegatività. Di questa proprietà periodica si parlerà in relazione alla natura dei legami. [*DISPENSA di CHIMICA n. 5, 13*]

COMPOSTI e REAZIONI

I NOMI DEI COMPOSTI

I tipi principali di formula chimica sono:

FORMULA MINIMA: indica il numero relativo di atomi dei diversi elementi contenuti in una sostanza chimica composta.

FORMULA MOLECOLARE: fornisce ulteriori informazioni, ovvero il numero effettivo di atomi di ogni elemento presente nel composto.

FORMULA DI STRUTTURA: mostra il modo con cui gli atomi sono legati tra loro e i tipi di legami presenti.

COMPOSIZIONE PERCENTUALE: indica le quantità in grammi dei diversi elementi che lo costituiscono presenti in 100 g di un composto.

NUMERO DI OSSIDAZIONE (N.O., detto anche stato di ossidazione): è un numero che può essere messo in relazione con il numero di elettroni che un atomo utilizza per formare legami. (+ => cessione di e^-; − => acquisizione)

Un elemento viene considerato tanto più ossidato quanto più elevato è il suo n.o.

Il n.o. consiste nella carica elettrica formale che l'elemento assume nel composto se si pensa che di associare gli elettroni di ciascun legame all'atomo considerato più elettronegativo [Breschi-Massaglia, 11]

VALENZA: rappresenta il numero di elettroni ceduti, acquistati, o messi in compartecipazione dall'elemento nel composto considerato. [Breschi-Massaglia, 11]

REGOLE DI NOMENCLATURA

vd. anche [GIUSTI - MAINA - CARASI, 1-11]

OSSIDO basico (o ossido)	Metallo + O_2
Ossido acido (anidride)	Non metallo + O_2
IDROSSIDO (base)	Metallo + O_2 + H_2O
(OSSO) ACIDO	Non metallo + O_2 + H_2O
Idracido	Alg (n.o. -1), S (2), CN + H
SALE	Metallo + acido

ELETTRONEGATIVITÀ: tendenza ad attrarre elettroni.

È una proprietà periodica con andamento simile a quello della energia di ionizzazione.

I metalli hanno bassa elettronegatività.

I non metalli hanno alta elettronegatività.

REAZIONI CHIMICHE

Una reazione chimica è una trasformazione per cui da una serie di sostanze dette REAGENTI, si ottengono altre sostanze, dette PRODOTTI. Schematicamente:

$A + B \rightarrow C + D$

Reagenti $\rightarrow$ Prodotti

La freccia $\rightarrow$ indica che tutti i reagenti si trasformano in prodotti e la reazione avviene solo da sinistra a destra.

Nella formula vengono aggiunti i coefficienti stechiometrici al fine di aggiungere un significato quantitativo a quello qualitativo presente precedentemente.

REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

Interpretabili come un trasferimento di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce.

Ossidazione $\rightarrow$ perdita di elettroni = aumento del n.o.

Riduzione $\rightarrow$ acquisto di elettroni = diminuzione del n.o.

RIDUCENTE $\xrightarrow[\text{= aumento n.o.}]{\text{perde elettroni}}$ Forma ossidata

Forma ridotta $\xleftarrow[\text{= diminuisce n.o.}]{\text{acquista elettroni}}$ OSSIDANTE

NUMERO ATOMICO Z

Protoni = Elettroni (atomo stabile)

NUMERO DI MASSA A

$A = Z + N$ (A = n. protoni + n. neutroni)

Dato A e Z è possibile calcolare il numero dei neutroni negli isotopi, dove cambia il numero dei neutroni

---

MOLE

= mol = quantità di sostanza che contiene un n. di particelle pari a quelle in 12 g di ^{12}C = quantità in grammi di un elemento o composto pari al suo peso molecolare.

Numero di elementi in una mole = $N_{AVOGADRO}$ = $6,0225 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

1 mole di sostanza = N_A atomi della sostanza

esempio:
- Molecola azoto N_2 => 1 molecola => 1 mole = N_A molecole
- Peso molecolare (Massa molare) = $N + N$ = 14 + 14 = 28
- La massa di 1 mole è 28 gr ed ha un n. atomico numero di molecole pari al N_A

• Illustrazione del sistema periodico e delle proprietà degli elementi (Lezione: 2, 3)

Il sistema periodico è una classificazione degli elementi ordinato secondo il peso atomico come osservato da Mendeleev per cui si poteva osservare una ripetizione periodica nelle proprietà chimiche, con l'enunciazione della LEGGE PERIODICA che afferma che "le proprietà dei corpi semplici, come le forme e le proprietà delle combinazioni sono funzione periodica della grandezza del peso atomico" (1868).

La tabella periodica degli elementi dipende dal numero atomico degli elementi ed è divisa in colonne (GRUPPI) e righe (PERIODI).

Proprietà simili si hanno in base alla configurazione elettronica riportata per colonna.

In colonna I (Litio, Sodio, Potassio, Rubidio, Cesio, Francio = ALCALINI) stanno gli elementi che presentano un solo elettrone nello stato esterno. Il livello varia in base al numero atomico. Genericamente si può indicare ns1.

In colonna II (Berillio, Magnesio, Calcio, Stronzio, Bario, Radio = ALCALINO-TERROSI) gli elementi hanno due elettroni nel livello esterno (ns2).

In penultima colonna VIIa (Fluoro, Cloro, Bromo, Iodio, Astato = ALOGENI) gli elementi hanno cinque elettroni nel livello esterno (ns2np5).

In ultima colonna 0 (Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon - eccetto Elio - = GAS NOBILI) gli elementi hanno otto elettroni nel livello esterno (ns2np6).

I gruppi della tavola periodica riuniscono elementi con configurazioni elettroniche simili in quanto gli elettroni esterni sono quelli che entrano in gioco nei fenomeni chimici.

I periodi contengono elementi con ordine crescente di peso atomico.

Si possono individuare zone corrispondenti al riempimento dei diversi tipi di orbitali; possiamo distinguere vari blocchi:

• BLOCCO-S. Gruppi I e II.

Gli elettroni più esterni occupano orbitali S.

• BLOCCO-P. Gruppi III, IV, V, VI, VII e 0.

Gli elettroni esterni occupano orbitali P.

• BLOCCO-D. Elementi parte centrale.

Vengono progressivamente riempiti gli orbitali D. Elementi (di transizione) con analogie viste verticalmente ed orizzontalmente.

• BLOCCO-F. Lantanidi ed Attinidi.

Vengono riempiti gli orbitali F. Elementi di transizione esterni.

La maggior parte degli elementi sono METALLI.

I NON-METALLI sono concentrati a destra.

Una linea nera delimita i METALLOIDI, non classificabili precisamente.

Il carattere metallico diminuisce lungo i periodi da sinistra verso destra.

Aumenta nei gruppi dall'alto in basso. Il Cesio ha le più spiccate caratteristiche metalliche. Il Fluoro quelle non metalliche.

GRUPPI CARATTERISTICI

1. METALLI ALCALINI (GRUPPO I) e ALCALINO-TERROSI (GRUPPO II)

I metalli del gruppo I hanno un elettrone nello strato esterno orbitale s, mentre quelli del gruppo II hanno due elettroni nello strato esterno orbitale s. Questi elettroni, debolmente trattenuti dal nucleo, rendono molto reattivi questi metalli, che perdono facilmente gli elettroni esterni e formano IONI stabili positivi, cationi, con carica +1 per i metalli alcalini e +2 per gli alcalino-terrosi.

Ad es.:

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$

$Ca \rightarrow Ca^{2+} + e^-$

Presentano sempre stati di ossidazione di +1 e +2; questi sono giustificabili, osservando i valori delle energie di ionizzazione, ad esempio nel caso del Na staccare il secondo elettrone richiede nove volte energia in più rispetto al primo.

DEFINIZIONE: Il numero di ossidazione è positivo se gli elettroni vengono ceduti, mentre è negativo se vengono acquistati. Quando i due atomi della coppia hanno identica elettronegatività gli elettroni di legame vengono suddivisi tra loro in parti uguali.

Tenendo conto che ogni atomo non legato ha numero di ossidazione uguale a 0, considerando il numero e tipo di legami instaurati nella molecola di nostro interesse e conoscendo il numero di elettroni di valenza

degli atomi di un composto e le loro elettronegatività possiamo calcolare tutti i n.o. degli atomi nel composto in esame.

2. ALOGENI (Gruppo VII)

Caratterizzate da molecole biatomiche. Hanno stati fisici diversi. Il nome sta per "generatori di sali", con forte reattività. Struttura elettronica ns-2np5, 7 elettroni nello strato esterno. Possono assumere diversi numeri di ossidazione.

3. GAS NOBILI (Gruppo 0)

Grande inerzia chimica. In relazione allo stato esterno completo (orbitali s e p riempiti, ns2np6). Molto stabili. Si presentano come molecole monoatomiche e a causa della bassa reattività fra atomi hanno bassi punti di ebollizione e di fusione.

4. Dal CARBONIO al PIOMBO (Gruppo IV)

Elementi con configurazione nello stato esterno ns2np2 con caratteristiche meno omogenee tra di loro.

5. METALLI DI TRANSIZIONE

Gli elementi dallo Scandio (Z=21) allo Zinco (Z=30) formano la prima serie degli elementi di transizione. Nei periodi successivi si individuano una seconda e terza serie. Si ha il riempimento degli orbitali 3d, 4d e 5d rispettivamente alle serie.

Da notare che l'orbitale 4s viene riempito prima del 3d, causa minore energia.

ILLUSTRAZIONE DEL SISTEMA PERIODICO e PROPRIETÀ ELEMENTI
TABELLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI [GIUSTI, p.46]

COME OSSERVATO DA MENDELEEV, QUANDO SI DISPONGONO GLI ELEMENTI SECONDO IL NUMERO ATOMICO CRESCENTE, SI OSSERVA UN PERIODICO RIPETERSI DELLE STRUTTURE ELETTRONICHE ESTERNE DEGLI ATOMI.

GLI ELEMENTI DEL I° GRUPPO, I METALLI ALCALINI, HANNO TUTTI LA STESSA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ns^1, COSÌ COME PER GLI ELEMENTI DEL GRUPPO VII, GLI ALOGENI, CHE HANNO CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA ns^2np^5.

NUMEROSE PROPRIETÀ DEGLI ATOMI DIPENDONO QUASI ESCLUSIVAMENTE DALLA LORO CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA; IN PARTICOLARE, QUASI SEMPRE, SOLO GLI ELETTRONI DEI LIVELLI ESTERNI PARTECIPANO ALLA FORMAZIONE DEI LEGAMI TRA ATOMI

LA TAVOLA PERIODICA SI DIVIDE ORIZZONTALMENTE IN 7 PERIODI. GLI ELEMENTI DI UN PERIODO HANNO TUTTI LO STESSO NUMERO QUANTICO PRINCIPALE n e LUNGO UN PERIODO SI SUSSEGUONO ATOMI IN CUI SI RIEMPIONO TUTTI GLI ORBITALI POSSIBILI PER QUEL DATO VALORE DI n.

VERTICALMENTE LA TABELLA È DIVISA IN GRUPPI ED OGNI GRUPPO È CARATTERIZZATO DALL'AVERE LA STESSA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA.

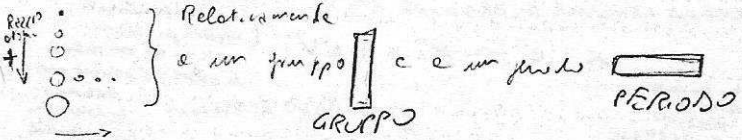
LE PROPRIETÀ VARIANO NELLO SPOSTARSI SIA ALL'INTERNO DI UN PERIODO CHE ALL'INTERNO DI UN GRUPPO, PERÒ SI OSSERVA CHE LE PROPRIETÀ CHIMICHE DEGLI ELEMENTI, PIÙ DETERMINANTI PER IL COMPORTAMENTO DEGLI ELEMENTI NELLA FORMAZIONE DEI COMPOSTI, RITENUTE LEGATE ALLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA, VARIANO DECISAMENTE LUNGO I PERIODI, MA RIMANGONO QUASI INALTERATE PER GLI ELEMENTI DI UNO STESSO GRUPPO.

IN REALTÀ ORA ALCUNE CARATTERISTICHE DEGLI ELEMENTI E COME VARIANO SPOSTANDOSI NEL SISTEMA PERIODICO.

DIMENSIONI ATOMICHE: RAGGIO ATOMICO

SI OSSERVA LA VARIAZIONE DEI VOLUMI ATOMICI DEFINITI COME RAPPORTO TRA PESI ATOMICI E DENSITÀ O DEI RAGGI ATOMICI DEFINITI COME LA METÀ DELLA DISTANZA TRA DUE ATOMI NELLO STATO CONDENSATO.

LE DIMENSIONI DEGLI ATOMI DIMINUISCONO LUNGO UN PERIODO E AUMENTANO ALL'INTERNO DI UN GRUPPO

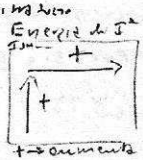


ENERGIA DI IONIZZAZIONE: ENERGIA RICHIESTA PER TOGLIERE L'ELETTRONE PIÙ ESTERNO (CIOÈ MENO FORTEMENTE LEGATO) DA UN ATOMO ISOLATO (STATO GASSOSO) E PORTARLO A DISTANZA INFINITA. ESISTE UNA ENERGIA DI PRIMA IONIZZAZIONE, DI SECONDA, ECC., QUANDO PIÙ ELETTRONI VENGONO SUCCESSIVAMENTE TOLTI DA UN ATOMO, AD es.:

$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$ I^{a} IONIZZAZIONE

$Li^{+} \rightarrow Li^{++} + e^{-}$ II^{a}

$Li^{++} \rightarrow Li^{+++} + e^{-}$ III^{a}



(ELEMENTI ELETTROPOSITIVI: BASSA ENERGIA DI IONIZZAZIONE => FORTE TENDENZA A DARE IONI POSITIVI)

NELL'AMBITO DI UNO STESSO GRUPPO L'E.I. DIMINUISCE ALL'AUMENTARE DEL NUMERO ATOMICO, IN QUANTO L'ELETTRONE È PIÙ LONTANO MEDIAMENTE DAL NUCLEO E QUINDI MENO FORTEMENTE LEGATO ALL'ATOMO.

L'ENERGIA DI I^{a} IONIZZAZIONE AUMENTA IN GENERALE LUNGO UNA RIGA ORIZZONTALE DEL SISTEMA PERIODICO, DA SINISTRA VERSO DESTRA, POICHÉ NELLO STESSO VERSO AUMENTA LA CARICA NUCLEARE, che ATTRAE GLI ELETTRONI.

(I GAS NOBILI HANNO I PIÙ ALTI VALORI (nella RIGA)

AFFINITA' ELETTRONICA (VARIAZIONE DI ENERGIA dell'acquisto di un elettrone)

RAPPRESENTA L'ENERGIA LIBERATA QUANDO UN ELETTRONE SI LEGA AD UN ATOMO NEUTRO ED È UNA GRANDEZZA DI DIFFICILE MISURAZIONE.

ESSA AUMENTA IN GENERALE LUNGO UN PERIODO E DIMINUISCE ALL'INTERNO DI UN GRUPPO.

LO SCHEMA GENERALE DI REAZIONE È:

$$X + e^- \rightarrow X^- + n\,eV$$

L'affinità elettronica è convenzionalmente negativa per reazioni esotermiche, con sviluppo di calore; è positiva per reazioni endotermiche, con assorbimento di calore)

(Elettronegatività = tendenza ad attirare elettroni)

PERDONO o ELETTRONI

ACQUISTANO ELETTRONI

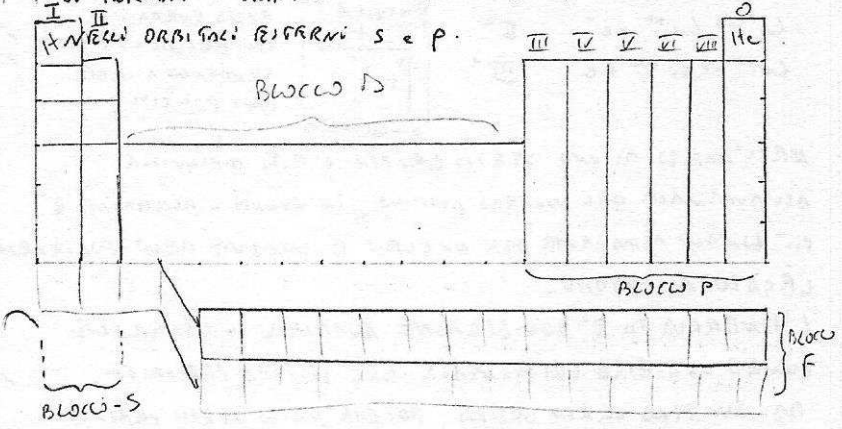
METALLI E NON METALLI

METALLI GLI ELEMENTI CHE HANNO TENDENZA A PERDERE FACILMENTE UNO O PIÙ ELETTRONI (GLI ELEMENTI PIÙ ELETTROPOSITIVI).

HANNO CARATTERE METALLICO MAGGIORE GLI ELEMENTI PIÙ A SINISTRA E IN BASSO NEL SISTEMA PERIODICO.

HANNO CARATTERE NON METALLICO GLI ELEMENTI A DESTRA E IN ALTO NEL SISTEMA PERIODICO, SONO I NON METALLI.

IN TERMINI DI ORBITALI I METALLI HANNO POCHI ELETTRONI NEGLI ORBITALI ESTERNI s e p.



PROPRIETA' DEGLI ELEMENTI [Ross, p.263]

L'andamento delle proprietà chimiche e fisiche è prevedibile lungo un determinato gruppo o periodo.

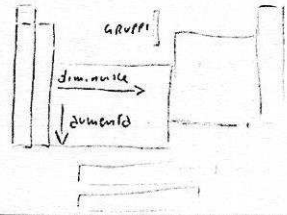
Possiamo attenderci proprietà simili negli elementi dello stesso gruppo e, soprattutto per gli elementi tipici, un aumento graduale delle proprietà metalliche dall'alto verso il basso nei gruppi e da destra verso sinistra nei periodi.

Le proprietà sono elencate come segue:

METALLI	NON METALLI
SONO LUCENTI	SONO NON LUCENTI
BUONI CONDUTTORI DI CALORE E ELETTRICITÀ	CATTIVI CONDUTTORI DI CALORE E ELETTRICITÀ (eccetto carbonio sotto forma di grafite)
SONO SOLIDI A 20°C (eccetto il mercurio)	SONO SOLIDI O GASSOSI A 20°C (eccetto il bromo, liquido)
I SOLIDI SONO DUTTILI E MALLEABILI	QUELLI SOLIDI SONO DURI E FRAGILI
BASSA ENERGIA DI IONIZZAZIONE (valore "piuttosto" -)	MEDIA O ALTA ENERGIA DI IONIZZAZIONE
BASSA ELETTRONEGATIVITÀ (tende a cedere gli elettroni e-)	MEDIA O ALTA ELETTRONEGATIVITÀ (tende a cedere gli elettroni e-)
FORMANO CATIONI (C+), eccetto se hanno un alto N.O.	FORMANO ANIONI (C-)
OSSIDI BASICI O ANFOTERI (eccetto quando mostrano un alto N. ossidazione)	OSSIDI ACIDI

vd. testo per ulteriori dettagli sui vari gruppi.

CARATTERE METALLICO



IL CESIO HA LE PIÙ SPICCATE CARATTERISTICHE METALLICHE

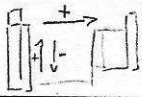
IL FLUORO QUELLE NON METALLICHE

ELETTRONEGATIVITÀ: tendenza ad attrarre elettroni di legame.

segue l'andamento della energia di ionizzazione, aumenta da SX verso DX nei periodi, diminuisce dall'alto in basso nei gruppi

I metalli hanno bassa elettronegatività

I non metalli hanno alta elettronegatività.



I LEGAMI

SONO CONDIVISIONE DI ELETTRONI O RIDISTRIBUZIONE DI ELETTRONI DEI GUSCI PIÙ ESTERNI.

LEGAME COVALENTE = CONDIVISIONE DI COPPIE DI ELETTRONI

IL LEGAME CHIMICO

Lezione n° 5
disp. 6

I legami chimici possono essere divisi in due grandi categorie: i legami atomici e quelli elettrostatici.
Essi possono essere classificati così: [Giusti, 59]

- **Legame covalente** — messa in comune di coppie di elettroni = sovrapposizione fra orbitali
  - Legame omeopolare
  - Legame eteropolare
  - Legame dativo — un solo atomo fornisce la coppia di elettroni
  - Legame ad elettroni delocalizzati (benzene C_6H_6)
- **Legame elettrostatico**
  - Legame ionico — si forma per attrazione elettrostatica fra ioni di segno opposto, con due elementi di elettronegatività molto diversa: un metallo dei gruppi IA e IIA con un non metallo dei gruppi VIA o VIIA.
  - Legame dipolare — molecole in cui ci sono due centri di cariche diverse (forze intermolecolari)
- **Legame a idrogeno** — CH con F, O, N, molto elettronegativi
- **Legame metallico** (è mare di elettroni o teoria delle bande di valenza e di conduzione)

condensione di coppie di e

LEGAME COVALENTE

Sup 6 pag 8

Si ha messa in comune di coppie di elettroni, ciascuno fornito da uno dei due atomi.

In termini di densità elettronica e di orbitale, il L.C. può essere interpretato in termini di sovrapposizione tra gli orbitali dei due atomi vicini.

Il L.C. formato da due atomi con stessa elettronegatività è detto omeopolare o L.C. puro.

Diversamente dal legame ionico, il L.C. è fortemente direzionale e la zona di massima densità corrisponde al segmento che unisce i nuclei degli atomi legati.

Per la teoria del valenza chiamo legame con sovrapposizione di orbitali e formazione di legami σ lungo la congiungente i nuclei, in caso di legami multipli, legami di tipo π lungo piani perpendicolari alla congiungente.

LEGAME DATIVO

Nel legame covalente, ciascuno dei due atomi contribuisce alla formazione del legame con un elettrone.

In altri casi, invece, gli elettroni del legame covalente possono essere forniti da uno solo dei due atomi: in questo caso si forma un Legame Covalente Dativo, che si forma facilmente nel caso di molecole contenenti doppietti solitari non condivisi.

Ad es., mescolando ammoniaca e acido cloridrico gassoso si ottiene cloruro di ammonio, secondo la reazione:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

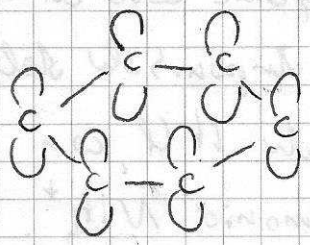
che può essere interpretata come il risultato della formazione di un legame covalente dativo tra una coppia di elettroni disponibili dell'atomo N di NH_3 e lo ione H^+ di HCl, con formazione di uno ione ammonio NH_4^+.

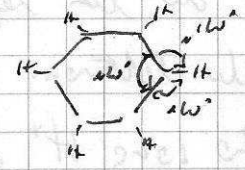
LEGAME AD ELETTRONI DELOCALIZZATI

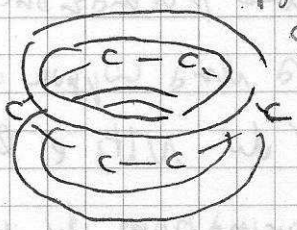
Nel benzene (C_6H_6) si ha un esempio di questo legame.

Tre elettroni del livello esterno di ogni atomo di carbonio sono in orbitali ibridi sp^2, il quarto elettrone è negli orbitali p non ibridizzati.

Ciascuno di questi orbitali p dà poi vita a una nube con i due orbitali p adiacenti e i 6 elettroni di questi orbitali possono essere considerati delocalizzati in due nubi di carica negativa una al di sopra e una al di sotto del piano della molecola. La molecola del benzene è quindi ciclica, piana e simmetrica, gli angoli di legame sono tutti di 120°.







Legame ad elettroni delocalizzati nella molecola del benzene

LEGAME IONICO

Un L.I. si stabilisce di regola quando si combinano fra loro due elementi, uno fortemente elettropositivo (~~cede~~ attraendo elettroni, come i ~~dati~~ metalli del gruppo I e II) e uno fortemente elettronegativo (~~attira~~ ~~cede~~ attraendo elettroni, come i metalli del gruppo VI e VII).

Nel sistema periodico l'elettronegatività (tendenza ad attirare elettroni) è bassa a sinistra (=> cedono elettroni) e alta a destra (=> attirano elettroni), nel centro la situazione è intermedia.
Il Fluoro ($Z = 9$, $1s^2 2s^2 2p^5$) ha massima elettronegatività, pari a 4.

Il legame ionico che si forma può essere descritto oltre che con la teoria degli orbitali molecolari (v.), in modo molto più semplice in base alle leggi della elettrostatica.

Il LEGAME IONICO è il legame chimico

che si forma per attrazione elettrostatica fra ioni di segno opposto.
All'atto della formazione, gli atomi dell'elemento meno elettronegativo perdono uno o più elettroni, che sono acquistati dagli atomi dell'elemento più elettronegativo.
Si formano così CATIONI (ioni positivi) e ANIONI (ioni negativi), che si raggruppano formando un cristallo ionico, in cui si raggiunge la massima attrazione fra ioni.

Un legame ionico è fra il sodio e il cloro, a formare il cloruro di sodio, NaCl.
Na (gruppo 1) ha carattere nettamente metallico, con forte tendenza a cedere l'elettrone $3s^1$;
Cl (gruppo 7), che ha 7 elettroni nello strato esterno, è tipicamente un non-metallo, ha bassa tendenza a cedere elettroni.
Dunque Na cede il suo elettrone, trasformandosi in ione con carica +1 ed assumendo la configurazione elettronica del Neon;

Il acquista l'elettrone, assumendo una carica negativa e raggiunge la configurazione dell'Argon.
Il Legame Ionico così ottenuto, non direzionale, determina un'attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta.

LEGANI DIPOLARI - LE FORZE INTERMOLECOLARI

Sono forme di interazioni tra molecole di natura elettrostatica (interessano i dipoli delle molecole), forze più deboli, dette di Van der Waals, con effetti su solidi, gas e liquidi.

Si ha un dipolo quando in una molecola ci sono due centri di carica diversi, con gli elettroni che si vanno a trovare sbilanciati da una parte.
L'acqua è un dipolo permanente; il comportamento delle molecole come dipoli istantanei o

invece, come dipolo permanente è causato da fattori geometrici e dalla differenza di elettronegatività.

Schematicamente abbiamo
- interazioni dipolo-dipolo
- interazioni dipolo (permanente) - dipolo indotto
- interazioni dipolo indotto - dipolo indotto.

IL LEGAME A IDROGENO

H con F, O, N } molto elettronegativi

Rappresenta un tipo particolare di interazione dipolo-dipolo e può formarsi quando un atomo di H è legato ad un atomo fortemente elettronegativo, come il fluoro, l'ossigeno e l'azoto.
È un legame piuttosto forte, ovvero le attrazioni dipolo-dipolo fra le molecole che portano i legami H-F, O-H e N-H siano particolarmente forti.
Nell'acqua abbiamo ossigeno e idrogeno,

che conferiscono all'acqua particolari caratteristiche: pur avendo l'acqua un peso molecolare basso, 18, rispetto a 44 della CO_2, l'acqua è liquida a pressione e temperatura ambiente, inoltre ha un alto punto di ebollizione e fusione.
Inoltre il ghiaccio ha densità inferiore all'acqua in quanto la distanza fra molecole è maggiore.
Legami a idrogeno sono presenti anche nelle proteine.

Il legame a idrogeno può formarsi sia all'interno di una stessa molecola (intramolecolare), sia tra molecole diverse (intermolecolare); la sua importanza è legata al fatto che le proprietà fisiche e chimiche delle sostanze interessate si modificano in misura rilevante.

SI GENERA UN DIPOLO CON MOMENTO DI POLARE ELEVATO.

LEGAME ESTERICO 8

LEGAME METALLICO

molti elettroni e orbitali di valenza di energia comparabile

I metalli, che rappresentano la maggioranza degli elementi della tavola periodica, sono caratterizzati da basse energie di ionizzazione e da bassi valori di elettronegatività (tendono a cedere elettroni); a livello macroscopico presentano proprietà caratteristiche (alta densità, elevati punti di fusione ed ebollizione, buoni conduttori di calore e corrente elettrica, duttili e malleabili), mentre osservando al microscopio una superficie metallica, si nota una struttura "a grani", con zone di forma irregolare ben separate tra di loro che contengono un grande numero di atomi.

Nessuno dei legami visti spiega in modo soddisfacente le proprietà e la struttura dei metalli, per cui si è ipotizzato un nuovo tipo di legame detto appunto

Legame Metallico.

La grande maggioranza dei metalli presenta strutture cristalline compatte, in cui ogni atomo interagisce con gli atomi circostanti; secondo un model- semplice, il metallo viene rappresentato da un reticolo di ioni positivi immersi in un "mare di elettroni" liberi di muoversi all'interno del reticolo e che non appartengono a nessuno ione in particolare (sono, cioè, delocalizzati). Gli elettroni, carichi negativamente, attraggono gli ioni positivi e tengono insieme i nuclei, garantendo la stabilità della struttura.

Questo modello, pur nella sua semplicità, permette di spiegare le principali proprietà dei metalli:

· La conducibilità elettrica è legata alla grande libertà di movimento degli elettroni nel reticolo.

La lucentezza superficiale dipende da fenomeni di riflessione di cui sono responsabili gli elettroni disposti sulla superficie del metallo.

· La malleabilità e la duttilità sono dovute al fatto che gli strati del reticolo metallico possono dare fenomeni di scorrimento, con adattamento da parte degli elettroni alla nuova situazione, e conservazione della struttura cristallina e dei legami; si può conferire al metallo una maggiore durezza riducendo le dimensioni dei grani (mediante battitura) oppure mescolando metalli differenti per ottenere le cosiddette leghe.

La struttura dei metalli viene spesso spiegata in modo più approfondito ricorrendo ad un modello più articolato ed immaginando una struttura "a bande", in cui ogni banda è costituita da una serie di orbitali molecolari (che verranno illustrati tra breve) ad energia molto vicina. Concentriamo l'attenzione, in particolare, sulla banda di valenza (che contiene gli elettroni responsabili del legame metallico) e sulla soprastante banda di conduzione, ad energia più elevata rispetto alla precedente. Il fenomeno della conducibilità può essere spiegato in termini di passaggio di alcuni elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione e dipende dalla separazione tra le due bande:

· bande vicine o parzialmente sovrapposte

→ CONDUTTORI = elettroni nella banda di conduzione

· bande separate da una piccola differenza di energia

→ SEMICONDUTTORI (la conducibilità aumenta con la temperatura, contrariamente a quanto avviene nei metalli)

· bande separate da una grande differenza di energia

→ ISOLANTI = elettroni nella banda di valenza completamente riempita. La banda di conduzione ha una energia non raggiungibile dagli elettroni

LEGANE chimica 11

BENZENE, C_6H_6, STRUTTURA MOLECOLARE:

La sua molecola è piana, i sei atomi di C hanno ibridazione sp^2 e sono disposti ai vertici di una struttura a esagono regolare; ad ognuno di essi è legato un atomo di H. Ogni atomo di C condivide con gli altri un elettrone spaiato nel proprio orbitale p non coinvolto nella ibridazione e perpendicolare al piano della molecola. La lunghezza del legame C-C è 1,39 Å, intermedia tra quella tipica di un legame singolo carbonio-carbonio (1,47 Å) e quella tipica di un legame doppio carbonio-carbonio (1,33 Å).

Per poter essere meglio rappresentata la natura delocalizzata dei legami, spesso l'anello benzenico è rappresentato da un esagono (gli atomi di H sono omessi) con all'interno un cerchio

Lezione 5 Dalle strutture molecolari alle forze intermolecolari

mescolamento di orbitali

Orbitali ibridi sp^3

secondo periodo del sistema periodico

Il Carbonio forma orbitali ibridi sp^3, formando 4 legami equivalenti per la sua configurazione elettronica.

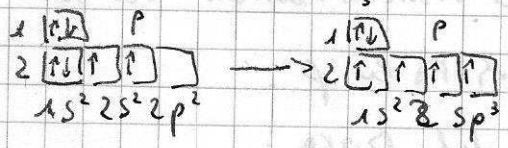
Gli orbitali ibridi sp^3 hanno nello spazio una simmetria tetraedrica.

L'ibridazione sp^3 si forma attraverso il mescolamento di un orbitale s e 3 orbitali p.

I casi più importanti sono quelli degli elementi del secondo periodo C, N, O, F con almeno quattro elettroni di valenza.

Gli idrocarburi saturi sono composti da legami con orbitali ibridi sp^3, ad es. il metano CH_4.

L'ibridazione sp^3 nel Carbonio è così descrivibile:



orbitali ibridi sp^2

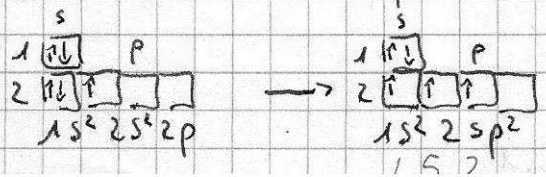
secondo pensiero

Il Boro $1s^2 2s^2 2p^1$ ha una configurazione elettronica con un elettrone spaiato da mettere in qualche modo in compartecipazione.

In realtà il Boro nella maggior parte dei composti ha 3 atomi legati a lui, dunque esso forma tre legami con tre orbitali ibridi di tipo sp^2, orientati in modo planare.

L'elettrone ~~nel livello di energia~~ nell'orbitale 2S, ad energia inferiore, viene promosso ad un livello energetico superiore e si libera tre valenze con legami di stessa energia e stessa lunghezza. Gli orbitali dello stato fondamentale si rimescolano e danno origine alla formazione di tre orbitali ibridi sp^2, perché dato dal rimescolamento di un orbitale s e due orbitali p.

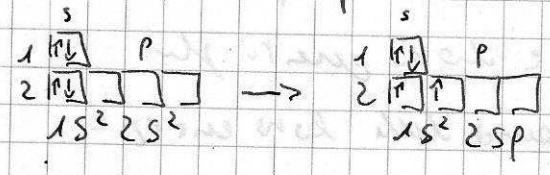
Ibridazione sp^2 del Boro:



orbitali ibridi sp

Il BERILLIO (secondo periodo) $1s^2 2s^2$ forma composti con due legami con rimescolamento di un orbitale s e un orbitale p che dà origine a due orbitali ibridi sp orientati planarmente, lineari

Ibridazione sp del Berillio:



NEL PROCESSO DI IBRIDAZIONE DUE O PIÙ ORBITALI S, P, d, f DI UNO STESSO ATOMO POSSONO FORMARE COMBINAZIONI LINEARI, PURCHÉ LE ENERGIE NON SIANO TROPPO DIVERSE TRA LORO.

L'ATOMO IN CUI GLI ORBITALI SI SONO IBRIDATI SI DICE NELLO STATO DI VALENZA, CHE È UNO STATO IPOTETICO AVENTE UN CONTENUTO ENERGETICO MAGGIORE DELLO STATO FONDAMENTALE.

LA DIFFERENZA DI ENERGIA TRA LO STATO FONDAMENTALE E QUELLO DI VALENZA È COMPENSATO DALLA MAGGIORE STABILITÀ DEI LEGAMI CHE L'ATOMO IBRIDATO PUÒ FORMARE

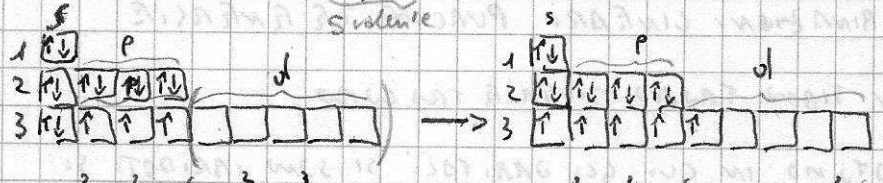
Orbitali ibridi sp^3d e sp^3d^2

Si ricorda che gli elementi del terzo periodo, come il fosforo (P) $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^6}_{\text{guscio 2}} 3s^2 3p^3$, cominciano ad avere elettroni negli orbitali 3s e 3d.

Inoltre si ricorda che nel riempimento degli orbitali, dopo gli orbitali 3p si riempono gli orbitali 4s e dopo ancora gli orbitali 3d a causa delle loro energie.

Gli orbitali d sono 5 per un massimo di 10 elettroni.

Ibridazione $\underbrace{sp^3}_{\text{5 valenze}}d$ del Fosforo (P)



$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $\longrightarrow$ $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s\,3p^3\,3d}_{sp^3d}$

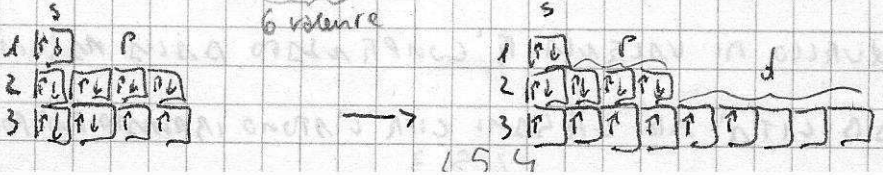
orbitale 3d che ha una energia vicina a quella dei 3p

orbitali sp^3d, disposizione trigonale bipiramidale

composto con 3 legami

composto con 5 legami

Ibridazione $\underbrace{sp^3}_{\text{6 valenze}}d^2$ dello zolfo (S) $3s^2 3p^4$



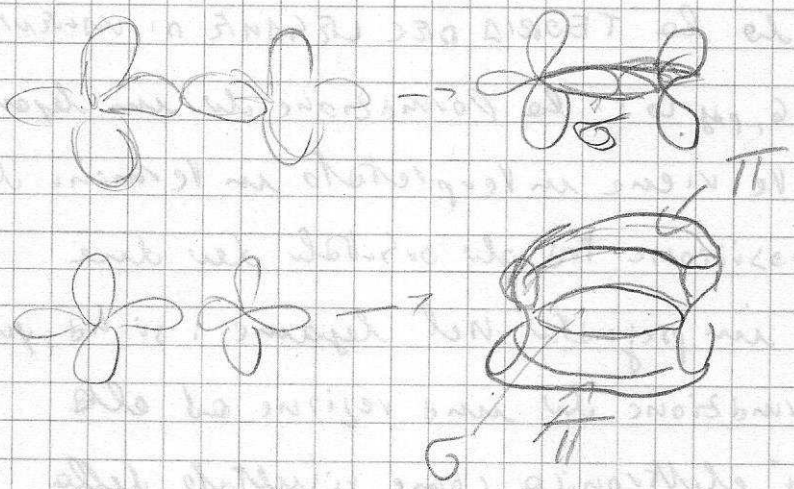
disposizione ottaedrica

I legami doppi e i legami tripli 20'00"

I legami semplici, legame σ, si hanno lungo la congiungente dei due atomi.
La massima densità elettronica dei legami semplici, σ, si ha lungo la congiungente dei nuclei dei due atomi che appartengono al legame.
Secondo la TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA [Dispensa 6, pag 20], la formazione di un legame covalente viene interpretato in termini di sovrapposizione tra gli orbitali dei due atomi impegnati nel legame: si ha, quindi, la formazione di una regione ad alta densità elettronica come risultato della compenetrazione delle nuvole elettroniche.
Il legame è più forte quanto più efficace è la sovrapposizione degli orbitali.

Nei legami multipli, doppi o tripli, oltre alla formazione di legami σ, si formano anche legami π, con sovrapposizione secondo piani perpendicolari alla congiungente.

Con legame π intendiamo un legame doppio, dato dalla sovrapposizione laterale di orbitali che si piegano e la massima densità elettronica si trova sopra e sotto il piano della molecola.



Dunque: in un legame semplice c'è un solo legame σ, lungo la congiungente dei nuclei;
in un legame multiplo ci sono anche legami π, per sovrapposizione laterale di orbitali.

Lez. 6

Polarità delle Molecole

Come prevedere la polarità di una molecola

http://www.chimica-online.it/download/polarita-molecole.htm

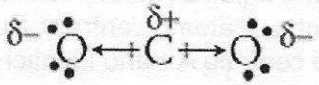
Un dipolo si forma quando due cariche di uguale intensità ma di segno opposto sono collocate a una certa distanza d. Al dipolo è associato un certo momento dipolare (μ) dato dal prodotto tra l'intensità di carica Q e la distanza r:

$\mu = Q \cdot r$

Il momento dipolare può essere rappresentato da un vettore il cui verso è diretto verso il polo negativo del dipolo.

In molecole poliatomiche, i dipoli di ogni singolo legame covalente polare possono essere rappresentati con dei vettori. La somma dei vettori determina il dipolo associato alla molecola. Pertanto, dire che una molecola ha legami covalenti polari non significa dire che molecola è polare: la polarità dipende infatti anche dalla geometria della molecola. Invece, se nella molecola sono presenti solo legami covalente non polari, la molecola sarà sicuramente non polare.

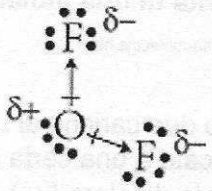
La molecola dell'anidride carbonica CO2 è apolare poichè i due dipoli sono opposti e si annullano a vicenda:



polarità molecola anidride carbonica

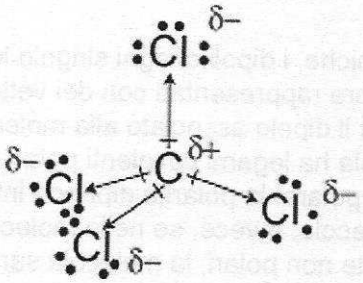
La molecola dell'OF2 (ma lo stesso discorso vale per la molecola dell'acqua H2O) è polare perchè i legami covalenti sono polari e

disposti in maniera da non annullarsi:



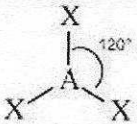
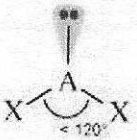
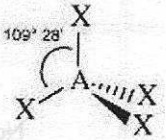
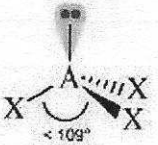
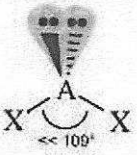
polarità molecola

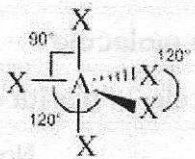
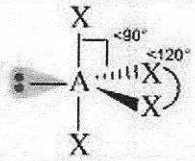
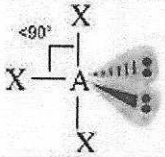
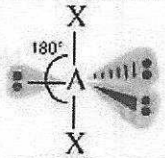
La molecola del CCl4 risulta apolare (ma lo stesso discorso vale per la molecola del metano CH4). I quattro dipoli dei legami C—Cl, infatti, si annullano per la simmetria molecolare:

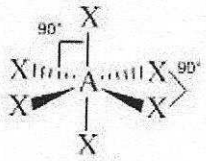
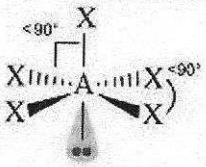
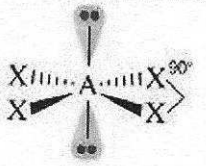
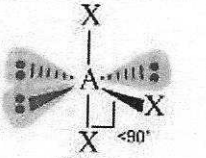
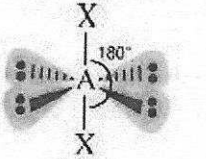


polarità tetra cloruro di metano

Come si è visto riguardo alla teoria VSEPR, ogni molecola può essere rappresentata con la formula generica AXmEn in cui: A = atomo centrale, X = atomi legati all'atomo centrale, E = coppie di elettroni solitarie presenti sull'atomo centrale. Supponendo che gli atomi X legati all'atomo centrale A siano identici e che il legame tra A e X sia di tipo covalente polare, è possibile prevedere, in base alla formula generica AXmEn la polarità della molecola:

Polarità delle molecole		
	Geometria della molecola	Polarità della molecola
NS = 2	X–A–X	Non polare
NS = 3	 AX_3	Non polare
	 AX_2E_1	Polare
NS = 4	 AX_4	Non polare
	 AX_3E_1	Polare
	 AX_2E_2	Polare

NS = 5	 AX_5	Non polare
	 AX_4E_1	Polare
	 AX_3E_2	Polare
	 AX_2E_3	Non polare

NS = 6	 AX_6	Non polare
	 AX_5E_1	Polare
	 AX_4E_2	Non polare
	 AX_3E_3	Polare
	 AX_2E_4	Non polare

Lez 6

LEGAMI INTERMOLECOLARI

Generalità e proprietà dei legami intermolecolari

Con il termine generico di legami intermolecolari si intendono le forze attrattive tra molecole.

Allo stato gassoso molto rarefatto le molecole sono dotate di elevata energia cinetica e sono indipendenti le une dalle altre.

Allo stato liquido e allo stato solido la situazione è decisamente diversa: in questi stati la maggior compattezza e la minor mobilità delle molecole è da imputarsi a interazioni tra esse. Tali interazioni riguardano sia molecole polari che molecole non polari e sono conosciute genericamente con il nome di forze di Van der Waals.

Le forze di Van der Waals sono interazioni molto deboli e hanno un'energia (0,1 - 10 kJ mol^{-1}) che è mediamente cento volte inferiore a quella di un legame covalente o ionico (100 - 1000 kJ mol^{-1}).

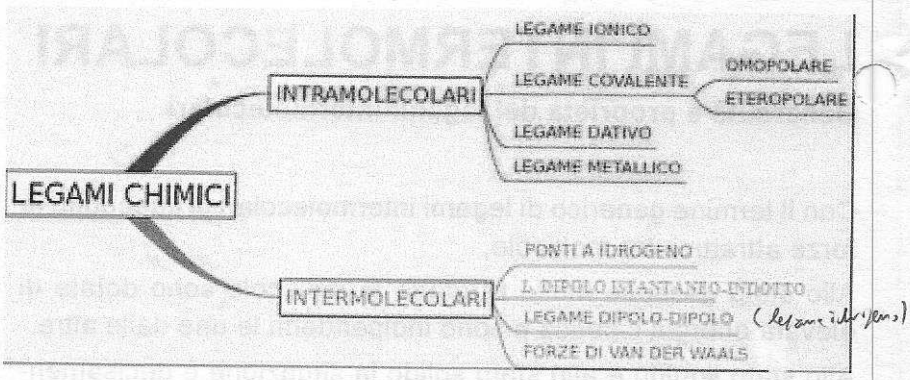
Le forze di Van der Waals hanno un breve raggio d'azione e la loro intensità diminuisce rapidamente all'aumentare della distanza.

Esistono tre tipi di forze di Van der Waals:

- interazione dipolo-dipolo
- interazione dipolo permanente-dipolo indotto
- interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto (forze di London)

Un particolare tipo di interazione dipolo-dipolo è il:

- legame a idrogeno



Classificazione dei legami chimici

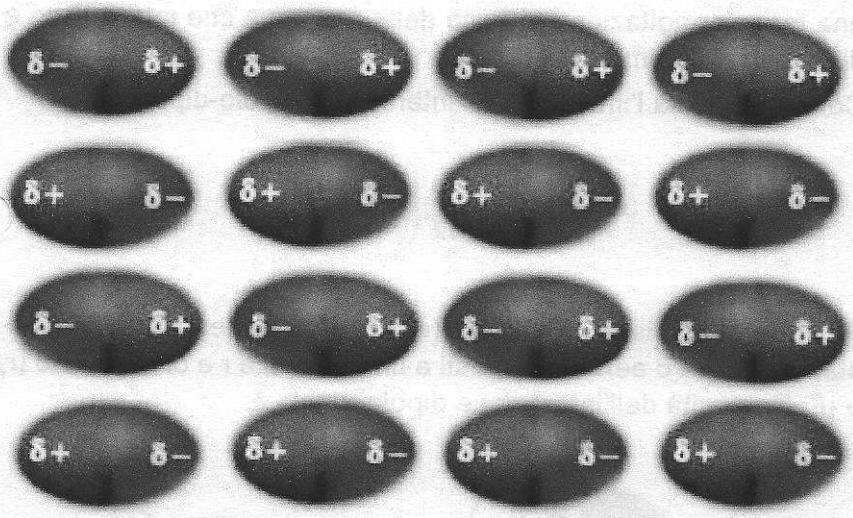
Nei solidi molecolari e nei liquidi le intensità delle forze di Van der Waals sono generalmente maggiori all'aumentare della grandezza degli atomi e delle molecole coinvolte. Ad esempio, man mano che il numero atomico dei gas nobili aumenta, aumenta anche la forze del legame di Van der Waals. Ciò è dovuto al fatto che negli atomi più pesanti gli elettroni più esterni sono attratti meno fortemente dal nucleo e sono possibili dipoli istantanei e dipoli indotti più grandi.

Per questo motivo l'argon solido fonde a -184°C, temperatura di fusione considerevolmente più alta di quella dell'elio.

INTERAZIONE DIPOLO-DIPOLO

Le molecole dipolari (molecole con due poli, uno positivo δ+ e l'altro negativo δ- e quindi dotate di un momento di dipolo μ) creano attorno a sè deboli campi elettrici che fanno sentire la propria attrazione su altre molecole polari vicine. In questo modo si verifica un'attrazione elettrostatica tra i poli opposti di due molecole: tale interazione è detta interazione dipolo-dipolo o interazione d

Keesom. Le molecole dipolari si avvicinano e tendono a disporre i loro poli di carica opposta l'uno di fronte all'altro. In tale modo si raggiunge una configurazione di elevata stabilità che rende minima l'energia potenziale del sistema:



Le interazioni dipolo-dipolo non sono molto efficienti nello stato gassoso poichè le distanze intermolecolari sono troppo elevate.

All'abbassarsi della temperatura e/o all'aumentare della pressione succede però che le distanze intermolecolari diminuiscono e le interazioni dipolo-dipolo conseguentemente aumentano.

L'energia cinetica media delle molecole diventa inferiore alle interazioni dipolari. Queste ultime sono in grado a questo punto di mantenere coese le molecole e si ha pertanto il passaggio allo stato liquido.

Se la temperatura scende ulteriormente e/o la pressione aumenta, le interazioni dipolo-dipolo crescono ulteriormente e si viene a formare lo stato solido.

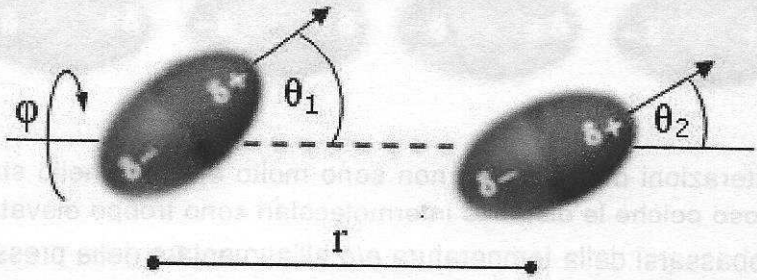
L'intensità delle interazioni dipolo-dipolo dipende ovviamente dal valore del momento di dipolo μ. Per valori di μ superiori a 1 D, queste interazioni iniziano a diventare importanti.

L'intensità di queste interazioni decresce inoltre all'aumentare della temperatura; un aumento di temperatura infatti comporta una maggior agitazione termica delle molecole che interferisce e disturba l'allineamento dei dipoli.

Come si calcola l'intensità dell'interazione dipolo-dipolo

$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3kT}\left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \frac{1}{r^6}$$

Per due dipoli liberi di ruotare (e quindi appartenenti a una sostanza liquida o aeriforme) posti a una distanza r e di momento μ_1 e μ_2, l'intensità dell'interazione dipolo-dipolo è:



forza di keesom dipoli liberi

in cui:

r = distanza tra i dipoli (m)

k = costante di Boltzmann = 1,38 · 10-23 ($J \cdot K^{-1}$)

ε_o = costante dielettrica nel vuoto = 8,854 · 10-12 ($C^2 \cdot m^{-2} \cdot N^{-1}$)

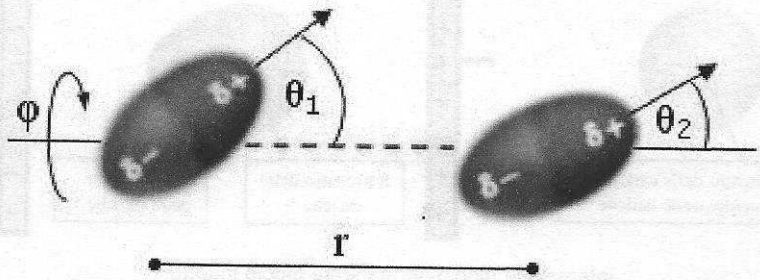
μ_1 e μ_2 = momenti di dipolo delle due molecole (C · m)

T = temperatura assoluta (K)

Per due dipoli stazionari (e quindi appartenenti a una sostanza solida) posti a una distanza r, di momento μ_1 e μ_2 e di orientazione reciproca θ_1, θ_2 e φ, l'intensità dell'interazione dipolo-dipolo è:

$$E_{Keesom} = -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$

forza di keesom nei solidi



molecole dipolari solido

Una interazione dipolo-dipolo particolarmente intensa è quella nota con il nome di legame a idrogeno o ponte a idrogeno.

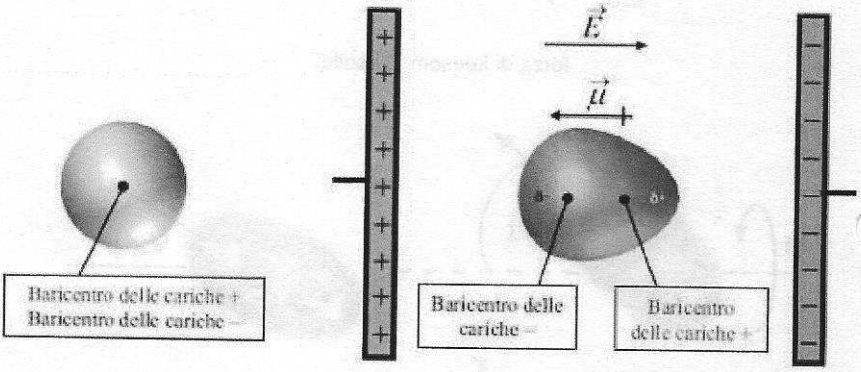
INTERAZIONE DIPOLO - DIPOLO INDOTTO

L'interazione dipolo permanente-dipolo indotto (detta anche interazione di Debye) si ha tra molecole polari e molecole non polari.

Per comprendere tale interazione bisogna considerare cosa succede ad una molecola apolare (o a un atomo) quando viene immersa in un campo elettrico.

Nella molecola non polarizzata il baricentro delle cariche positive coincide con il baricentre delle cariche negative. Quando la molecola viene immersa in un campo elettrico, succede che la nuvola elettronica carica negativamente viene deformata ed attratta dal

polo positivo; viceversa il nucleo dell'atomo carico positivamente viene attratto dal polo negativo. Il campo elettrico esterno pertanto induce una separazione di carica nella molecola e la formazione di un dipolo temporaneo (dipolo indotto).



interazione dipolo permanente dipolo indotto

Tanto maggiore è intensità del campo elettrico E applicato tanto maggiore sarà l'intensità del dipolo indotto μ; infatti:

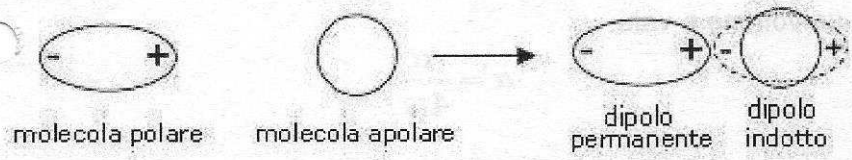
$$\mu = \alpha \times E$$

momento dipolare in un campo elettrico

in cui α è una costante di proporzionalità detta polarizzabilità che misura la facilità con cui la molecola o l'atomo si polarizza quando immersa in un campo elettrico. Ogni atomo o molecola ha un valore caratterstico di α che viene misurato in ($C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$).

Quando una molecola polare si avvicina ad una molecola non polare, si ha lo stesso effetto visto in precedenza: la molecola polare induce un dipolo (dipolo indotto) sulla molecola non polare. Tale dipolo perdura sino a quando le due molecole non si allontanano. Si genera in questo modo un'attrazione dipolo permanente-dipolo

indotto.



formazione dipolo indotto

L'intensità della forza attrattiva dipende chiaramente dall'intensità del momento dipolare μ della molecola polare e dalla polarizzabilità della molecola non polare.

Come si calcola l'intensità dell'interazione dipolo permanente-dipolo indotto

L'intensità dell'interazione (interazione di Debye) che si esercita tra una molecola polare di momento μ e una molecola non polare di polarizzabilità α poste ad una distanza r è:

$$E_{Debye} = -\frac{\mu^2 \cdot \alpha'}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{1}{r^6}$$

formula calcolo debye

in cui:

μ = momenti di dipolo della molecola polare (C · m)

ε_o = costante dielettrica nel vuoto = 8,854 · 10-12 ($C^2 \cdot m^{-2} \cdot N^{-1}$)

r = distanza tra le due molecole (m)

α' = volume di polarizzabilità (m3)

Il volume di polarizzabilità è una grandezza che ha le dimensioni di un volume e vale:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$$

volume di polarizzabilità

Lez. 7 Dalle osservazioni macroscopiche alle osservazioni microscopiche

Le caratteristiche delle molecole con legame a idrogeno (H con F, O, N, molto elettronegativi): alto punto di ebollizione, di fusione; nell'acqua lo stato solido è meno denso dello stato liquido. L'acqua è in stato liquido a PeT normale.

molecole organiche, proteine ed es. etanolo ecc.

ENERGIA DI LEGAME TRA ATOMI E TRA MOLECOLE

Tipo di legame	Energia di legame (kcal/mol)
Forze di Van der Waals	0,1 - 10
Legame a Idrogeno	10 - 40
Legame covalente	100 - 1000
Legame Ionico	100 - 1000

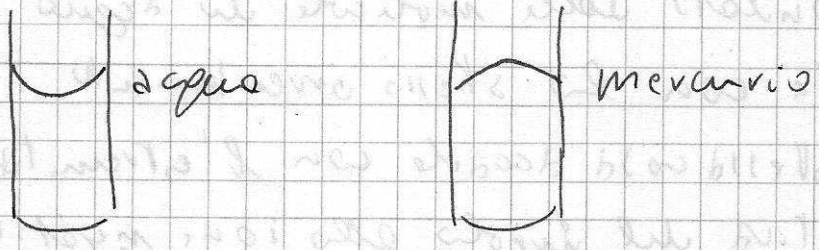
Il legame a idrogeno influenza la viscosità, ovvero la facilità o meno a scorrere.
L'acqua ha bassa viscosità, ma la glicerina, che anch'essa contiene legame a idrogeno, ha alta viscosità.

Le forze intermolecolari nei liquidi hanno influenza sulla bagnabilità delle superfici.

La forma a goccia dell'acqua è la tendenza delle molecole ad esporre la minor superficie possibile all'aria essendo attratte dalle molecole di acqua presenti nella goccia stessa.

In un vetro pulito l'acqua si distenderà più o meno uniformemente tendendo a bagnare la superficie pulita, quando gli atomi della superficie del vetro e le molecole di acqua avranno una notevole interazione.
Se invece la superficie è bagnata da olio o da grasso, essendo queste molecole organiche non polari, mentre l'acqua lo è, allora l'attrazione fra questi due tipi di molecole (olio e acqua) non è

buona e allora si formano delle gocce e la bagnabilità non è buona.
Tutto questo è un effetto delle forze intermolecolari.
Come il menisco di acqua in un capillare, menisco che è concavo perché l'acqua vicino alle pareti è attratta, al contrario del menisco del mercurio in un capillare, che è convesso in quanto le forze di attrazione tra gli atomi di mercurio alla superficie e quelli all'interno del capillare sono maggiori di quelle che ci sono con il contenitore di vetro.

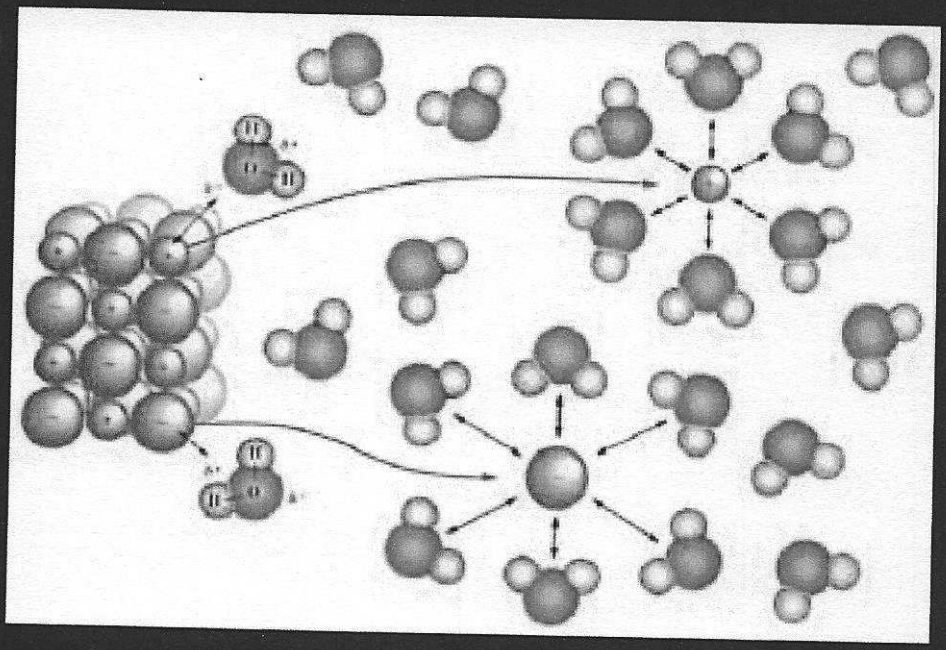


Miscibilità dei liquidi:
polare con polare => miscibilità
polare con non polare => non miscibilità
non polare con non polare => miscibilità

Solubilità dei composti ionici in acqua.

Il cloruro di sodio (NaCl), composto ionico, si scioglie in acqua perché le molecole di acqua che sono dipoli permanenti si avvicinano con l'ossigeno che è l'estremità negativa del dipolo, allo ione positivo (Na^+) e vengono a staccarlo dal reticolo. Quando lo ione Na^+ si stacca viene circondato dalle molecole di acqua tutte con lo stesso orientamento. La stessa cosa accade con l'estremità positiva del dipolo allo ione negativo (Cl^-) del sale.

Solubilità dei composti ionici in acqua



Na Cl

⊕ Na (bassa elettronegatività, cede elettroni)

⊖ Cl

L.2.5

Lez. 8 Uno sguardo al mondo molecolare

MICROSCOPI OTTICI 1000 x

MICROSCOPI METALLOGRAFICI permettono di ottenere delle immagini dei grani cristallini di leghe metalliche 2000 x

MICROSCOPIO ELETTRONICO a SCANSIONE 100.000 x
(SEM)

- immagini 3D
- usa un fascio di elettroni che investe il campione. Il campione deve essere trattato in modo da avere conducibilità elettrica. Il fascio di elettroni che colpisce il campione compie una serie di emissioni varie, tra cui elettroni secondari a bassa energia che formano l'immagine; elettroni retrodiffusi, raggi X e elettroni Auger

L.8.1 I raggi X emessi hanno una frequenza correlata al numero atomico (Z)

dell'elemento.
Uno spettro di emissione ci rivela la sostanza.
Avvengono transizioni nei livelli orbitali che comportano una emissione di energia che, data la differenza di energia tra i vari livelli energetici cade proprio nell'intervallo di frequenza dei raggi X e può essere usata analizzando l'emissione.
~~L'ingrandimento è tale (300.000 x) che si riescono vedere dislocazioni di piani reticolari.~~

MICROSCOPIO ELETTRONICO A TRASMISSIONE (TEM) 300.000 x

utilizza come radiazione un fascio di elettroni accelerato e focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche. Il comportamento del fascio di elettroni può essere studiato con le leggi dell'ottica geometrica.

MICROSCOPIA a EFFETTO TUNNEL (STM)

Risoluzione 4 Å
(6 atomi di Tungsteno)

Utilizza un sensore a punta, dell'ordine di grandezza atomica, che viene fatto scorrere sulla superficie da analizzare ad una distanza di qualche decina di Å.
Questo microscopio si basa sull'effetto tunnel, che è un effetto quanto-meccanico.

DIFFRAZIONE DI RAGGI X

Per avere informazioni sulle strutture cristalline.
I raggi X generati da un anticatodo di ferro o di molibdeno (colpito da fascio di elettroni), ovvero metalli di transizione, possono essere convogliati su una struttura cristallina e attraverso fenomeni di diffrazione si possono ottenere informazioni sulle strutture cristalline. Queste sono
L. 8.3 informazioni statiche; ovvero le tecniche

di analisi microscopica e diffrattometrica consentono di avere informazioni statiche.

Per studiare molecole in movimento si usa la spettroscopia, ovvero l'interazione tra luce e molecole usando fotoni di varie lunghezze d'onda.

Le interazioni tra la materia e la radiazione elettromagnetica sono notevoli e possiamo avere assorbimento di fotoni a ben determinate lunghezze d'onda in dipendenza del composto in studio.

Questo perché gli atomi e le molecole sono costituiti da particelle cariche nel nucleo e con tutti gli elettroni che si trovano su livelli, orbite o orbitali con energie via via crescenti.

Lezione 9 - Interazione tra molecole e radiazione elettromagnetica

Gli elettroni degli orbitali interagiscono con la radiazione elettromagnetica.

Materia e radiazione elettromagnetica interagiscono fortemente con assorbimento d i fotoni di ben determionate frequenze.

Il fotone o quanto di luce è il pacchetto elementare di energia che costituisce la radiazione elettromagnetica. E' una particella elementare mediatore e quindi responsabile della interazione elettromagnetica. Avendo spin intero, il fotone è un bosone. In fisica è identificato con γ (gamma (γ)). Ha massa nulla e non trasporta carica elettrica.

La reazione fotochimica, per interazione materia - radiazione elettromagnetica, avviene per rottura di legami quando l'energia del fotone è alta.

L'ossigeno ha tendenza a formare 2 legami, $1s^2 2s^2 sp^4$ che tende a $2p^6$.

L'ozono O_3 si forma e si distrugge con le seguenti reazioni:

formazione O_2 + rad UV $\rightarrow$ O + O

$$O_2 + O + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$$

Il ruolo dell'ozono è quello di proteggere dalla radiazione UV gli strati più bassi dell'atmosfera, con una reazione distruttiva per l'ozono stesso:

$$O_3 + \text{rad UV} \rightarrow O_2 + O$$

$O_3 + O \rightarrow 2O_2$ (formazione di ossigeno, distruzione dell'ozono)

I clorofluorocarburi (idrocarburi fluorurati) presenti nell'atmosfera hanno contribuito alla distruzione dell'ozono, così come l'ossido di azoto, almeno in parte.

La distruzione dell'ozono:

$$CCl_2F_2 + \text{rad UV} \rightarrow CClF_2 + Cl$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

ORIGINE DEI COLORI

Vediamo il verde perchè il blu ed il rosso vengono assorbiti dall'oggetto verde. L'assorbimento delle frequenze relative al blu ed al rosso si misura tramite spettroscopia e lo spettro di assorbimento che ne deriva ci fornisce i dati relativi.

Il vetro risulta trasparente in quanto assorbe nell'infrarosso e non nel visibile.

MOVIMENTO DELLE MOLECOLE

Le molecole possono vibrare, ruotare o traslare, a velocità molto grandi.

I movimenti delle molecole sono quantizzati.

I livelli tra i quali avvengono le transizioni in una molecola sono livelli rotazionali, vibrazionali, elettronici; i moti traslazionali non sono quantizzati.

I livelli rotazionali sono quelli più facili da mettere in gioco, ovvero fornendo energie basse andiamo ad interessare i livelli rotazionali delle molecole. Fornendo energie superiori andiamo ad interessare i livelli vibrazionali e fornendo energie ancora superiori andiamo ad interessare i livelli elettronici.

La sequenza dei livelli è caratteristica di ogni molecola e dipende dalla masse degli atomi costituenti la molecola, la forma della molecola, la forza dei legami, i livelli elettronici della molecola ed altro ancora.

Di seguito il dettaglio in sequenza ad energia via via maggiore dei livelli che vengono eccitati:

livelli rotazionali: fotoni microonde

livelli vibrazionali: fotoni IR (infrarosso)

livelli elettronici: fotoni UV-VIS (uv visibile)

Nei livelli rotazionali e vibrazionali ci sono dei sottolivelli.

Inoltre una molecola può assorbire un fotone e quindi eccitarsi se l'energia del fotone stesso corrisponde alla differenza di energia tra un livello e l'altro.

Le molecole non polari (O_2, N_2O=O, N ≡ N) non hanno transizioni rotazionali in quanto non cambierebbe la distribuzione di carica e questo perchè la carica è uniformemente distribuita su due atomi.

Le molecole polari (ad. es. l'acido cloridrico HCl) possono subire transizioni di tipo rotazionale perchè cambia la distribuzione di carica e proprio perchè nella molecola c'è da una parte un eccesso di carica positiva e dall'altra un eccesso di carica carica negativa. Nel ruotare ci sarà un cambiamento di distrubuzione della carica.

Si possono avere transizioni vibrazionali nella molecola di CO_2.

Dalla possibilità di eccitare una molecola possiamo ottenere informazioni sulla sua struttura. Le più interessanti sono le transizioni vibrazionali ed elettroniche. Alcuni aggregati di atomi hanno transizioni vibrazionali caratteristiche indipendentemente dal tipo di molecola nella quale si trovano. Questo accade per esempio per la transizione vibrazionale nel gruppo carbonilico C=O che si trova in composti organici, come le aldeidi, con un doppio legame C=O. Nell'infrarosso dà un assorbimento ad una determinata frequenza d'onda.

Lezione 10 - Quando gli atomi incontrano la geometria: ordine e disordine

L'interazione tra materia e radiazione elettromagnetica permette di vedere gli spettri di emissione nel campo del visibile di alcuni metalli alcalini e alcalino terrosi. Questo ha permesso di determinare la presenza di un certo tipo di materia nei composti quando non esistevano analisi tipo la spettrografia.

Usiamo una fiamma su un filo di platino che viene di volta in volta pulito in acido cloridrico. Il platino in quanto non si ossida, non reagisce con l'ossigeno, è un metallo nobile.

La fiamma di uno ioduro di potassio, metallo alalino, è di colore lilla dovuto alla eccitazione degli elettroni verso livelli energetici superiori e successivo decadimento.

Il litio, metallo alcalino, ha una fiamma di colore rosso.

Il rame, metallo di transizione, ha una fiamma verde/blu.

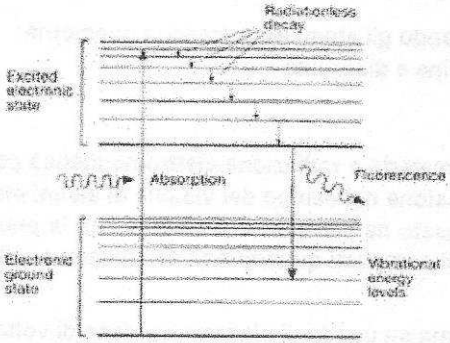
Il sodio, metallo alcalino, una fiamma giallo intenso.

Se andiamo a vedere con uno spettrometro gli spettri di emissione di alcuni elementi, facendo passare gli elettroni a livelli energetici di eccitazione superiori, abbiamo delle righe di emissione. Il sodio, ad es., ha due righe di emissione, 600 nm, sul giallo.

Il colore dei composti chimici è determinato dalle loro transizioni elettroniche.

Il fenomeno della FLUORESCENZA di alcuni composti è l'emissione di luce di una molecola eccitata ad un livello di energia più elevato dall'assorbimento di un fotone.

Uno schema mostra il fenomeno della fluorescenza: se eccitiamo un elettrone dal suo stato fondamentale e si passa a degli stati elettronici eccitati e poi decade e l'energia via via viene rilasciata in parte sotto forma di fluorescenza, che è tipica di alcuni composti.



ORDINE E DISORDINE

Composti come i solidi cristallini sono materiali ordinati.

Un materiale disordinato è detto solido amorfo, il disordine è relativo al'ordine di grandezza di alcuni atomi. Amorfo è un materiale non organizzato in una struttura cristallina.

Lo studio delle strutture solide si fa con la diffrazione di raggi X perchè la lunghezza d'onda dei raggi X è paragonabile alla distanza tra i piani reticolari.

Facendo incidere un fascio di raggi X su un cristallo si ottiene una figura di diffrazione, correlabile con la struttura del solido.

Un fascio di elettroni colpisce una placchetta di rame, ferro o molibdeno che emetterà raggi X che dovranno essere collimati per andare a colpire il cristallo che darà origine alla figura di diffrazione.

BRAGG dimostrò che si poteva risalire dall'immagine di diffrazione alla struttura del solido, decodificando i segnali che erano contenuti nelle figure di diffrazione.

Inoltre trovò una espressione matematica che consentiva di calcolare lo spazio tra i piani reticolari:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

n = ordine di diffrazione
λ = lunghezza d'onda della radiazione
d = distanza tra due piani adiacenti
θ = angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino

STRUTTURE CRISTALLINE e SPAZIO VUOTO

I solidi possono essere suddivisi in base al legame tra gli atomi o le molecole:

- SOLIDI METALLICI (metalli alcalini, alcalino terrosi e di transizione del sistema periodico, Na, Mg, Al, Fe, ecc.)

- SOLIDI IONICI (ottenuti dal legame ionico tra elementi sulla sinistra e quelli sulla destra del sistema periodico, ovvero a differenza di elettronegatività, NaCl, MgO ecc.)

- SOLIDI MOLECOLARI (molecole tenute insieme dalle forze intermolecolari, CH_4 - metano -, H_2O ecc.)

- SOLIDI COVALENTI (C - diamante, SiO_2 ecc.)

SIMMETRIE del RETICOLO cubico

Il RETICOLO CUBICO SEMPLICE della cella elementare con 4 atomi ai vertici del cubo. Ha vuoti notevoli.

RETICOLO CUBICO A CORPO CENTRATO (BCC): come sopra con un atomo al centro.

RETICOLO CUBICO A FACCE CENTRATE (FCC):

struttura compatta, con 8 atomi ai vertici e 6 atomi nelle facce. Tipico dei metalli di transizione.

RETICOLO ESAGONALE COMPATTO (HCP).
I piani si posizionano in modo da avere la maggior superficie a contatto con gli atomi.

NUMERO DI COORDINAZIONE: numero di particelle, o sferette, con cui una particella è a contatto; nelle strutture compatte è 12.

NUMERO DI ATOMI PER CELLA, prendendo la valutazione in base alla condivisione per cella.

		N. COORD	N. ATOMI PER CELLA
HCP	Retic. ESAGONALE COMPATTO	12	2
FCC	Retic. CUBICO a FACCE CENTRATE	12	4
BCC	Retic. CUBICO a CORPO CENTRATO	8	2

7.2.2 STRUTTURA E PROPRIETA' DEI DIVERSI TIPI DI SOLIDI

Le particelle (atomi, molecole, ioni) che costituiscono un solido sono tenute insieme da legami chimici, che conferiscono al solido caratteristiche peculiari. I solidi possono essere classificati a seconda del tipo di legame che unisce le particelle.

1. SOLIDI COVALENTI

Elementi come C e Si sono in grado di formare quattro legami covalenti, dando luogo a macrostrutture che possono essere considerate come un'unica molecola di grandi dimensioni. Essendo tenuti insieme da legami forti, questi solidi possono essere deformati con difficoltà, sono molto duri, hanno punti di ebollizione e di fusione molto alti.

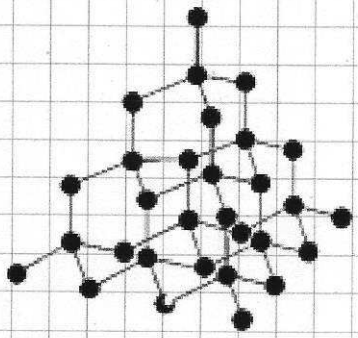
Inoltre, sono cattivi conduttori, in quanto gli elettroni sono localizzati in legami covalenti, e quindi poco liberi di muoversi.

Nel diamante, ad esempio, ogni atomo di carbonio (ibridato sp3) è legato attraverso legami covalenti con altri quattro secondo una geometria tetraedrica; struttura analoga hanno il Si ed il carburo di silicio (SiC). Anche nella silice (SiO_2) l'atomo di Si è legato con 4 atomi di O posti ai vertici di un tetraedro in cui Si occupa il centro; inoltre, atomi di Si appartenenti a tetraedri adiacenti sono uniti da un atomo di O a ponte.

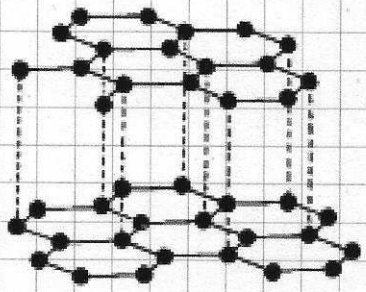
Tornando al carbonio, si può notare come il C possa cristallizzare in due forme diverse (diamante e grafite), dando luogo al fenomeno dell'allotropia. La grafite rappresenta la forma stabile a temperatura e pressione ordinaria, ma in realtà anche il diamante è stabile, in quanto la velocità della trasformazione diamante → grafite è molto bassa a T ambiente (si parla, in questo caso, di stabilità cinetica).

La struttura del diamante è già stata descritta. Nella grafite gli atomi sono disposti ad esagono su piani paralleli; ogni atomo di C ibridato sp2 impegna tre elettroni in tre legami covalenti con atomi adiacenti, mentre il quarto elettrone risulta delocalizzato sull'intero strato. Da un lato, quindi, i forti legami covalenti all'interno di uno strato spiegano l'elevato punto di fusione, mentre le deboli interazioni tra gli strati, che possono scorrere gli uni sugli altri, giustificano le sue proprietà di conduttore e di lubrificante.

Vi è anche una terza forma allotropica del C, ottenuta in laboratorio, e rappresentata da un gruppo di composti, detti fullereni; il composto più studiato ha 60 atomi di C.



a) diamante



b) grafite

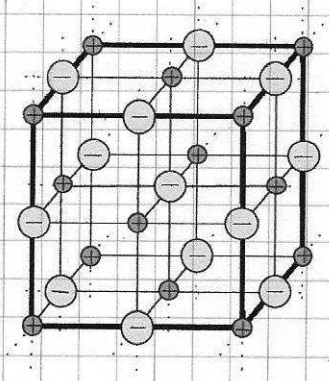
2. SOLIDI IONICI

Composti costituiti da atomi con forte differenza di elettronegatività formano macrostrutture ioniche in cui gli elettroni vengono trasferiti alla specie più elettronegativa e gli anioni ed i cationi così formati sono tenuti insieme da legami ionici, di natura elettrostatica.

Le forti attrazioni tra ioni di carica opposta li rendono duri, ma se vengono colpiti di taglio lungo un determinato piano è possibile "sfaldare" il cristallo in due porzioni; sempre a causa delle forze di attrazione, i solidi ionici hanno punti di fusione elevati, anche se inferiori a quelli dei solidi covalenti.

Inoltre, essi sono solubili nei solventi polari, come l'acqua, in cui si stabiliscono interazioni tra gli ioni del reticolo e le molecole del solvente; non si sciolgono, invece, nei solventi apolari. Allo stato solido sono cattivi conduttori, ma conducono allo stato fuso, perché la rottura del reticolo permette il movimento degli ioni.

Esempi di cristalli ionici sono rappresentati da NaCl e CsCl. La struttura di un cristallo ionico è condizionata dalle repulsione tra ioni a uguale carica, per cui gli ioni a carica opposta sono generalmente molto vicini. Il tipo di impaccamento dipende anche dalle dimensioni relative degli anioni e dei cationi; Il numero di coordinazione è dato dal numero di ioni di carica opposta che circondano uno ione: è 6 per NaCl e 8 per CsCl.



Struttura cristallina del cloruro di potassio (K^+ = ⊕ ; Cl^- = ⊖)

(numero di coordinazione: 6).

3. SOLIDI MOLECOLARI

I solidi dei non metalli e di composti dei non metalli sono formati da molecole in cui gli atomi sono leg tra loro tramite forti legami covalenti, mentre le singole molecole sono tenute insieme da deboli forze di Van der Waals.

A questi solidi appartengono, ad esempio, lo iodio, il saccarosio, il ghiaccio, la CO2 (ghiaccio secco), il gas neon a certi valori di temperatura e pressione.

Le molecole sono tenute insieme da forze intermolecolari deboli e possono facilmente essere separate, per cui i cristalli sono solitamente teneri e caratterizzati da bassi punti di ebollizione e fusione; se nella formazione del cristallo intervengono legami a idrogeno, più forti, le temperature di fusione sono più elevate. In presenza di forze adirezionali (Van der Waals, London) le particelle tendono a disporsi più vicine possibile, attraverso impaccamenti compatti; in presenza di legame a idrogeno, parzialmente direzionale, esistono spazi più ampi, come ad esempio nel ghiaccio (geometria tetraedrica, più aperta).

Non contenendo elettroni delocalizzati, né ioni, non conducono. I composti apolari, come lo iodio, per l'assenza di interazioni di natura polare sono insolubili nei solventi polari, come l'acqua; sono invece solubili in solventi

apolari, come il tetraclorometano.

Un ultimo tipo di solidi è rappresentato dai SOLIDI METALLICI, già descritti in riferimento al legame metallico. La grande maggioranza dei metalli presenta strutture cristalline compatte.

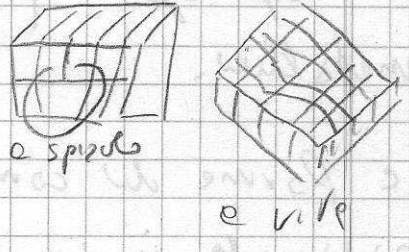
Lez. 12 DIFETTI E PROPRIETÀ DEI MATERIALI

Tutti i solidi reali possono contenere difetti, che ne modificano le caratteristiche, sia in senso positivo che in senso negativo.

Difetti del reticolo cristallino,

- difetti puntiformi:
  - vacanza
  - atomo interstiziale
  - atomo sostituzionale

- difetti lineari:
  dislocazioni



- infragilimento da idrogeno

CORROSIONE

È un fenomeno di degrado del materiale. È una reazione di ossidazione del metallo o dei costituenti della lega che passano dallo stato di ossidazione 0 a degli stati di ossidazione positivi e vanno a formare degli ossidi, dei cloruri o altri prodotti di corrosione sulla superficie di questi metalli, in dipendenza dalla presenza di ossigeno che in qualche modo li attacca o dalla presenza di altri agenti corrosivi come gli ioni cloruro, uno degli agenti più comuni per i materiali metallici.

Le forme di corrosione possono essere riassunte in:

- corrosione generalizzata
  localizzata
- pitting
- corrosione intergranulare
  intercristallina (cronica)
- stress corrosion cracking
- corrosione per fatica (fat. gas)
- corrosione galvanica
  selettiva
- wear corrosion

- La CORROSIONE GENERALIZZATA si presenta su tutta la superficie del materiale, metallo o lega, dovuto ad un ambiente corrosivo.

- La corrosione LOCALIZZATA è dovuta alla presenza di difetti nel reticolo cristallino.

- PITTING è un attacco localizzato di una superficie ad opera ad es. di ioni cloruro

- CORROSIONE INTERGRANULARE si origina ai bordi dei grani sui metalli o leghe sensibilizzate in presenza di elettroliti di media aggressività. I bordi dei grani sono soggetti ad avere difetti (inclusioni, impurezze).

- CORROSIONE INTERSTIZIALE (CREVICE) si origina in zone a limitato ricambio di elettroliti sui metalli passivi dove ci sono difetti, ad esempio consistono dalla rovina dello strato passivo per sfregamento

L. 12.3

L.124

Lez. 13 Le reazioni chimiche

...

Produzione del silicio

Minerale di silicio (Silica SiO_2) → forno ad arco con carbone o carbonio → silicio fuso che cristallizzerà in forma policristallina (Metallurgical grade Si), con impurezze da ridurre al prossimo trattamento → Processo Siemens (dissoluzione che forma il composto $SiHCl_3$ allo stato gassoso che può essere condensato e purificato - distillazione - rideposizione su barre di silicio ultrapuro di Ø mm 5 tenute a 1100 °C in una miscela gassosa triclorosilano idrogeno per 200-300 ore, ottenendo barre di Ø mm. 150-200 di silicio policristallino da trasformare in monocristallo e questo può essere fatto in due modi: metodo Czochralski in cui si va ad introdurre un germe monocristallino

L.13.1

Questo germe viene fatto impressionare per aggiunta di atomi ottenendo un monocristallo; un secondo metodo per ottenere il silicio monocristallino è quello di fondere a zone un policristallo introducendo un germe cristallino per cui la parte fusa si organizza e forma il monocristallo (metodo "Float Zone Silicon").

Entrambi i metodi finalizzati per ottenere silicio monocristallino prevedono di fornire un germe cristallino attorno al quale gli atomi di silicio si possano aggregare.

Alla fine si ottiene semiconduttore grado di silicio che può essere usato per i semiconduttori, ovvero i monocristalli di silicio in barre. Questi vengono ulteriormente lavorati meccanicamente per ottenere i wafer di silicio.

Lezione 14 LE REAZIONI CHIMICHE: IL POSSIBILE E IL REALE

I° principio della dinamica: l'energia non viene mai distrutta ma si trasforma da una forma all'altra.

$$\Delta E = q + w$$

- w → lavoro fatto o subito dal sistema
- q → calore emesso o assorbito dal sistema
- ΔE → variazione di energia interna di un sistema.

II° principio della dinamica: le trasformazioni che hanno luogo spontaneamente portano ad un aumento dell'entropia.

L'entropia (S) è misura del disordine di un sistema ed è una funzione di stato.

L'entalpia (H) è una funzione di stato e delimita l'energia interna di un sistema.

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

ΔH → Entalpia, ΔE → Energia, P → Pressione, ΔV → volume

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ Reazione endotermica (produce calore la T diminuisce)

$\Delta H > 0 \Rightarrow$ Reazione esotermica (assorbe calore, la T aumenta)

L'energia libera di Gibbs (G) calcola la spontaneità o meno della reazione:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔG → energia libera di Gibbs, ΔH → entalpia, T → Temperatura, ΔS → entropia

Se $\Delta G < 0 \Rightarrow$ reazione spontanea

Se $\Delta G > 0 \Rightarrow$ reazione non spontanea

Se $\Delta G = 0 \Rightarrow$ reazione all'equilibrio

L. 14.2

Perché una reazione possa avere luogo è necessario raggiungere l'energia di attivazione, ovvero la minima energia cinetica che le molecole devono fornire alle collisioni per dare origine a una reazione.

Valutazione dei processi spontanei

ΔH	ΔS	ΔS
−	+	− SPONTANEO A TUTTE T
−	−	− → SP. BASSE T + → non sp. alte T
+	+	+ → non sp. alte T
+	−	− → sp. ALTE T + → non sp. a tutte le T.

La teoria dello STATO DI TRANSIZIONE prevede uno stato di transizione di una molecola, non stabile ma con un livello di energia più elevato di quello dei reagenti per cui il "complesso attivato" può sia tornare indietro ai reagenti o procedere con la reazione e formare i prodotti.

In questo senso si parla di urto fra molecole, che possono essere efficaci o non efficaci a seconda che la reazione possa o non possa avvenire.

ACCELERAZIONE DI UNA REAZIONE:

importante per processi industriali.

- AUMENTO DI TEMPERATURA => aumento di energia cinetica
- UTILIZZO DI RADIAZIONI ELETTROMAGNETICHE => viene fornita più energia cinetica alle molecole, ad es. con luce ultravioletta.

LEZIONE 15 ABBATTERE LE BARRIERE

Per accelerare una reazione, oltre alla temperatura e alla radiazione elettromagnetica, può essere usato un catalizzatore, una sostanza introdotta nella miscela di reazione che, pur non partecipando alla reazione, ne favorisce il proseguire in quanto diminuisce l'energia di attivazione per passare dai reagenti ai prodotti e quindi aumenta il numero di molecole con energia cinetica sufficiente per avere urti efficaci.

CATALISI OMOGENEA (polimerizzazione radicalica, policondensazione, polietilene) in cui il catalizzatore è nella stessa fase in cui si trova il reagente; essa può avvenire sia con enzimi o con polimerizzazione radicalica per produrre materiali plastici.

CATALISI ETEROGENEA (policondensazione, nylon) in cui il

catalizzatore è in una fase diversa dai reagenti. I catalizzatori usati sono metalli di transizione (nichel, ferro, cobalto), ossidi ecc. e viene usato nei processi industriali con il nichel per l'idrogenazione degli oli; ferro per la produzione di ammoniaca; platino/rodio per la produzione di acido nitrico.

I MATERIALI PLASTICI

Le reazioni per ottenerli sono due: reazione di policondensazione e di addizione.

Le reazioni partono da un monomero, una molecola piccola che ha la capacità di addizionarsi a se stessa o a molecole diverse producendo catene di migliaia di monomeri ottenendo i materiali plastici

L. 15.2

POLIMERIZZAZIONE PER ADDIZIONE

Si parte da monomeri contenenti doppi legami C=C che, rompendosi grazie all'aiuto di un catalizzatore che funzionerà da "iniziatore", ~~un iniziatore~~ un pennello, molecola reattiva si addizioneranno a loro stessi.

La polimerizzazione radicalica è una delle tecniche di preparazione di materiali plastici.

Il meccanismo di reazione di polimerizzazione radicalicalica può essere schematizzato

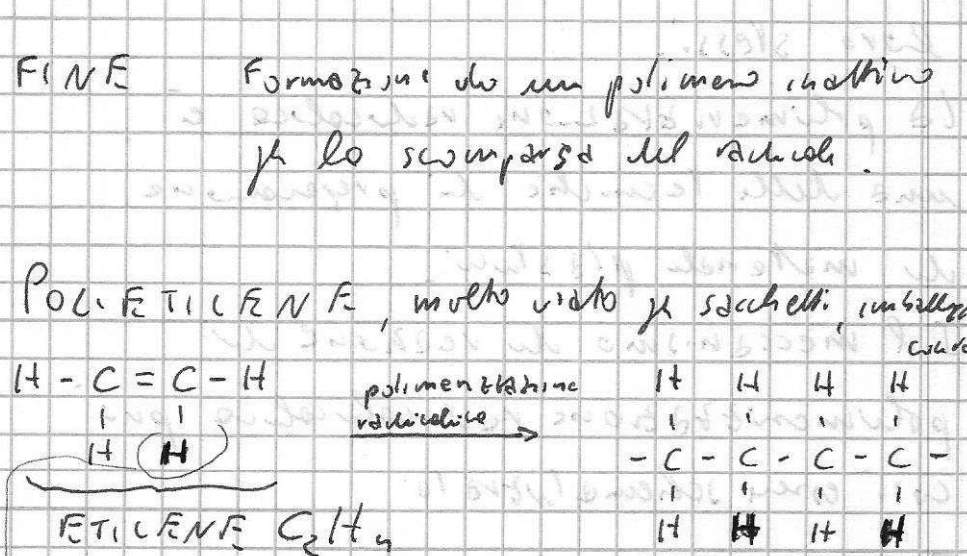
Inizio, in cui si verifica la formazione di radicali, fortemente reattivi se un iniziatore, un pennello, rompe un legame doppio del legame C=C lasciando una valenza libera, cioè un elettrone spaiato. Quindi nel monomero c'è ora un radicale che è

fortemente reattivo e produrrà quello che viene definita propagazione.

PROPAGAZIONE — Il radicale andrà ad unirsi con un'altra molecola e rompe di nuovo il legame doppio

FINE — Formazione di un polimero inattivo per lo scomparsa del radicale.

POLIETILENE, molto usato per sacchetti, imballaggi, coibentazione



se questo è CH_3 => propilene

se è C_6H_5 => stirene

se è Cl => cloruro di vinile

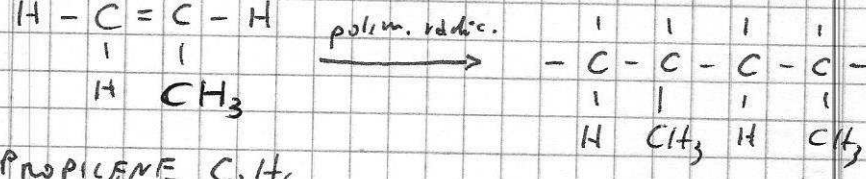
se è $O=C-O-CH_3$
e l'altro idrogeno è anche CH_3 => metilmetacrilato

L.15.4

POLIMERIZZAZIONE per addizione - Polimerizzazione RADICALICA

POLIPROPILENE

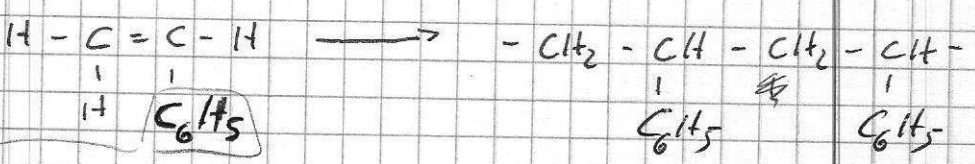
μ-bicchiere e dem



PROPILENE C_3H_6

PP - POLIPROPILENE

POLISTIRENE

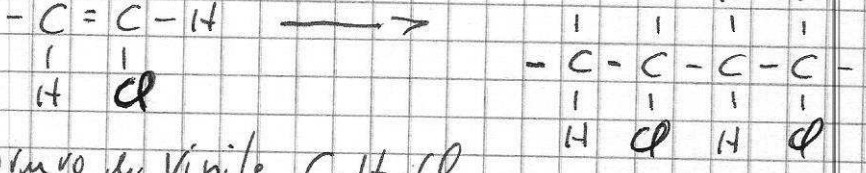


Stirene C_6H_8

Anello benzenico privato di un idrogeno

PS - POLISTIRENE

POLIVINILCLORURO



cloruro di vinile C_2H_3Cl

PVC - Polivinilcloruro.

L.15.5

L. 156

Lezione 16 Le reazioni chimiche: la polimerizzazione

Le gomme o elastomeri vengono prodotti per reazioni di addizione. In questi prodotti rimangono alcuni legami doppi per cui la catena ha una struttura diversa rispetto a quanto visto nei prodotti della lezione precedente; nel polietilene la catena è lineare; negli elastomeri la catena è in parte lineare (dove ci sono legami semplici) e in parte planare (dove ci legami sono doppi).

L'ISOPRENE può polimerizzare in presenza di opportuni catalizzatori per cui si rompono i due doppi legami che lo legheranno ad altre due molecole di isoprene in testa e in coda al monomero, però rimarranno libere delle valenze (sul carbonio 2 e sul carbonio 3) e così

si formerà un doppio legame che si mantiene nella catena polimerica.
Otteniamo dunque la gomma naturale, il poli isoprene.
Le gomme, sia naturali che sintetiche, hanno il difetto di deformarsi, scaldarsi e addirittura di fondersi.
Si cerca di migliorare le caratteristiche meccaniche introducendo ad es ponti di zolfo (vulcanizzazione) bloccando lo scorrimento delle catene le une contro le altre.
Gli elastomeri mantengono le caratteristiche di elasticità in un intervallo di temperatura limitato, al di sotto del quale il materiale diventa vetroso e si dice che passa al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa.

POLIMERIZZAZIONE PER CONDENSAZIONE

Monomeri bifunzionali

Devono essere messi a contatto due monomeri che abbiano a sostituenti che reagiscono all'inizio e alla fine della catena; si bruciano formano e si allontana una molecola (nell'esempio in video una molecola di acqua)

Si realizza con questo metodo il nylon e il PET.

Il nylon, visto in video, è prodotto da una reazione che avviene all'interfaccia tra due soluzioni con sottrazione di prodotto gassoso.
L'interfaccia è un filo di argento.
Le soluzioni sono una l'esametilendiammina e l'altra è cloruro di sebacile. Il prodotto gassoso è HCl.

L. 16.3

Il PET, polietilene tereftalato, è ottenuto facendo reagire il glicole etilenico con l'acido tereftalico, che è un acido aromatico per il gruppo C_6H_4, un benzene con due sostituenti. Al posto di due idrogeni mettiamo il gruppo C O OH. Si forma una molecola d'acqua.

... caratteristiche
... meccanismi di degrado
... biomateriali

L 16.4

Lezione 17 Le reazioni chimiche: verso l'equilibrio

Non tutte le reazioni vanno a completamento, cioè tutti i reagenti si trasformano in prodotti.
Ci sono reazioni che raggiungono l'equilibrio, cioè nell'ambiente di reazione troveremo dopo un tempo lungo alcuni reagenti che non si sono trasformati e una parte di reagenti trasformati in prodotto, ma la reazione non è completa e da queste condizioni il sistema non cambia più.
Ora, in realtà l'equilibrio è dinamico pur restando costanti le quantità di prodotti che restano presenti all'equilibrio.
Di reazioni di equilibrio ce ne sono molte, esaminiamo la ionizzazione dell'acqua

La dissociazione dell'acqua è:

$$\underbrace{H_2O + H_2O}_{\text{Reagenti}} \rightleftharpoons \overbrace{\underbrace{H_3O^+}_{\substack{\text{ione } H^+ \\ \text{Acidità}}} + \underbrace{OH^-}_{\substack{\text{ione ossidrile } OH^- \\ \text{Basicità}}}}^{\text{prodotti}}$$

0 — neutro 7 — acqua pura — 14

COSTANTE DI EQUILIBRIO

$pH = -\log[H_3O^+]$ a 25°C

La costante di equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]\cdot[H_2O]}$$

è il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti con il prodotto delle concentrazioni dei reagenti valutate all'equilibrio.

La temperatura è un parametro importante e deve essere indicato; di norma è 25°C.

Per l'acqua il prodotto $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ viene detto PRODOTTO IONICO dell'acqua e indica il prodotto delle concentrazioni degli ioni presenti in acqua pura.

Tale prodotto vale $1.0 \cdot 10^{-14}$ e, essendo un valore molto piccolo, indica che

l'equilibrio è spostato a sinistra.
Gli ioni sono in quantità uguali nell'acqua pura

$$[H_3O^+] = 1.0 \cdot 10^{-7} \quad e \quad [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

IL pH

Grandezza introdotta per avere un valore numerico più grande in rappresentazione della concentrazione degli ioni in acqua pura.
Per definizione:

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ a } 25°C$$

e pH = 7 nell'acqua pura, indicando neutralità.
Il pH definisce una scala di acidità e basicità:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		ACIDO					Neutro	BASICO						
1M HCl		Limone					Acqua Pura	Bicarbonato di sodio						1M NaOH

FORZA DEGLI ACIDI E DELLE BASI

Acidi e basi forti si dissociano completamente
L17.3 in acqua.

EQUILIBRIO DI SOLUBILITÀ

K_{ps} = prodotto fra concentrazioni dei prodotti

I solubili sono composti ionici che in acqua in parte si dissociano

EQUILIBRIO: metallo - soluzione (Intro alla elettrochimica)

equilibrio di un metallo immerso in soluzione acquosa e ioni del metallo stesso

$$M_{(s)} \rightleftarrows M^{n+} + ne^-$$

ossidazione (perdita di elettroni) porta il metallo da stato di ossid. 0 a stato di ossid positivo

riduzione (acquisto di elettroni) = deposizione di ioni metallici dalla soluzione al metallo.

L. 17. 4

ACIDI, BASI e SALI

- UN ACIDO È UNA SOSTANZA CHE IN SOLUZIONE ACQUOSA LIBERA IONI IDROGENO (H^+ o H_3O^+)
- UNA BASE È UNA SOSTANZA CHE IN SOLUZIONE ACQUOSA LIBERA IONI OSSIDRILE (OH^-)
- UN SALE È UNA SOSTANZA CHE IN ACQUA SI DISSOCIA SENZA LIBERARE NÈ IONI IDROGENO, NÈ IONI OSSIDRILE
- UN ACIDO FORTE È COMPLETAMENTE IONIZZATO IN SOLUZIONE ACQUOSA, MENTRE UN ACIDO DEBOLE È IONIZZATO SOLO IN PARTE.

  ACIDO FORTE: Acido Cloridrico $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

  ACIDO DEBOLE: Acido Cianidrico $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$
- UNA BASE FORTE È COMPLETAMENTE DISSOCIATA IN SOLUZIONE ACQUOSA, MENTRE UNA BASE DEBOLE È IONIZZATA SOLO IN PARTE.

  Le basi forti sono composti ionici, le basi deboli composti molecolari. Le basi forti più comuni sono gli idrossidi alcalini e alcalino-terrosi.
- QUASI TUTTI I SALI SI COMPORTANO DA ELETTROLITI FORTI, POICHÉ SONO IN GENERE COMPOSTI IONICI, COMPLETAMENTE DISSOCIATI IN SOLUZIONE ACQUOSA

../..

I sali si ottengono comunemente attraverso una reazione di neutralizzazione, ossia una reazione tra un acido e una base.

Un sale, dissociandosi in acqua, libera il catione della base e l'anione dell'acido (cioè il radicale acido).

Ad es. $KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ: [Giusti] pag. 289

IN UNA SOLUZIONE DI UN ELETTROLITA FORTE POCO SOLUBILE, AD UNA DATA TEMPERATURA, IL PRODOTTO DELLE CONCENTRAZIONI DEGLI IONI PROVENIENTI DALLA DISSOCIAZIONE DELL'ELETTROLITA, CIASCUNA CONCENTRAZIONE ELEVATA AD UN ESPONENTE PARI AL COEFFICIENTE STECHIOMETRICO CON CUI CIASCUN IONE COMPARE NELLA REAZIONE DI DISSOCIAZIONE È COSTANTE E PRENDE IL NOME DI PRODOTTO DI SOLUBILITÀ K_s.

Ciò sta ad indicare che allorché il prodotto delle concentrazioni degli ioni presenti in soluzione raggiunge il valore del prodotto di solubilità a quella data temperatura si avrà formazione di un precipitato, cioè della separazione della soluzione sotto forma di solido.

del solo in esame.

Esempio col solfato di bario:

$$BaSO_{4\,(s)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

costante di equilibrio:

$$K_c = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$ } COSTANTE DI EQUILIBRIO

$[BaSO_4]$ è costante perché la sostanza è presente allo stato solido. Risulta quindi:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_c \cdot [BaSO_4] = K_{ps}$$

K_{ps} è il prodotto di solubilità.

Cloruro di argento $AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

Idrossido ferrico $Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-$

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2.5 \cdot 10^{-39}$$

Il prodotto di solubilità ci permette di:

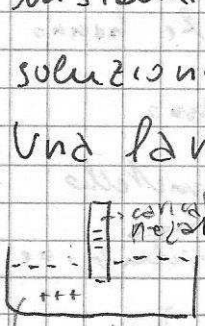
- calcolare la solubilità dei prodotti
- prevedere quando le reazioni di precipitazione possono prodursi.

Lezione 18 Conversione energia chimica energia elettrica

Dispense 13

Il comportamento di alcuni sistemi che permettono di convertire l'energia chimica in energia elettrica è in relazione ad un particolare tipo di equilibrio che si instaura quando immergiamo in una soluzione acquosa una lamina di metallo.

Una lamina in soluzione acquosa tenderà a liberare ioni positivi del metallo che rende elettronegativa e si stabilirà un equilibrio tra gli atomi sulla superficie del metallo e gli ioni della soluzione. Ci saranno degli elettroni che tenderanno bilanciare le cariche positive dello ione e questi elettroni rimarranno sulla stagnola.



Avremo una differenza di potenziale tra la lamina che avendo degli elettroni sarà caricata negativamente e la soluzione che sarà caricata positivamente.

Questa reazione di dissoluzione parziale del metallo è una reazione di equilibrio in quanto ci saranno un certo numero di atomi del metallo che passano come ioni in soluzione e ci saranno degli ioni che della soluzione si depositeranno sul metallo.

Queste reazioni di dissoluzione e di ridepositazione sono delle reazioni che hanno caratteristiche opposte e che chiamiamo ossidazione la dissoluzione del metallo (cessione di ioni) e la seconda riduzione (ridepositazione di ioni sul metallo)

OSSIDAZIONE : cessione di ioni del metallo alla soluzione, soluzione che ha carica positiva

RIDUZIONE : ridepositazione di ioni sul metallo, che ha carica negativa

L'ossido-riduzione è una reazione di equilibrio

La reazione è più veloce se mettiamo il metallo a contatto di una soluzione che abbia ioni del metallo stesso.

$$M_{(s)} \rightleftarrows M^{n+} + n e^-$$

→ OSSIDAZIONE, cessione di ioni, metallo carico −, soluzione carica +

→ RIDUZIONE, vale posizione sul metallo, carica −

UN METALLO TENDE A CEDERE ELETTRONI, BASSA ELETTRONEGATIVITÀ → ioni positivi

<u>Una PILA viene generata accoppiando due sistemi chimici</u>, uno con tendenza ad ossidarsi e uno con tendenza a ridursi, ovvero <u>con tendenze diverse all'ossidazione</u>, uno superiore, l'altro inferiore.

I due sistemi chimici saranno ognuno un semielemento della cella; spesso il semielemento viene comunemente detto elettrodo, che comunque rimane un termine vasto.

In una pila formata da una lamina di zinco immersa in una soluzione di
L. 18.3 un sale di zinco (ad es. $ZnSO_4$) e

da una lamina di rame immersa in una soluzione di un sale di rame (ad es. $CuSO_4$), separate da un setto poroso che ne impedisce il mescolamento ma consente il passaggio degli ioni per garantire la continuità del circuito, lo zinco è un metallo che a parità di condizioni manda in soluzione ioni Zn^{2+} più di quanto il rame manda in soluzione ioni Cu^{2+}. Quindi nella pila l'elettrodo di zinco sarà negativo e quello del rame positivo.

In una pila:

ANODO: elettrodo negativo, nel semielemento in cui si ha ossidazione

CATODO: elettrodo positivo, nel semielemento in cui si ha riduzione

La differenza di potenziale tra le due celle si chiama FORZA ELETTROMOTRICE, fem

Per produrre un sistema che trasformi l'energia chimica in energia elettrica con il sistema periodico, il criterio per decidere quali semicelle dobbiamo mettere assieme è quello di consultare quella che si chiama serie elettrochimica, che riporta i potenziali standard di riduzione.

Il POTENZIALE STANDARD DI RIDUZIONE (E^0) di una data semicella è il potenziale della semicella considerata rispetto alla semicella standard ad idrogeno, misurato in condizioni standard, ovvero concentrazione 1 molare e temperatura 25°C. L'idrogeno, che è riferimento, ha potenziale $E^0 = 0,0V$.

I potenziali standard danno una indicazione sulla tendenza delle varie specie a dare ossidazione e riduzione.

L.18.5 ~~$E^0 > 0$ è la coppia redox che~~

Potenziale di riduzione

$E^\circ > 0$ => la coppia redox (specie ossidata/specie ridotta) tenderà a ridursi;

↓

catodo

↓

Riduzione

in una cella ottenuta collegando due semicelle, si avrà riduzione in quella con E° più positivo (catodo) e ossidazione dell'altra (anodo)

Ad esempio

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E^\circ = +0,34\,V$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ $E^\circ = 0,00\,V$

$Zn^{2+} \rightarrow 2e^- \rightarrow Zn$ $E^\circ = -0,76\,V$

Rame / Idrogeno => Rame funge da catodo e dà riduzione, l'idrogeno da anodo e dà ossidazione

↓ catodo => RIDUZIONE $E^\circ = +0,34V$

↓ Anodo => OSSIDAZIONE $E^\circ = 0,00V$

Idrogeno / Zinco =>

↓ catodo => RIDUZ. $E^\circ = 0,00V$

↓ Anodo (polo negativo) => OSSID. $E^\circ = -0,76\,V$

Rame / Zinco =>

↓ catodo => RIDUZ. $E^\circ = +0,34V$

↓ Anodo => OSSID. $E^\circ = -0,76V$

La FORZA elettromotrice è calcolata in condizioni standard, come:

$$E^\circ = E^\circ_{Catodo} - E^\circ_{Anodo}$$

CONDIZIONI DI SPONTANEITÀ CORRELATA CON IL LAVORO ELETTRICO

L'energia libera di Gibbs può essere correlata alle reazioni di tipo elettrochimico con il lavoro:

$$\underbrace{-\Delta G}_{\text{condizione di spontaneità}} = n F \Delta E$$

n → n. di elettroni spostati

F → Faraday (quantità di elettricità pari a 1 mole di elettroni)

ΔE → f.e.m.

Se la f.e.m è > 0 allora la reazione avverrà nel verso descritto.

RELAZIONE TRA POTENZIALE E CONCENTRAZIONE DEGLI IONI

L'equazione di Nernst correla il potenziale standard di riduzione E° con una concentrazione 1 molare. Questo

L. 18.7

permette di spiegare perché ci sono due sistemi detti pile di concentrazione dove tutti e due gli elementi sono ad es. rame immersi in una soluzione di concentrazione diversa. In questo modo il sistema funziona lo stesso perché c'è questa differenza di potenziale dovuta alla differenza di concentrazione degli ioni nella soluzione.

$$M_{(s)} \rightleftarrows M^{n+} + ne^-$$
solido

$$E = E^0 + \frac{0{,}0591}{n} \cdot \log [M^{n+}]$$ equazione di Nernst.

F.E.M.:

$$E^0 = E^0_c - E^0_a < 0 \Rightarrow$$

essendo il potenziale negativo, la reazione non è spontanea nel verso scritto, ma in quello opposto

L. 18.8

Lezione 19 Conservare l'elettricità

PILA DI VOLTA

Formata da dischi di rame e zinco alternati con dischi imbevuti di elettrolita, cloruro di sodio.

PILA LECLANCHÉ ALCALINA

(Zinco carbone)

Nulla ma anche oggi - l'elettrolita non è solubile, gel.

Lo schema è:

$$-\ Zn \,/\, KOH \,/\, MnO_2\,(C)\ +$$

- Zinco polo negativo
- Idrossido di Potassio Elettrolita
- Grafite dispersa di biossido di manganese polo positivo

In genere il contenitore stesso è fatto di zinco e funziona da polo negativo - la barretta di grafite è immersa nell'elettrolita.

La pila alcalina ha una autoscarica più bassa e dura nel tempo. Le reazioni sono:

al polo negativo $-\ Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$

al polo positivo $+\ 2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$

L.19.1 f.e.m. 1,5 V

PILA A BOTTONE (Ruben Mallory)

Lo zinco, polo negativo, è su un dischetto.
Il polo positivo è costituito da una pasta di ossido di mercurio
Tra il catodo (+, elettrodo su cui avviene la riduzione) e l'anodo (-, elettrodo su cui avviene l'ossidazione) c'è uno strato di cellulosa imbevuta di elettrolita alcalino di KOH permette di mettere a contatto l'anodo col catodo.

$$- \quad Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$$

$$+ \quad HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + Hg$$

f.e.m 1,3 V

La differenza di potenziale rimane costante e lungo e poi la pila si descarica molto rapidamente.

PILA AL LITIO

Il litio come polo negativo (ossidazione).
Biossido di manganese al polo positivo che reagisce (riduzione) e dà luogo al sale $LiMnO_2$.
L'elettrolita è il perclorato di litio.
Il litio non deve venire a contatto con l'aria altrimenti, essendo molto reattivo, si ossida ricoprendosi di uno strato di idrossido di litio e non funziona più.

$$- \; Li \rightarrow Li^+ + e^-$$

$$+ \; MnO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiMnO_2$$

Elettrolita $LiClO_4$

f.e.m 2,8 V T = -20/+70 °C

PILA A ELETTROLITA SOLIDO

Litio polo negativo; iodio polo positivo.
L'elettrolita iodurro di litio, è generato dai contatti fra i due poli.

$-2Li \rightarrow 2Li^+ + 2e^-$

$+I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

Elettrolita LiI

15 anni di funzionamento (pacemaker)

f.e.m 2,8 V $T = -50/+150\,°C$

BATTERIE - Accumulatore Pb-acido

L'accumulatore eroga corrente, il biossido di piombo (PbO_2) che si trova su una piastra dell'accumulatore, quella positiva, si riduce e si ha formazione di solfato di piombo.

Al polo positivo abbiamo dunque una riduzione del biossido di piombo che forma solfato di piombo. e $2H_2O$ => DILUIZIONE => SCARICA

Al polo negativo abbiamo una ossidazione del piombo che va a formare del solfato di piombo.

L. 18.4

Durante la scarica l'elettrolita si diluisce.
Esso è acido solforico H_2SO_4 al 37% perché ha conducibilità massima.
La reazione osservata è reversibile: applicando una differenza di potenziale tra il polo positivo e quello negativo possiamo far tornare indietro le reazioni e cioè da solfato di piombo riusciamo a ricottenere biossido di piombo e piombo, ricaricando l'accumulatore

L 19.5

LA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA NELLE SOLUZIONI

In acqua pura è scarsa, in soluzione elettrolitica è "buona" (molti ioni +-), in sali fusi è elevata (solo ioni +-, senza H_2O).

È PROPORZIONALE AL GRADO DI DISSOCIAZIONE DEGLI IONI POSITIVI E QUELLI NEGATIVI, CHE SONO QUELLI CHE PERMETTONO IL PASSAGGIO DELLA CORRENTE.

CONDUCIBILITÀ ELETTRICA DEI MATERIALI

È riconducibile alla struttura del solido.

Nel reticolo metallico dei conduttori può facilmente un flusso di elettroni sotto l'influenza di un campo elettrico.
Spiegabile dal modello "a mare di elettroni", in cui gli elettroni sono liberi di muoversi.
Il movimento di elettroni nei solidi è ostacolato dalle vibrazioni nel reticolo e dai difetti reticolari.

L. 15.6 Nei composti organici la conducibilità è connessa con la presenza coniugata, la delocalizzazione degli elettroni

LEZIONE 20 Dai legami alle bande

Considerando n atomi di metalli che formano legami andremo ad osservare che le energie relative agli orbitali molecolari coinvolti nella formazione di queste molecole sempre più grandi avranno delle energie che andranno via via avvicinandosi fino a formare una BANDA DI ENERGIA POSSIBILE per gli elettroni che si trovano a fare parte della molecola.

Gli elettroni che si troveranno nelle bande di energia determinate in questo modo avranno una certa mobilità.

Gli elettroni si potranno muovere con elevata mobilità in bande di energia che sono parzialmente riempite, come è il caso dei solidi che si comportano da conduttore.

le bande di energia si hanno per sovrapposizione di orbitali atomici.
In un conduttore ci troveremo in presenza di bande piene, quelle ad energia più bassa e poi la cosiddetta BANDA DI CONDUZIONE, che sarà quella ad energia più elevata e sarà parzialmente riempita.
Gli elettroni che si trovano nelle bande di valenza completamente riempite avranno una scarsa mobilità.
Gli elettroni che si troveranno nella banda di conduzione, quella ad energia ~~più~~ superiore, avranno a disposizione tutta una serie di livelli energetici sui quali passare riuscendo a spostarsi facilmente nel reticolo cristallino.
In un solido isolante la situazione è opposta a quella del conduttore.
In un isolante gli elettroni si trovano

in bande completamente riempite e quindi la mobilità degli elettroni è nulla.
È ipotizzabile che la banda successiva, che sarebbe vuota, avrà una differenza di energia troppo elevata da essere superata da un elettrone. Tra gli isolanti c'è il diamante.
Nei semiconduttori la situazione è intermedia.
Nei semiconduttori ci sono delle bande di energia vuote che però sono accessibili. Cioè la differenza di energia è tale da poter essere superata da un elettrone che venga in qualche modo eccitato.
Quindi un elettrone può passare da una banda di valenza a una banda di conduzione.
Un semiconduttore si distingue da un metallo in relazione alla dipendenza della conducibilità dalla temperatura.
L.203 In un metallo si ha una diminuzione

della conducibilità con la temperatura perché l'aumento della temperatura aumenta la vibrazione degli ioni nel reticolo metallico rispetto alle posizioni di equilibrio e fa sì che ci sia un ostacolo al passaggio degli elettroni.

In un semiconduttore un aumento di temperatura porta ad un aumento del numero di elettroni che sono in grado di passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione e quindi favorisce la conducibilità.

IL DROGAGGIO di un semiconduttore ne aumenta la conducibilità.
Viene effettuato sul silicio.
Esso, come il carbonio, tende a formare 4 legami.
Si cerca di introdurre nel reticolo di atomi di silicio degli atomi che si trovino nel

sistema periodico o nel gruppo che precede il silicio, il III° gruppo, quindi atomi di boro o il gallio oppure possiamo introdurre un atomo nel V° gruppo del sistema periodico, ad es. il fosforo.
In genere si introduce un atomo di boro.

Dunque un atomo di boro andrà a finire al posto di un atomo di silicio. Ma il boro ha la possibilità di formare solo 3 legami allora è come se creassimo una buca positiva, avendo la mancanza di un elettrone.

Nel caso del fosforo abbiamo un elettrone in più, in quanto il fosforo tende a formare 5 legami. Abbiamo un elettrone spaiato.

Nel caso del boro è come se aggiungessimo un livello energetico permesso tra la banda di valenza e quella di conduzione sul

L.W.S

un livello gli elettroni possono accedere più facilmente.

Nel caso del fosforo è come se avessimo degli elettroni che si trovano in uno stato di energia superiore alla banda di valenza, come se avessero una energia che compete ad un valore che si trova tra la banda di valenza e la banda di conduzione e quindi posso passare più facilmente nella banda di conduzione

Nel drogaggio del silicio con boro ($-1e^-$) si dice che è di tipo p ed è una conduzione a buche positive, dovute alla mancanza dell'elettrone.

Nel drogaggio del silicio col fosforo ($+1e^-$) creiamo una conduzione di tipo n e abbiamo degli elettroni che possono passare più facilmente sulla banda di conduzione perché hanno una energia superiore

a quella che compete alla banda di valenza.
È detta conduzione di tipo n ed è
una conduzione dovuta agli
elettroni

16'30" c.a

COME SINTETIZZARE MATERIALI AD ALTA CONDUCIBILITÀ

Il poliacetilene si comporta da semiconduttore
perché il salto di energia è piccolo.
Salto di energia tra la banda π legante
e la banda π antilegante non è molto
elevato e gli elettroni possono passare
Attraverso questa serie di doppi legami
abbastanza facilmente per tutta la
molecola.
Per aumentare la conducibilità del
poliacetilene si può fare un discorso
analogo a quello del silicio, cercando di
drogarlo con dello iodio che si va a mettere
L. 20.7 tra una catena e l'altra creando

nuove bande di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione.

ELETTRONICA MOLECOLARE

..

LA SUPERCONDUZIONE

È la conduzione senza la resistenza offerta dal reticolo cristallino.
Nei metalli è una proprietà difficile da sfruttare per applicazioni pratiche perché la resistenza al passaggio degli elettroni diminuisce nei cristalli perfetti e viene allo zero assoluto.

Sn : superconduttore a 3,7 K
Pb : a 7,2 K

Ci sono materiali ceramici, studiati negli anni 80, che sono superconduttori intorno ai 70 - 80 K.
Ma questi superconduttori ceramici sono pesanti, fragili, difficili da lavorare.
Hanno come fattore limitante la corrente critica perché è difficile far passare correnti elevate. Hanno di positivo per impiego in microelettronica quello di avere assenza di

effetto di riscaldamento al di sotto della corrente critica (passaggio di corrente bassa).

Essi sono respinti dai campi magnetici per uno sviluppo fortunato di costrizione di treni che servirino sui binari.

Sono materiali molto sensibili anche alla variazione minima di campi magnetici (SQUID = superconducting quantum interference devices; massa dell'attività cerebrale).

La superconduttività si può spiegare dicendo che ci sono coppie di elettroni che passano molto velocemente in un reticolo cristallino e un elettrone distorce, a quelle basse temperature, il reticolo cristallino mentre passa e questo favorisce il passaggio di un successivo elettrone.

Fullerene drogato

I cristalli

Lezione 30 DIAGRAMMI DI FASE BINARI

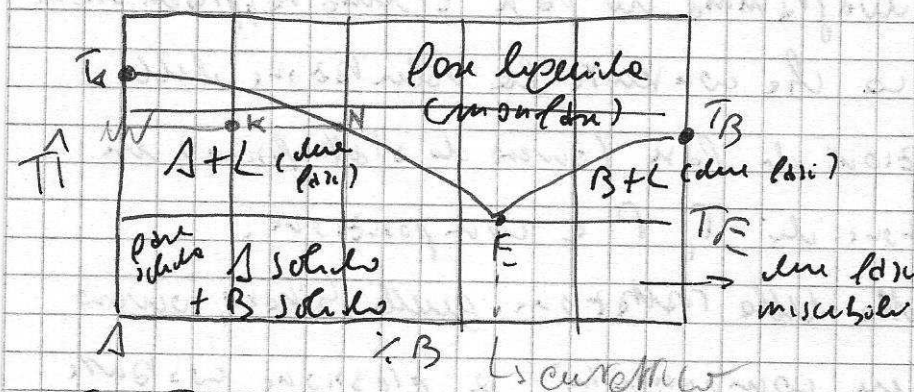
Un diagramma di fase è una rappresentazione grafica che consente la valutazione delle variazioni di fase (ovvero di stato fisico) in funzione di T, P e composizione.
Oggetto della trattazione quelli binari, ovvero a due componenti, a pressione costante di 1 atmosfera

DIAGRAMMA DI FASE DI UN SISTEMA A DUE COMPONENTI

- completamente miscibili allo stato liquido
- con miscibilità nulla allo stato solido
- con trasformazione eutettica

TE è la temperatura eutettica; il raffreddamento è la T. più bassa alla quale è presente della fase liquida (T. di fine solidificazione).
Al riscaldamento è la più alta temperatura

a cui inizia a formarsi la fase liquida
(T. di inizio liquefazione).



T_A = T. di fusione di A

T_B = T. di fusione di B

T_E = T. eutettica.

Se % B (concentrazione di soluto) < eutettico => lega ipoeutettica

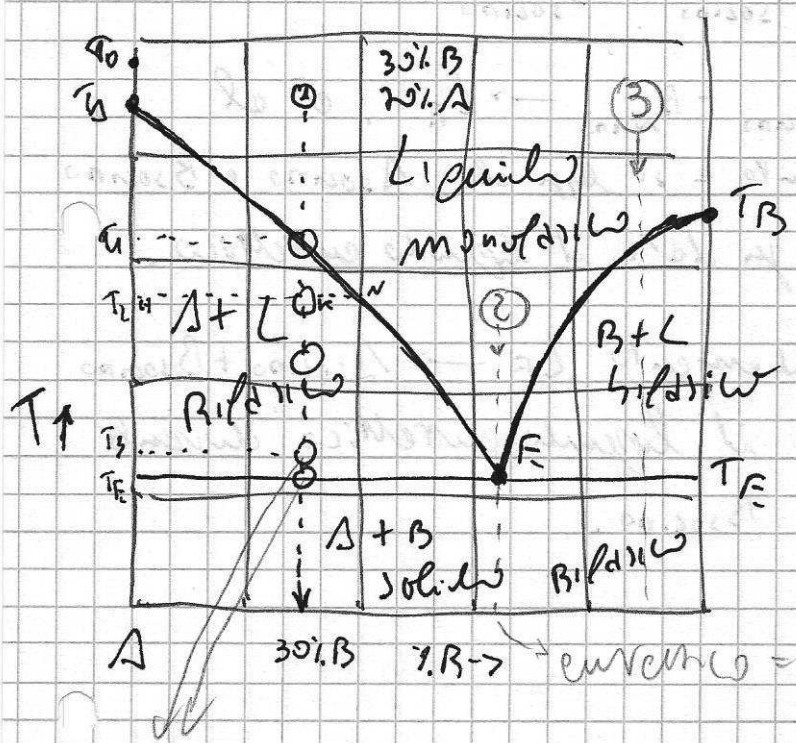
se % B = eutettico => lega eutettica

se % B > 0 eutettico => lega ipereutettica

Regola della leva, ci permette di calcolare l'abbondanza relativa per campi con due fasi

$$\% A = \frac{\text{segmento } KN}{\text{segmento } HN} \cdot 100$$

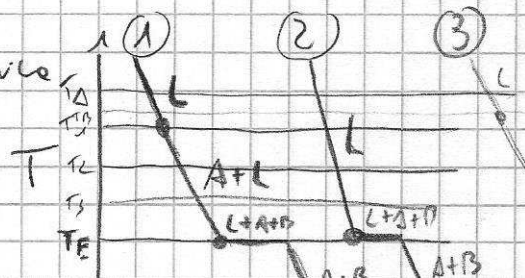
Considerando la solidificazione di una lega ipoeutettica con B = 30%, il diagramma è:



n.b.: la linea T_A-E indica che aumentando B diminuisce la T di fusione di A; la linea T_B-E indica che aumentando A diminuisce la T di fusione di B.

O sono punti di analisi del diagramma

Analisi termica



La trasformazione eutettica può essere schematizzata così:

$$L_E \rightleftarrows A_{solido} + B_{solido}$$

Leggendo $A_{solido} + B_{solido} \rightarrow L_E$, è al riscaldamento e si legge che A_{solido} e B_{solido} reagiscono per dare il liquido eutettico.

Al raffreddamento $L_E \rightarrow A_{solido} + B_{solido}$ si legge che il liquido eutettico diventa $A_{solido} + B_{solido}$.

Lezione 31 Diagrammi di fase binari II

Regola di Gibbs o delle fasi, correla il numero di fasi, la loro composizione e le variabili fisiche o chimiche che governano un sistema:

$$V = n + f - \varphi$$

φ → numero delle fasi

f → numero fattori fisici (T e P, ad es.), P nel nostro caso è costante => $f = 1$

n → numero dei componenti chimici indipendenti

V → grado di varianza di un sistema

L 31.2

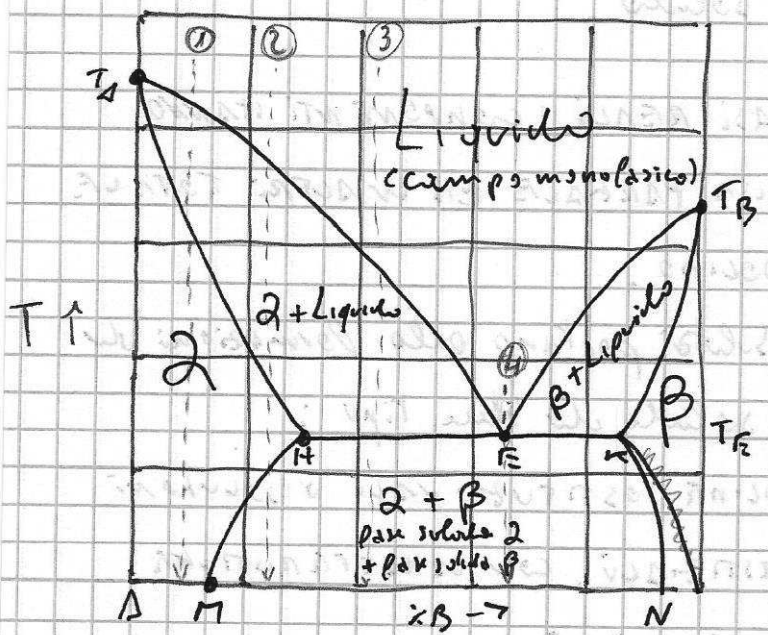
Lezione 32. Diagrammi di stato III

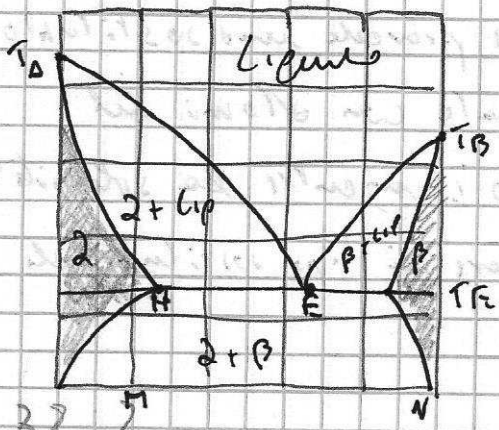
Finora visti sistemi binari eutettici con solubilità nulla allo stato solido, ovvero A e B non avevano nessuna miscibilità reciproca allo stato solido.

In molti casi reali i componenti hanno una solubilità parziale ed in altri totale allo stato solido.
Queste solubilità portano alla formazione di soluzioni solide di due tipi:
soluzioni solide sostituzionali o soluzioni solide interstiziali, con caratteristiche completamente diverse.
La solubilità completa prevede una sostituzione di atomi del solvente con atomi del soluto fino al 100%, mentre la solubilità parziale possono essere di tipo sostituzionale o parziale.

DIAGRAMMA DI FASE DI UN SISTEMA BINARIO

con componenti
- completamente miscibili allo stato liquido,
- parzialmente miscibili allo stato solido
- con trasformazione eutettica





α β

α è il campo di esistenza della soluzione solida α con possibilità di solubilizzazione di B in A che ha un valore di temperatura minima, che sarà quella eutettica.
α è un campo monofasico solido variabile in funzione della temperatura, come

L.32.2

indicato dalla linea MH e HT$_A$.

Da M verso H cresce la temperatura per cui cresce la solubilità fino ad un valore massimo in corrispondenza della temperatura eutettica.

In H c'è la massima solubilità del componente B in A alla temperatura eutettica T$_E$; al salire della temperatura la solubilità diminuisce.

β è la soluzione solida di A in B, il cui campo di esistenza ha per confini la linea NK e KT$_B$.

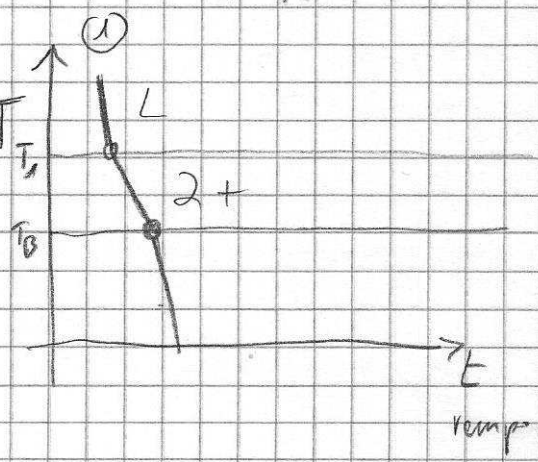
In K abbiamo la massima solubilità di A in B.

α e β sono fasi che variano al variare della temperatura.

Non esistono in un sistema di questo genere i due componenti A e B puri, ma esistono le loro soluzioni solide.

ANALISI TERMICA

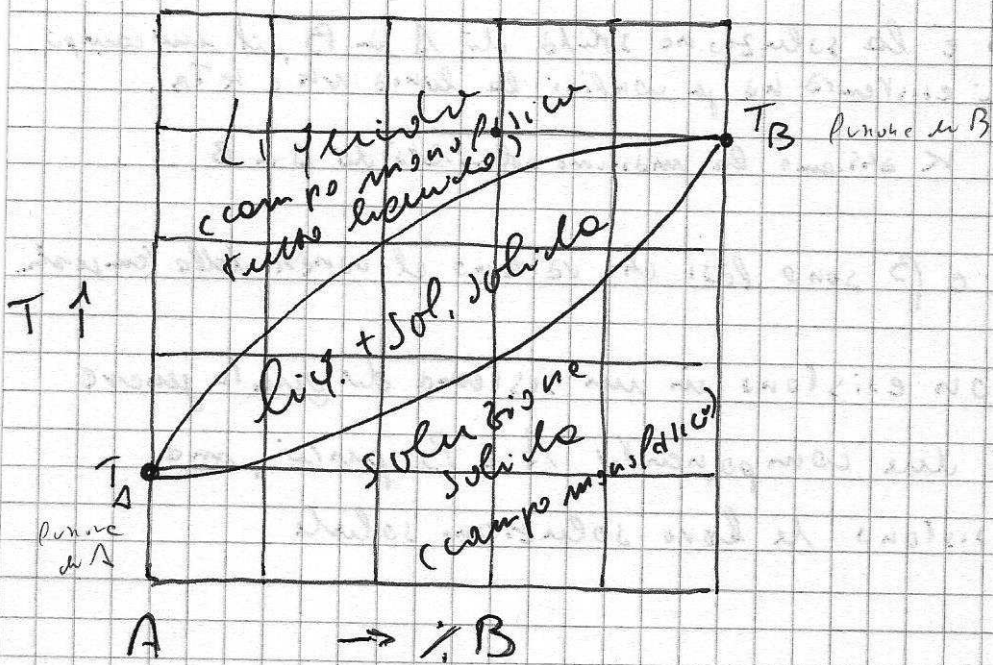
al raff



L. 32.3

DIAGRAMMA DI FASE DI UN SISTEMA A DUE COMPONENTI

- completamente miscibile allo stato liquido
- completamente miscibile allo stato solido



Lezione 33 MATERIALI CERAMICI I

I materiali ceramici sono sostanze inorganiche non metalliche (ossidi o miscele di ossidi, carburi, nitruri, borurri, ...) che a seguito, in genere, di formatura a freddo e cottura ad alta temperatura (in genere non di fusione) consentono di realizzare prodotti con notevoli e speciali caratteristiche.

Le caratteristiche sono:

- porosità (deriva dalla tecnica di fabbricazione: il pezzo è modellato e poi cotto; l'acqua di impasto viene eliminata; da notare che i materiali metallici e i polimeri sono compatti!)
- solidi cristallini - amorfi, ovvero possono avere strutture completamente cristalline, oppure completamente amorfe non

L.33.1 cristalline, come i vetri, con una

disposizione nello spazio geometricamente non ordinata.

- legame ionico / covalente (all'Al_2O_3 è 63% ionico e 37% covalente) (ionico o in parte %)
- elevata temperatura di fusione
- elevato modulo elastico
- basso carico di rottura
- elevata durezza (data dal tipo di legame)
- notevole fragilità
- ottime caratteristiche isolanti (per porosità e per legame in cui non ci sono e^- liberi)
- elevata stabilità chimica (subiscono un degrado molto limitato perché già sono allo stato ossidato.

La porosità del materiale lo rende permeabile all'acqua e ai gas; maggiore è la porosità e minore è la resistenza all'abrasione.

Le caratteristiche di alta temperatura di fusione è sfruttata nei refrattari

I materiali ceramici si distinguono in

- Tradizionali (produzione maggiore, dalle argille).
- Avanzati (ossidi puri o con carburi e n

Le famiglie più importanti dei ceramici tradizionali sono:

- terrecotte } uso domestico
- terraglie }
- refrattari
- abrasivi (silice e allumina)
- cementi (atipici come realizzazione e messa in opera)
- ceramiche tecniche
- vetri

L'ARGILLA (SILICATO NATURALE) è la componente dei ceramici tradizionali.

È un minerale silico alluminato idrato presente in natura in grande abbondanza.

La composizione parte dalla SiO_4, di cui il silicio è componente che ha coordinazione tetraedrica, con numero di ossidazione 4+: si può legare con 4 atomi di ossigeno.

Il gruppo più semplice che la silice realizza con l'ossigeno è:

$[SiO_4]^{4-}$

Sostituzioni

Si^{4+} con Al^{3+}

Al^{3+} - Mg^{2+}

Al^{3+} - Fe^{3+}

Al^{3+} - Cr^{3+}

SILICATI

LEZIONE 33 MATERIALI CERAMICI

- MATERIALE NON METALLICO OTTENUTO DA SOSTANZE INORGANICHE

- OTTENUTO DA FORMATURA A FREDDO TRAMITE PRESSE O ALTRO E COTTURA AD ALTA TEMPERATURA

- CARATTERISTICHE DEI MATERIALI CERAMICI

ELASTICITÀ
DUREZZA
FRAGILITÀ
POROSITÀ
STABILITÀ CHIMICA
ALTA TEMPERATURA DI FUSIONE
TIPO DI LEGAME IONICO/COVALENTE (ANCHE IN %)
ISOLANTE

A differenza dei materiali metallici e polimerici che non sono porosi, ma compatti;
nei metalli il legame è metallico; nei polimeri covalente

- CLASSIFICAZIONE → CERAMICI TRADIZIONALI
→ CERAMICI AVANZATI

I CERAMICI TRADIZIONALI SONO I PIÙ PRODOTTI E DERIVANO DALLE ARGILLE.
I CERAMICI AVANZATI SONO REALIZZATI CON OSSIDI PURI, OPPURE CON CARBURI, NITRURI, BORURI CON TECNICHE DIVERSE DA QUELLE DEI TRADIZIONALI.

CERAMICI TRADIZIONALI → A PASTA POROSA → PASTA CALCARE
→ A PASTA NON POROSA → SILICE
NON SMALTATE / SMALTATE

LA PASTA COLORATA È DOVUTA A OSSIDI DI FERRO.

RICAPITOLANDO

- TRADIZIONALI
  - PASTA POROSA
    - PASTA COLORATA
      - SMALTATA { Faenze, maioliche
      - NON SMALTATA { Terrecotte, REFRATTARI, Asbesto
    - PASTA BIANCA
      - SMALTATA Terraglia, Terrone
      - NON SMALTATA Terrache forte
  - PASTA NON POROSA
    - PASTA COLORATA
      - SMALTATA Porcellane
      - NON SMALTATA Vitreous
    - PASTA BIANCA
      - SMALTATA Gres
      - NON SMALTATA Gres

- IMPIEGO
  - EDILE CEMENTI, Laterizi, Piastrelle, Sanitari, Isolanti, VETRI
  - DOMESTICO Stoviglie, Terrecotte
  - INDUSTRIALE REFRATTARI, Ceramiche tecniche e strutturali

LA MAGGIOR PARTE DEI CERAMICI È DEL TIPO TRADIZIONALE, DI CUI L'ARGILLA È LA COMPONENTE. L'ARGILLA È UN MINERALE SILICO ALLUMINATO IDRATO PRESENTE IN NATURA IN GRANDE ABBONDANZA.

LA COMPOSIZIONE PARTE DALLA SiO_4 DI CUI IL SILICIO È COMPONENTE. ESSO HA COORDINAZIONE TETRAEDRICA CON NUMERO DI OSSIDAZIONE 4^+, OVVERO SI PUÒ LEGARE CON 4 ATOMI DI OSSIGENO CON UNA COORDINAZIONE TETRAEDRICA.

CI POSSONO ESSERE SOSTITUZIONI:

Si^{4+} con Al^{3+}, Al^{3+} con Mg^{2+} o Fe^{3+} o Cr^{3+}

33.2 LA SITUAZIONE È DI UN TETRAEDRO INDIPENDENTE.

LEZIONE 34 MATERIALI CERAMICI II

CLASSIFICAZIONE DEI SILICATI

- A TETRAEDRI INDIPENDENTI (NESOSILICATI) $[SiO_4]^{4-}$
- A GRUPPI DI TETRAEDRI (SOROSILICATI)
- A CATENE DI TETRAEDRI (INOSILICATI)
- A STRATI DI TETRAEDRI (FILLOSILICATI) ARGILLE, in cui la caolinite è costituente
- AD AGGREGAZIONE SPAZIALE SILICE
  ↳ cristobalite SiO_2

L'ARGILLA È UN FILLOSILICATO E ASSIEME AL SILICATO C'È UN ALLUMINATO.
ESSA È DEFINIBILE COME UN MINERALE CHE CONTIENE CAOLINITE $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ CHE È UN SILICO ALLUMINATO IDRATO APPARTENENTE ALLA CLASSE DEI FILLOSILICATI.

CI SONO **ARGILLE DI ORIGINE PRIMARIA**, PRODOTTE DALL'ALTERAZIONE DI MINERALI SODICI O POTASSICI (FELDSPATI) RIMASTI IN SITO E CONTENENTI MODESTE IMPURITÀ, POCA ACQUA E PARTI DELLA ROCCIA MADRE INALTERATA.

CI SONO **ARGILLE DI ORIGINE SECONDARIA** in cui i RELATIVI DEPOSITI, CON MAGGIORI IMPURITÀ, SI SONO FORMATI LONTANO DAL LUOGO DI ALTERAZIONE DELLA ROCCIA MADRE PER TRASPORTO NATURALE

MINERALI A BASE SILICE

- SILICE (quarzo, tridymite, cristobalite) → refrattari silicei
- SILICO ALLUMINATI (caolinite, ...)
- SILICO ALLUMINATI - ALCALINI (feldspato potassico e sodico, mica, lenciti...)
- SILICATI DI MAGNESIO (steatite, talco, enstatite)

PROCESSI DI FABBRICAZIONE DEI CERAMICI TRADIZIONALI

macinazione → Preparazione impasto → Formatura →

essiccamento → prima cottura (biscotto)

- ↓ cottura ⇓ non smaltata
- ↓ smaltatura ↓ cottura ⇓ smaltata in monocottura
- ↓ smaltatura ↓ seconda cottura ⇓ smaltata in bicottura (piastrelle)

LEZIONE 35: MATERIALI CERAMICI III

LA COTTURA È IL TRATTAMENTO PIÙ IMPORTANTE, È UN PROCESSO DI AGGREGAZIONE CONNESSO A TRASFORMAZIONI CHIMICHE E FISICHE, REALIZZATO A TEMPERATURA INFERIORE A QUELLA DI FUSIONE DEL COMPONENTE PRINCIPALE.
ALLO STATO LIQUIDO VERRANNO PORTATI COMPONENTI SECONDARI, DETTI I FONDENTI CHE SARANNO COINVOLTI NEL COMPATTAMENTO.
LA PASTA LIQUIDA CHE SI FORMA È SPESSO DI TIPO VETROSO.

COTTURA PROLUNGATA o ΔT > della ott. insic
=> RIDUZIONE DI POROSITÀ

NEL CORSO DELLA COTTURA AVVIENE IL RITIRO PERCENTUALE

MATERIE PRIME PER PASTE CERAMICHE DEVONO ESSERE
- PLASTIFICANTI (le argille)
- SMAGRANTI (sostanze più o meno inerti)
- FONDENTI (carbonati, feldspati, ossidi di ferro)

MATERIALI REFRATTARI

MATERIALI DI USO INDUSTRIALE DI RIVESTIMENTO DI FORNI ATTREZZATURE ALTE REFRATTARIE
I FORNI SONO IN GENERE COSTITUITI DA UNA CARCASSA METALLICA RIVESTITA INTERNAMENTE DA UN REFRATTARIO CHE LA PROTEGGE DALLA TEMPERATURA ALTA (ANCHE > 1500 °C).
ESSO DEVE AVERE UNA FUNZIONE COIBENTANTE.
DEVE RESISTERE STABILE ALLE TEMPERATURE ED ALLE REAZIONI FRA REFRATTARIO E METALLO E FRA REFRATTARIO E SCORIE.

I REFRATTARI SONO SOSTANZE NON METALLICHE CON TEMPERATURA DI FUSIONE NON AL DISOTTO DI 1500 °C.
SONO MATERIALI DA COSTRUZIONE IN GENERE A PASTA COLORATA E POROSA, NON RIVESTITI, ATTI A SOPPORTARE SOLLECITAZIONI TERMICHE, MECCANICHE E CHIMICHE IN AMBIENTI DOVE SI SVOLGONO PROCESSI CHIMICO-FISICI AD ELEVATA TEMPERATURA.

MASSIMO IMPIEGO IN SIDERURGIA, NELLA INDUSTRIA VETRARIA, CERAMICA, CEMENTIERA, NON FERROSA...

L. 35.2

CLASSIFICAZIONE DEI REFRATTARI

- MATERIE PRIME REFRATTARIE
- PRODOTTI REFRATTARI FORMATI
- NON FORMATI
- POROSI FORMATI

CLASSIFICAZIONE SECONDO LA COSTITUZIONE CHIMICO - MINERALOGICA

REFRATTARI	NATURA CHIMICA	OSSIDO PRESENTE IN % MAGGIORE RAPPRESENTATIVO DEL REFRATTARIO	% in massa
SILICEI	ACIDI	SiO_2	> 94
SILICIOSI	ACIDI	SILICE SiO_2	75-90
SILICO-ALLUMINOSI		Al_2O_3	20-44
ALLUMINOSI		ALLUMINA Al_2O_3	> 50
MULLITICI		Al_2O_3	> 60
MAGNESIACI	BASICI	MgO	> 82
FORSTERITICI	BASICI	MAGNESIA MgO	40-55
		SiO_2	30-45
CROMO MAGNESIACI	BASICI	MgO	30-75
MAGNESIO-CROMITICI		Cr_2O_3	10-45
DOLOMITICI	BASICI	MgO	40 cad
		CaO	40-55
CROMITICI	NEUTRI	Cr_2O_3	35-50
DI CARBONE	NEUTRI	C	> 90
GRAFITICI	NEUTRI	C	VARIABILE
DI CARBURO DI SILICIO		SiC	> 50
ZIRCONICI		ZrO_2	> 55

L. 35.3

- IL REFRATTARIO ACIDO NON RESISTE ALLA SCORIA BASICA, MA CHE VIENE AGGREDITO (LA SCORIA BASICA È TIPICA IN SIDERURGIA).
- IL REFRATTARIO BASICO NON VIENE AGGREDITO DA SCORIE ACIDE
- IL REFRATTARIO NEUTRO NON VIENE AGGREDITO.

LA REAZIONE DI AGGRESSIONE DEL REFRATTARIO NE PROVOCA IL CONSUMO CON FORMAZIONE DI LIQUIDO A UNA TEMPERATURA INFERIORE A QUELLA DI ESERCIZIO DEL REFRATTARIO

CARATTERISTICHE

- FISICHE (PESO SPECIFICO, P. VOLUMETRICO, POROSITÀ APPARENTE, POROSITÀ TOTALE, ASSORBIMENTO ACQUA e altro)
- MECCANICHE A FREDDO (RESISTENZA a COMPRESSIONE, MODULO DI ROTTURA, ABRASIONE a FREDDO)
- MECCANICHE A CALDO (REFRATTARIETÀ, RESISTENZA alla TERMOPRESSIONE, MODULO DI ROTTURA a CALDO e altro)
- TERMICHE (CONDUTTIVITÀ, VARIAZIONE LINEARE PERMANENTE, VAR. VOLUMETRICA PERM., VAR. LIN. PERM.)
- CHIMICHE (COMPOSIZIONE)