

FONDAMENTI DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

PATRIZIA CINELLI

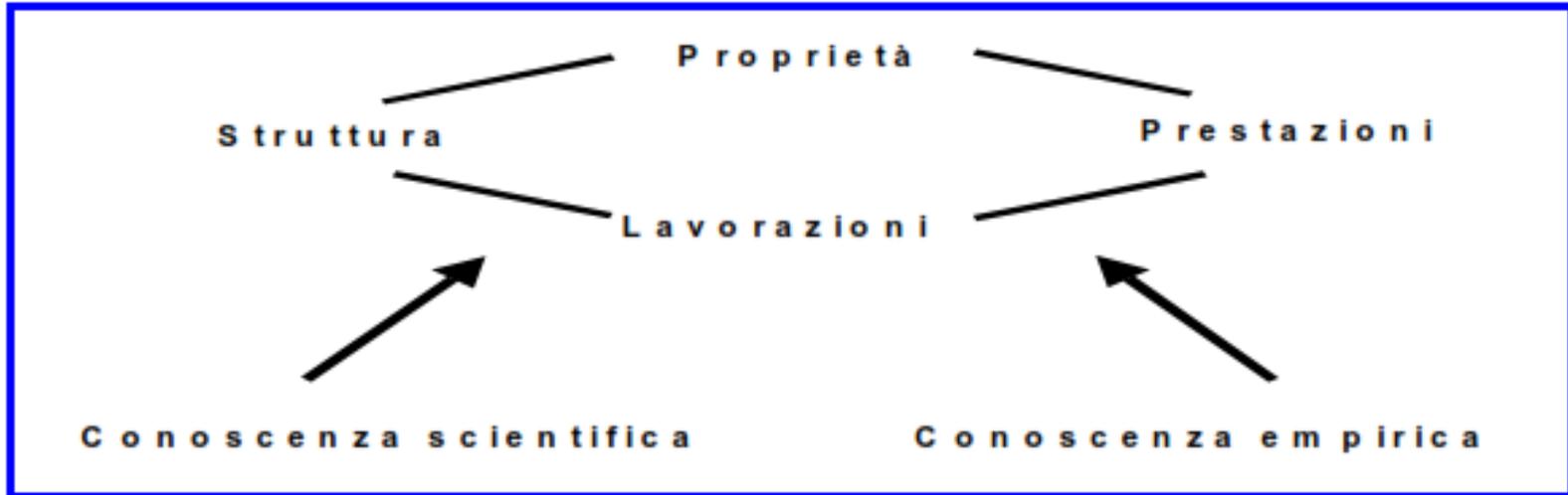
LEZIONE I

TESTI CONSIGLIATI

SCIENZA E TECMOLOGIA DEI MATERIALI W.F. SMITH, J. HASHEMI (Mc Graw Hill)

SCIENZA E INGEGNERIA DEI MATERIALI W.D.CALLISTER (EDISES)

MATERIALI



“L’ingegnere adatta i materiali ai bisogni della società”

Materiale: materia adatta ad un certo impiego

Perchè Conoscere le Proprietà dei Materiali

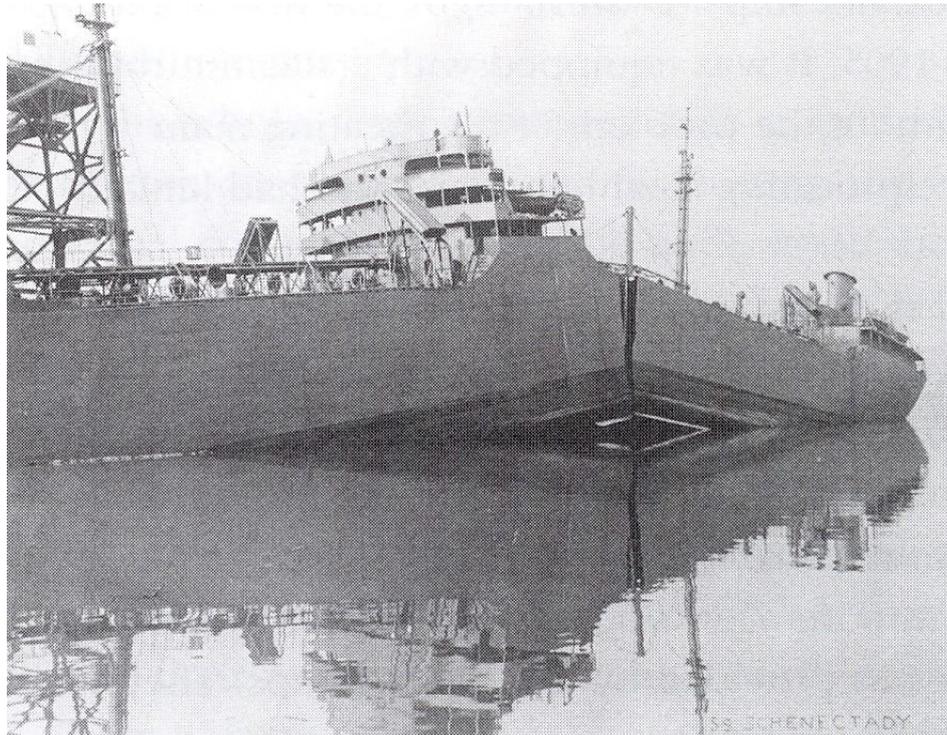
Amoco Chicago, IL, USA

When completed, it was the world's tallest marble-clad building, being sheathed entirely with 43,000 slabs of Italian Carrara Marble. The marble used was thinner than previously attempted in cladding a building; this quickly proved to be a mistake. In 1974, just a year after completion, one of the marble slabs detached from the façade and penetrated the roof of the nearby Prudential Centre. Further inspection found numerous cracks and bowing in the marble cladding of the building. To alleviate the problem, stainless steel straps were added to hold the marble in place. Later, from 1990 to 1992, the entire building was refaced with Mount Airy white granite at an estimated cost of over \$80 million. (Amoco was reluctant to divulge the actual amount, but it was well over half the original price of the building, without adjustment for inflation.)



“L’ingegnere deve conoscere i principi che sono alla base di tutti i materiali”

- Struttura interna (atomi, molecole, cristalli e microstrutture)
- Lavorazioni (processi atti a conferire una forma e trattamenti termici)
- Comportamento in servizio (variazioni del materiale nel tempo degradazione e durabilità)



Struttura Interna

Una possibile classificazione dei materiali è la seguente:

➤ ***METALLI***

Facilmente modellabili, corrodibili, alta conduttività termica ed elettrica.

➤ ***CERAMICI***

Materiali inorganici non metallici, duri e fragili, non ossidabili, isolanti.

➤ ***POLIMERI***

Materiali organici macromolecolari, facilmente modellabili, con scarsa resistenza meccanica, termica e chimica.



I metalli sono un numero consistente di elementi con alcune caratteristiche comuni:

elevata lucentezza;

elevata capacità di condurre l'elettricità e il calore;

elevata duttilità e malleabilità;

stato solido a temperatura ambiente.

Alcuni vengono usati quotidianamente come materiali strutturali o per piccoli oggetti come gioielli e monete; altri sono usati solitamente sotto forma di composti chimici; molti sono rari e hanno limitate applicazioni.

La metallurgia è l'insieme delle tecniche e dei procedimenti per l'estrazione dei metalli dai loro minerali.

In natura i metalli non si trovano allo stato puro, ma insieme ad altre sostanze sotto forma di rocce dalle quali devono essere separati. Sono, infatti, sotto forma di ossidi, di carbonati, di solfuri, di solfati. Quando il materiale roccioso è stato portato fuori dalla miniera sarà avviato all'**industria metallurgica che provvederà alla separazione del metallo ferroso dalla roccia.**

L'industria metallurgica tiene avviati i forni per scaldarla. Quando la temperatura raggiunge il punto di fusione del metallo, questo fonderà diventando liquido e raccogliendolo in un apposito contenitore che gli darà la forma di un lingotto ed infine sarà raffreddato.

Questi prodotti semilavorati verranno inviati all'industria metal meccanica per essere rifusi e poi ancora raffreddati per farne motori, posate, travi, carrozzerie, ecc.

Alcuni metalli, quali il ferro, l'alluminio, il rame e le relative leghe, vengono utilizzati in edilizia in larga scala *principalmente come prodotti finiti: l'acciaio per strutture e armature, lattonerie, lastre di rivestimento per coperture e facciate, inferriate e ringhiere, impianti, infissi e accessori; l'alluminio e il rame hanno gli stessi utilizzi escluso*

quelli per strutture e armature. Altri metalli, quali piombo, cromo, cadmio, nichel, sono ugualmente utilizzati in edilizia in larga scala, ma principalmente come componenti in leghe di diverso tipo, nei rivestimenti anticorrosione, nelle pigmentazioni, nel settore ceramico e dei vernicianti.



METALLI

L'uomo ha conosciuto il metallo intorno al 4000 a.C. Inizialmente rimase affascinato dall'oro, che però è troppo molle per farne degli utensili. Poi arrivò il rame che, grazie all'aggiunta di stagno, forma il più duro bronzo. Solo nel 1200 a.C. arriverà il ferro e si scoprirà che una seconda fusione rende il materiale ben più malleabile; con le varie fusioni si potranno apprezzare i vantaggi della forgiatura e, incidentalmente, si inaugurerà il recupero dei metalli. A parte l'oro e il platino, tutti i metalli sono estratti da trattamenti adeguati ai quali sono stati sottoposti gli **ossidi**, forme nelle quali si trova il metallo in natura. I metalli si classificano in:

metalli comuni ossidabili (ferro, rame, zinco, nichel)

metalli comuni difficilmente ossidabili (alluminio e mercurio)

metalli preziosi non ossidabili (argento, oro e platino).

Osservando gli oggetti che ci circondano, si può notare che quasi tutti contengono elementi in metallo o in lega.

MATERIALI CERAMICI

Classificazione e caratteristiche generali

Definizione: ceramici = tutti i materiali costituiti da composti inorganici caratterizzati da frattura fragile.

L'uomo inventò i **materiali ceramici** circa diecimila anni fa; da allora fino a questo secolo, gli sviluppi sono stati scarsi e il termine materiali ceramici ha indicato prevalentemente i materiali ottenuti per cottura di impasti di minerali argillosi (**sinterizzazione**).

Più recentemente il significato si è esteso fino a comprendere buona parte dei materiali inorganici non metallici duri, caratterizzati da frattura fragile, e ottenuti con processi anche diversi dalla sinterizzazione, quindi anche i materiali vetrosi, il cemento, i composti ionici (NaCl), il quarzo, i silicati, ecc..

Per lungo tempo il tallone d'Achille dei ceramici è stata la loro fragilità, che ne ha fortemente limitato l'impiego come materiali strutturali. Oggi, con tecniche avanzate di preparazione, si è in grado in alcuni casi di ottenere ceramici con ottima resistenza alla frattura, quindi di estenderne le applicazioni. Poiché in genere si tratta di processi complessi e costosi, gli impieghi nella motoristica sono ancora limitati, seppure promettenti.

MATERIALI CERAMICI

ceramici tradizionali

Costituiti da:

argilla, silice, feldspati.

Mattoni, tegole, porcellana

vetri

refrattari

leganti

ceramici avanzati

Formati da composti puri (o quasi).

Esempi:

ossido di alluminio (Al_2O_3) \Rightarrow la base di supporto per microcircuiti integrati in un modulo a conduzione termica

carburo di silicio (SiC) \Rightarrow utilizzato nelle zone a elevata temperatura nei motori a turbina degli aerei,

nitruro di silicio (Si_3N_4).

MATERIALI CERAMICI

Principali materiali ceramici	
Strutturali convenzionali Cementi	Terrecotte, mattoni, vasellame, porcellane, piastrelle Cementi ceramici prodotti a freddo per reazioni chimiche
Strutturali avanzati	Alta resistenza meccanica alle alte temperature, e a shock termici (bassa dilatazione termica)
Abrasivi per utensili	Carburi di tungsteno, boruri, nitruri, SiAlON per utensili da taglio, CERMET (con polveri metalliche)
Per ottica	Fibre ottiche, materiale attivo per laser a stato solido
Per uso sanitario	Protesi biocompatibili
Nucleare	U ₂ O, che resiste all'irraggiamento (U metallico inadatto); incamiciamento delle barre di uranio con ceramiche allo Zirconio
Elettroceramici	Isolanti (porcellana), piezoelettrici, ferroelettrici, superionici, superconduttori
Magnetoceramici	Ferriti dolci e dure (magneti, memorie, registratori, ...)

MATERIALI CERAMICI

Caratteristiche generali:

- Carattere refrattario (temperature di fusione molto alte)
- Elevata durezza
- Alta resistività elettrica
- Bassissima conducibilità termica e dilatazioni contenute
- Buona resistenza chimica
- Bassi costi di materie prime e fabbricazione (soltanto per i ceramici tradizionali)
- Possibilità di manipolare l'aspetto attraverso trattamenti superficiali
- Fragilità
- Elevato modulo elastico
- Densità medio-bassa

MATERIALI CERAMICI

Tipo di legame

I materiali ceramici sono costituiti da elementi metallici (spesso) e non metallici. I legami possono essere **covalenti**, ionici o misti (parzialmente ionici e parzialmente covalenti).

Nella tabella sottostante riportiamo il tipo di legame prevalente in alcuni materiali ceramici.

C (diamante)	covalente
SiC (carburo di silicio)	covalente
Si ₃ N ₄ (nitruro di silicio)	covalente
Al ₂ O ₃ (allumina)	covalente-ionico
SiO ₂ (quarzo)	covalente-ionico
vetro comune	covalente-ionico
mica	ionico
MgO	ionico
NaCl	ionico

POLIMERI

Polimero: dal greco πολυ e μέρος
che ha molte parti

Macromolecola:

una molecola dall'elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di gruppi molecolari uguali (detti monomeri μονο + μέρος) o diversi (copolimero) uniti "a catena" mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame

Molte molecole di A

A-A-A-A-A- **ossia (A) n**

Un polimero con una struttura alternata può derivare anche da monomeri diversi: questo tipo di polimero prende il nome di **copolimero**.

Molte molecole di A + molte molecole di B

-A-B-A-B-A-B- **ossia (A-B) n**

Ambra, cellulosa, proteine etc....

MOLECOLE CON UNITA' STRUTTURALI RIPETUTE

OLIGOMERI

composti contenenti unità ripetenti con pesi molecolari minori di 1500 non esibiscono proprietà polimeriche
lunghezze delle catene inferiori a 50 Å, sono solubili, possono essere distillati e formare masse cristalline o amorfe

POLIMERI

bassi polimeri: intervallo di peso molecolare 1500-5000, formati da 20-100 unità, lunghezza catena 50-500 Å; non distillabili e, se lineari, fondono senza notevole aumento di volume; danno soluzioni poco viscosi e le loro proprietà colloidali non sono significative

mesopolimeri: intervallo di pesi molecolari 5000-10000, formati da 100-200 unità, lunghezza catena 500-2500 Å; non distillabili e, se lineari, mostrano aumento di volume

alti polimeri: pesi molecolari superiori a 10000 quasi sempre con più di 100 unità nella catena, lunghezze superiori a 2500 Å; non sono distillabili; se lineari liquefano con elevato aumento di volume, le loro soluzioni diluite sono molto viscosi e generalmente formano films e fibre resistenti

Storia dei materiali polimerici

Il linoleum fu infine inventato intorno al 1860 e fu brevettato il 25 aprile 1863 dallo scozzese **Frederick Walton**.

Nel 1860, Walton ebbe infatti l'idea di sostituire il caucciù con l'olio di lino, che egli trasformava tramite un processo di ossidazione di sua invenzione in una massa gommosa e flessibile. Nel **1863** l'inventore poté così depositare il primo brevetto di rivestimento del suolo a base di olio di lino ossidato sotto il nome di « Kamptulicon », al quale sostituì in seguito il più conosciuto « **Linoleum** ».

Vent'anni dopo la sua invenzione, l'Inghilterra contava già venti fabbriche di linoleum. Questo vivo successo incitò altri paesi ad insediare presso di sé questa nuova industria. In Germania, Stati Uniti, Russia, Belgio, Italia, Paesi Bassi, Svezia, Norvegia, Francia, Svizzera, poi in Jugoslavia e Spagna apparirono gradualmente sempre più fabbriche, la cui attività crebbe man mano che il linoleum trovava svariate applicazioni nell'edilizia.



Storia dei materiali polimerici

1912 I. OSTROMISLENSKI (Russia) Sintesi del **POLIVINILCLORURO (PVC)**. Sarà disponibile sul mercato a partire dal 1927

Dal cloruro di vinile, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

Il PVC può essere sottoposto ad estrusione o trasformato in granuli e quindi lavorato a compressione o a iniezione.

In commercio esistono due tipi di PVC: rigido e plastificato.

Il PVC rigido in edilizia serve per realizzare pavimentazioni (piastrelle rigide), zoccolature, corrimani, tapparelle, gronde, tubi per fognature, lastre ondulate, infissi resistenti agli agenti atmosferici, leggeri, indeformabili ed infrangibili.

Il PVC plastificato, con aggiunta di plastificanti (tipo esteri dell'acido ftalico, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, dell'acido adipico, $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, dell'acido fosforico, H_3PO_4), da sostanza molto dura si trasforma in prodotto flessibile come la gomma (vinilpelle) e si impiega per rivestimenti di divani, sedili, pareti, pavimentazioni e tendaggi.

In termini applicativi, il PVC è la materia plastica più versatile conosciuta. È il "vinile" per antonomasia usato per la produzione dei dischi.



Storia dei materiali polimerici

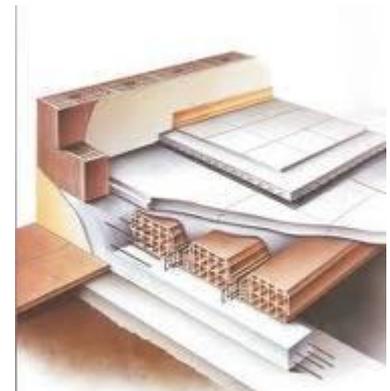
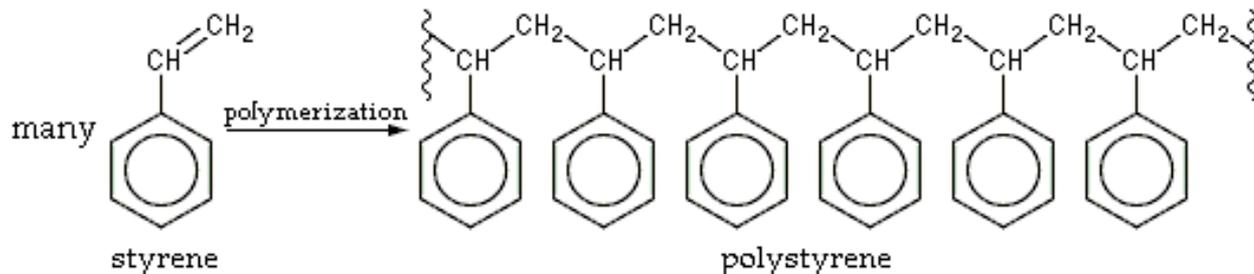
1930 I.G. FARBEN (Germania), **DOW Chemical Corp.** (USA) Sintesi del **POLISTIRENE (PS)**.

Il polistirene, detto anche polistirolo, è un materiale plastico che, nella sua forma espansa (EPS), si presenta bianco, leggero, a palline più o meno grosse a seconda della densità di fabbricazione. Esso trova applicazione in diversi campi, tra cui risaltano quello dell'edilizia e quello degli imballaggi.

Il polistirolo non si presenta soltanto nella sua forma espansa: esiste anche "estruso" (XPS) o "cristallizzato".

Nel polistirolo estruso le palline sembrano fuse l'una nell'altra, e gli spazi tra pallina e pallina sono inferiori a quelli del polistirolo espanso.

Il polistirolo cristallizzato è quello che viene utilizzato per produrre le custodie dei CD o le penne BIC: rigido e semitrasparente.



Storia dei materiali polimerici

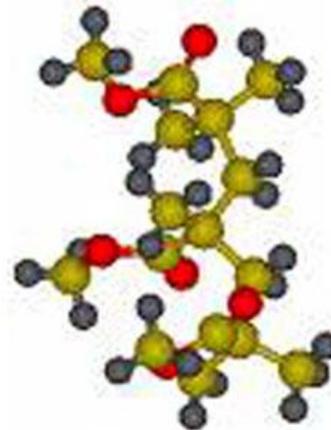
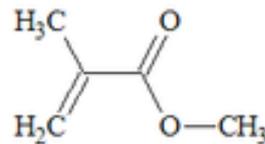
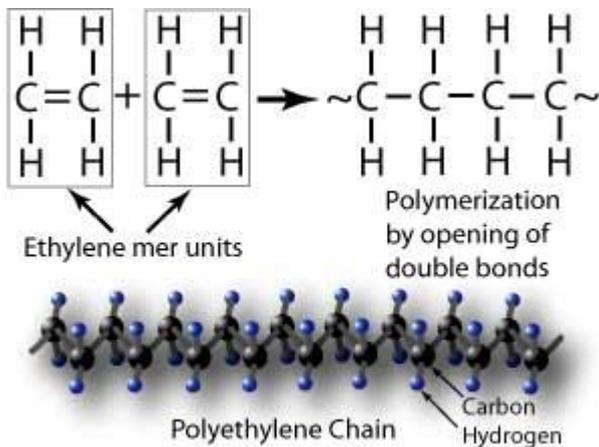
1935- 3 9 ICI (UK)

Sintesi del **POLIETILENE (PE)**.

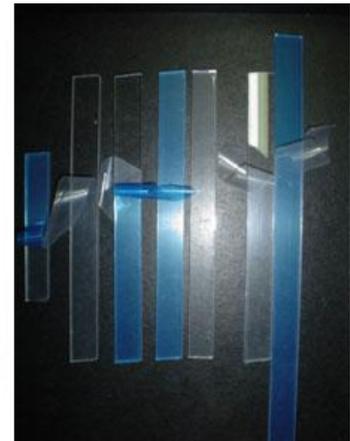
Sintesi del **POLIMETIL METACRILATO (PMMA)** poi commercializzato sotto il nome di Perspex.

Poliethylene PE è la plastica più famosa nel mondo. E' il polimero con cui si fanno i sacchetti dei supermercati, le bottigliette per lo shampoo, i giocattoli per bambini ed anche i giubbotti antiproiettile. Questo materiale così versatile, ha una struttura molto semplice, la più semplice di tutti i polimeri commerciali. La molecola di polietilene non è altro che una lunga catena di atomi di carbonio, con due atomi di idrogeno attaccati a ciascun atomo di carbonio

PMMA, è un chiaro esempio di termoplastico usato come soluzione antiurto al posto del vetro. La protezione della pista di ghiaccio che salvaguarda il dischetto da hockey dal volare in faccia ai fans è fatta in PMMA. L'industria chimica Rohm and Haas costruisce le finestre esterne di questo materiale e lo chiama Plexiglass. Anche le Imperial Chemical Industries (ICI) lo producono e lo chiamano Lucite. La Lucite è usata per costruire le superfici delle vasche da bagno, i lavelli ed ogni comune tubo in plastica per la vasca da bagno o la doccia,



PMMA

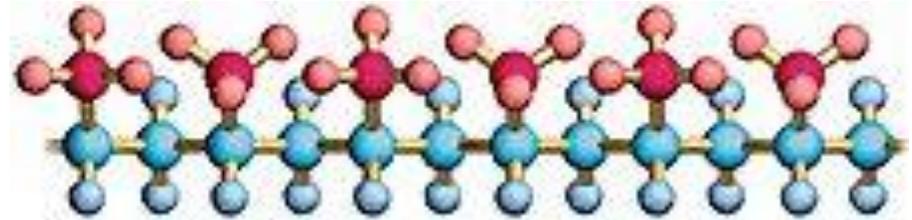


Storia dei materiali polimerici

1941 - 60 Grande sviluppo industriale della produzione di polimeri sintetici.

1954 Giulio NATTA (Italia) Ultima grande scoperta scientifica nel campo dei polimeri: polimerizzazione stereospecifica e sintesi del **POLIPROPILENE isotattico (PP)**.

1957 MONTECATINI (Italia) Produzione industriale nella fabbrica di Ferrara del polipropilene isotattico e sua commercializzazione sotto il nome di MOPLEN.



Demand from European converters fell back 7.2% from 2008 to 45 million tonnes in 2009. The market share of end use applications remained stable with packaging the largest segment representing 40.1% of overall demand. This is followed by Building and Construction (20.4%), Automotive (7%) and Electrical and Electronic equipment (5.6%). Others include different small segments like sport, leisure, agriculture, machinery engineering etc.

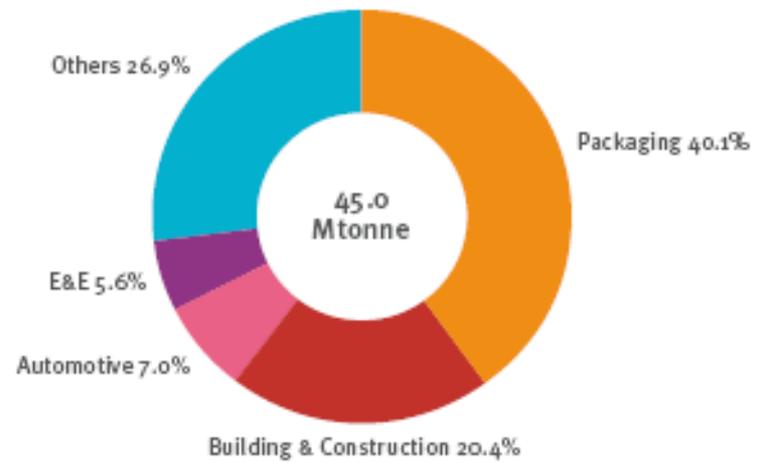


Figure 4. Europe Plastics Demand by Segments 2009
Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)



Nome	Formula	Monomero	Proprietà	Uso
Poietilene bassa densità (LDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	Etilene $CH_2=CH_2$	Solido morbido.	Pellicole, sacchetti
Polietilene alta densità (HDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	Etilene $CH_2=CH_2$	Solido rigido, traslucido	Bottiglie, giocattoli, isolanti elettrici
Polipropilene (PP)	$-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$	Propilene $CH_2=CHCH_3$	Atattico : solido soffice, elastico; Isotattico : solido rigido	Vari oggetti.
Polivinil cloruro (PVC)	$-(CH_2-CHCl)_n-$	Cloruro di vinile $CH_2=CHCl$	Solido rigido resistente	Tubi, pavimenti, dischi.
Polivinilidene cloruro (Saran A)	$-(CH_2-CCl_2)_n-$	Cloruro di vinilidene $CH_2=CCl_2$	Solido denso altofondente	Sedie in plastica
Polistirene (PS)	$-[CH_2-CH(C_6H_5)]_n-$	Stirene $CH_2=CHC_6H_5$	Solido duro, rigido, solubile in solventi organici.	Giocattoli, scatole, packaging (schiuma)
Poliacrilonitrile (PAN, Orlon, Acrilan)	$-(CH_2-CHCN)_n-$	Acrilonitrile $CH_2=CHCN$	Solido duro, rigido, solubile in solventi organici, altofondente.	coperture
Politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon)	$-(CF_2-CF_2)_n-$	Tetrafluoroetilene $CF_2=CF_2$	Solido liscio, resistente	Isolanti, guarnizioni.
Polimetil metacrilato (PMMA, Plexiglas)	$-[CH_2-C(CH_3)CO_2CH_3]_n-$	Metil metacrilato $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$	Solido trasparente rigido	Vetri plastici
Polivinil acetato (PVAc)	$-(CH_2-CHOCOCH_3)_n-$	Vinil acetato $CH_2=CHOCOCH_3$	Solido morbido, adesivo	Vernici, adesivi.
cis-Poliisoprene (gomma naturale)	$-[CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2]_n-$	Isoprene $CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$	Solido morbido, adesivo	
Policloroprene (cis + trans) (Neoprene)	$-[CH_2-CH=CCl-CH_2]_n-$	Cloroprene $CH_2=CH-CCl=CH_2$	Solido duro, gommoso	Gomma sintetica

La storia dei materiali da costruzione

Richiamando la trattatistica: In piena rivoluzione industriale la conoscenza dei materiali è in sostanza quella di Vitruvio.

Per Vitruvio (I secolo a.C.) i materiali da costruzione erano:

Pietra; Terra e Laterizio; Calce; Sabbia; alcuni Pigmenti; Piombo.

Per L.B. Alberti (1400):

Ai materiali sopraelencati si aggiungono Rame e Ferro

Per Rondelet ('800):

Pietre; Pietre Artificiali (terre crude e cotte); Malte di Calce; Gesso; Legname; Ferro.

Alla fine dell'800, nel trattato di Fromenti, appaiono la *Ghisa* e il *Ferro*

Nella riedizione del 1920 il *Calcestruzzo Armato*.

Nei manuali del '900 di Griffini e Ridolfi, ai vecchi elenchi si aggiunsero materiali e tecniche regionali.

La storia dei materiali da costruzione

Si potrebbe pensare che ancora oggi ci si trovi nella stessa situazione. Ma non è così.

Non solo per i molti materiali nuovi creati negli ultimi decenni. L'involucro edilizio, quindi il materiale, non è più quello della tradizione costruttiva, anche se il suo aspetto tende a mantenersi non dissimile da quello di un tempo.

Tutte le innovazioni tecnologiche, infatti, sono rimaste inesprese, non sono divenute linguaggio.

(la rivoluzione industriale ha fatto diventare lampada il lume e automobile la carrozza, ma la casa è rimasta apparentemente quella di un tempo).

La differenza è nel fatto che, oggi, i materiali esprimono prestazioni che possono essere controllate e addirittura progettate.

L'innovazione riguarda prevalentemente il comfort, in misura minore la durata e l'affidabilità.

Caratteristiche di materiali



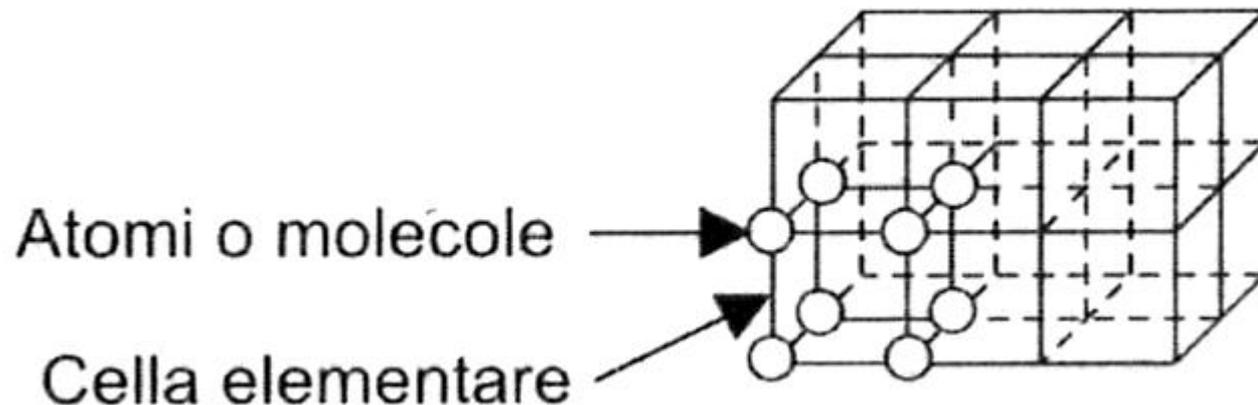
Il concetto di **materiale** è comunemente legato allo stato solido.

Generalmente ad un materiale si richiede che possa mantenere la sua forma anche quando viene sollecitato da forze esterne, pur subendo delle deformazioni, che però implicano un movimento di tutti gli atomi o molecole di cui è costituito.

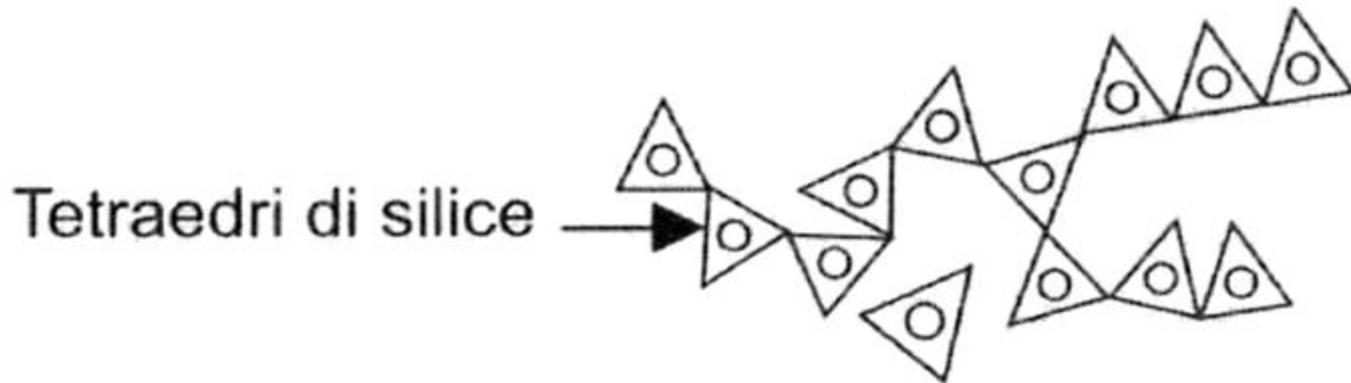
Il passaggio da materia a materiale avviene attraverso l'applicazione di una qualche **tecnologia** che ne guida la trasformazione sia nell'aspetto che nelle caratteristiche fisico – chimiche in vista del suo utilizzo.

I solidi possono essere:

▶ di tipo **cristallino**, cioè caratterizzati da una struttura ordinata a livello atomico o molecolare (ad esempio il reticolo cristallino dei metalli o di molti materiali ceramici)

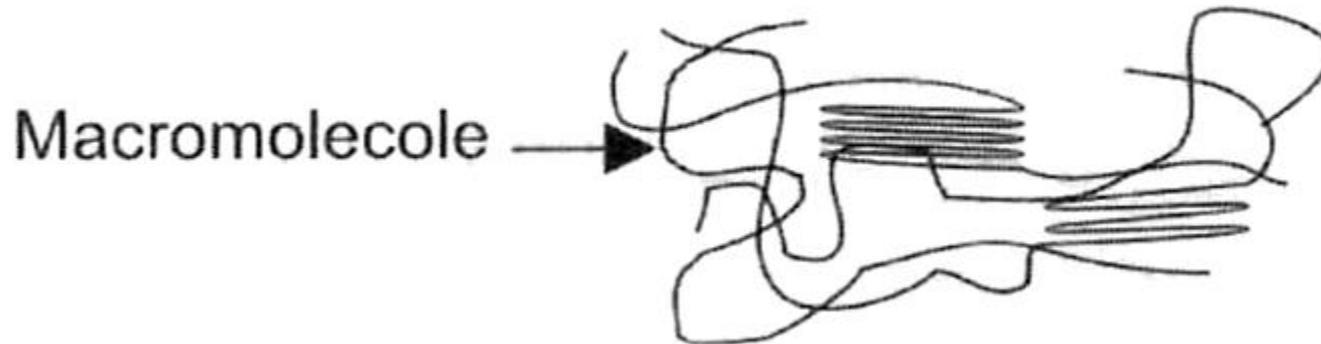


- ▶ di tipo **amorfo**, cioè caratterizzati da una struttura disordinata simile a quella dei liquidi (è il caso, ad esempio, dei vetri nei quali con un raffreddamento rapido si "congela" la struttura amorfa del liquido)



Esistono poi strutture più complesse come:

- ▶ la *semicristallina* normalmente presente in molti materiali polimerici



- ▶ la struttura dei *gel* costituiti da una dispersione in un liquido di particelle molto fini (in generale di dimensioni inferiori al micrometro) legate in una struttura che intrappola il liquido stesso.

Nei gel la contemporanea presenza di una fase liquida e di una fase solida, fa sì che, a seconda del numero e del tipo dei legami tra le particelle, si può avere un comportamento prossimo a quello di un liquido o a quello di un solido (es. la pasta di cemento idratata).

Per comprendere le proprietà di un materiale è necessario conoscere la sua struttura.

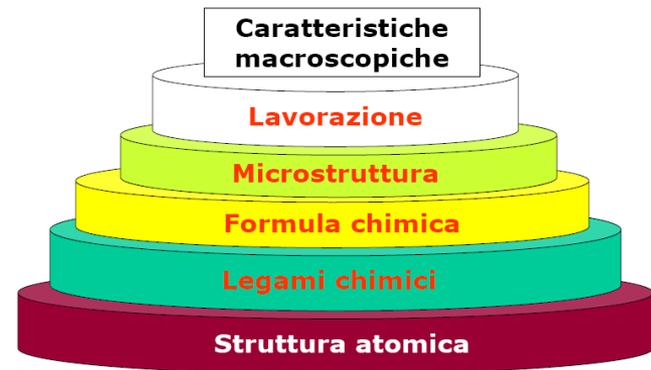
Lo studio della struttura dei materiali viene effettuato con diversi livelli di dettaglio, in genere identificati con l'ordine di grandezza degli elementi considerati.

Macroscopico

Microscopico

Atomico o Molecolare

Caratteristiche di materiali



Ognuno di questi livelli fornisce delle informazioni utili a comprendere o prevedere il comportamento del materiale stesso.

La macrostruttura è la struttura del materiale come si presenta a livello macroscopico cioè a una osservazione a occhio nudo.

A questo livello il materiale è valutato nel suo insieme: viene in genere considerato come *continuo e omogeneo* e si considerano proprietà medie valide in tutto il suo volume.

Se esse sono le medesime in tutte le direzioni, allora il materiale è isotropo; viceversa, se le proprietà dipendono dalla direzione lungo cui vengono valutate, il materiale è anisotropo.

La caratterizzazione di un materiale dal punto di vista **tecnologico**, tramite le prove sperimentali, viene normalmente eseguita a livello macroscopico.

La microstruttura rappresenta la struttura del materiale osservata con l'ausilio di microscopi che consentono di individuare l'eventuale presenza di fasi diverse o costituenti.

A questo livello si possono riconoscere le entità costituenti il materiale come le cellule nel legno, i grani cristallini nei metalli, le fibre o le cariche nei compositi, e caratterizzarle dal punto di vista di:

- **geometria** – forma, disposizione, distribuzione dimensionale
- **proprietà** – chimiche, fisiche e meccaniche
- **interfaccia** – le zone di separazione rappresentano delle discontinuità nella struttura e possono dar luogo a comportamenti aggiuntivi
- **porosità** – influenza resistenza meccanica e durabilità

La struttura atomica o molecolare descrive il modo con cui gli atomi o le molecole che costituiscono il materiale sono legati fra loro.

A livello molecolare il materiale viene considerato in termini di aggregati di atomi o di molecole. (le celle elementari dei reticoli cristallini dei metalli, le molecole di cellulosa nel legno, le unità ripetenti di un polimero, i silicati di calcio idrati nella pasta di cemento idratata).

In base alla struttura a livello atomico si possono suddividere i materiali in diverse classi, in funzione sia del tipo di particelle elementari che li costituiscono, sia del modo con cui queste sono legate fra loro (cioè del tipo di legame chimico presente).

A sua volta il legame chimico dipende dalla struttura degli atomi coinvolti.

ATOMO di RUTHERFORD

Detto anche modello planetario, prevedeva:

- **Nucleo centrale** nel quale risiede la quasi totalità della massa. In esso sono presenti le cariche elementari positive (protoni) in numero costante pari al numero atomico ed i neutroni (particelle senza carica).
- **Elettroni ruotanti** attorno al nucleo in numero uguale a quello delle cariche positive.
- Una **struttura essenzialmente vuota**, visto che i raggi degli atomi, supposti sferici, sono circa 10^{-8} cm, mentre i nuclei misurano circa $10^{-12} \div 10^{-13}$ cm.

Secondo la teoria elettromagnetica classica l'elettrone in movimento dovrebbe irradiare energia finendo rapidamente sul nucleo.

Bohr, ipotizzò che esistessero alcuni stati, tra gli infiniti possibili, nei quali l'elettrone potesse muoversi senza emettere energia e li definì *stati stazionari*. Tali stati sono possibili se il momento angolare dell'elettrone è multiplo intero della grandezza $h/2\pi$ (con h costante di Planck).

Il valore del multiplo (indicato con $n = 1, 2, 3, \dots$) prende il nome di **numero quantico principale**

Dal numero quantico principale dipende quindi il raggio dell'orbita o stato stazionario

Secondo la teoria elettromagnetica classica l'elettrone in movimento dovrebbe irradiare energia finendo rapidamente sul nucleo.

Bohr, ipotizzò che esistessero alcuni stati, tra gli infiniti possibili, nei quali l'elettrone potesse muoversi senza emettere energia e li definì *stati stazionari*. Tali stati sono possibili se il momento angolare dell'elettrone è multiplo intero della grandezza $h/2\pi$ (con h costante di Planck).

Il valore del multiplo (indicato con $n = 1, 2, 3, \dots$) prende il nome di **numero quantico principale**

Dal numero quantico principale dipende quindi il raggio dell'orbita o stato stazionario

ATOMO di BOHR

elettroni orbitali:

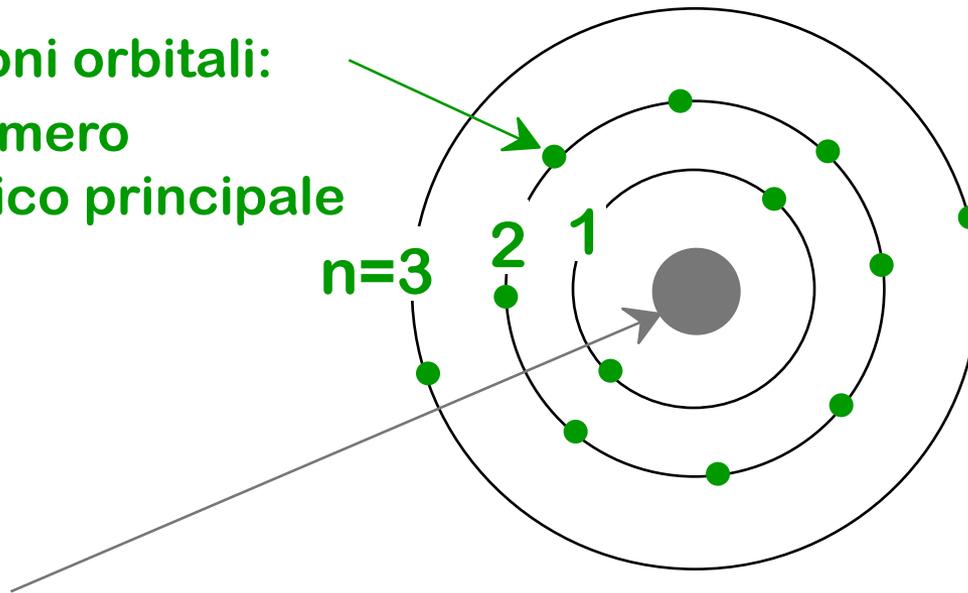
$n =$ numero

quantico principale

$n=3$

2

1



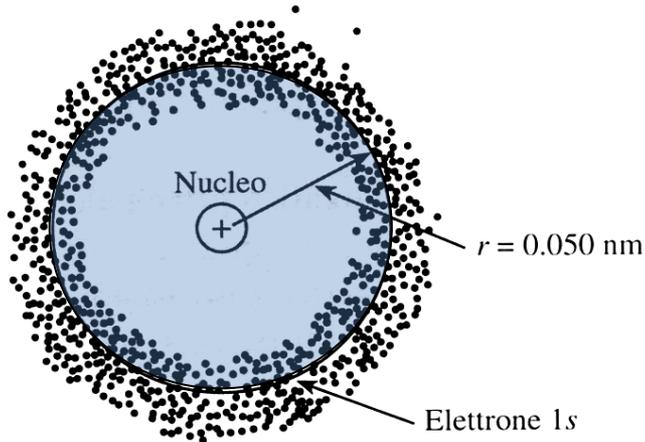
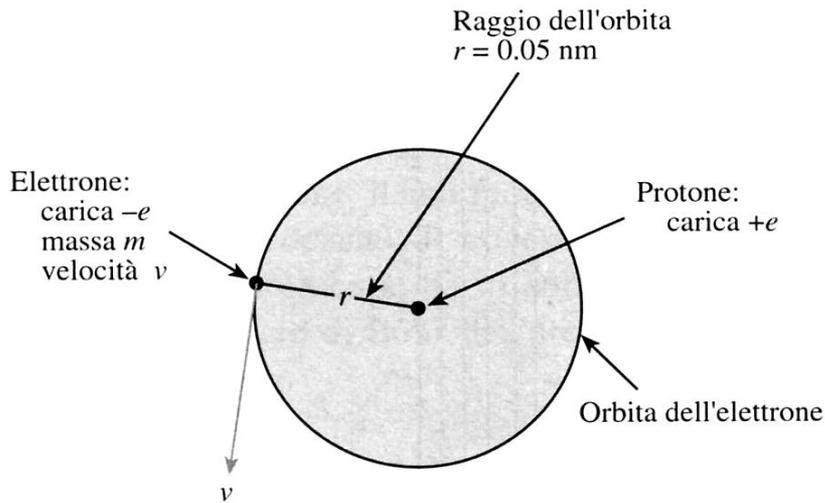
Nucleo: $Z = \#$ protoni (da 1 per Idrogeno fino a 94 per il plutonio)

$N = \#$ neutroni

Massa atomica $A \approx Z + N$

Per una completa descrizione degli elettroni di un atomo, non è sufficiente un solo numero quantico. Si ha infatti:

1. **Numero quantico principale n** – rappresenta il livello principale di energia dell'elettrone, cioè il guscio di massima probabilità
2. **Numero quantico angolare l** - per caratterizzare le orbite ellittiche è stato introdotto questo secondo parametro, che specifica dei livelli energetici secondari all'interno dei livelli principali. I livelli permessi vanno da 0 a $n-1$ e sono spesso indicate con le lettere s, p, d, f .
3. **Numero quantico magnetico m** - specifica l'orientamento spaziale di un singolo orbitale atomico. Assume valori compresi tra $-l$ e $+l$ incluso lo zero.
4. **Numero quantico di spin m_s** - specifica le due direzioni di spin permesse per la rotazione dell'elettrone intorno al suo asse (valori assunti $\pm 1/2$)



Nel modello di Bohr ciascun elettrone ruota attorno al nucleo su un'orbita definita e con un determinato valore dell'energia.

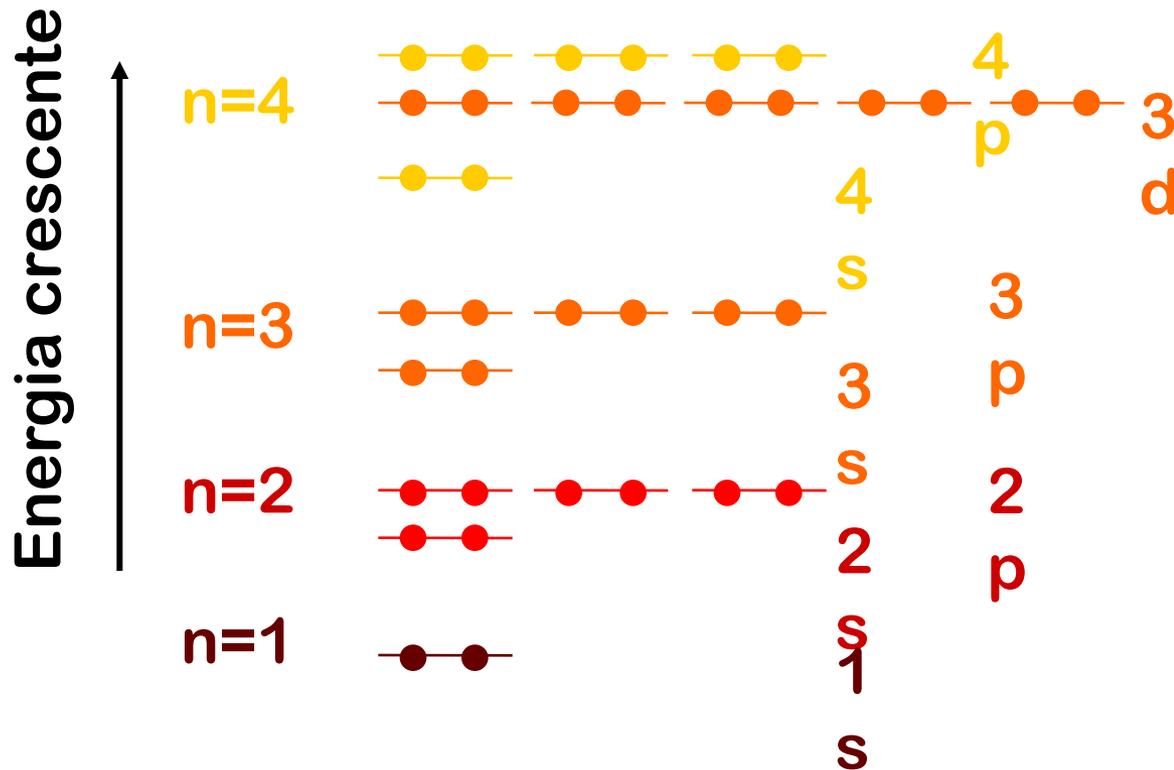
Introducendo la teoria ondulatoria, l'elettrone viene a trovarsi attorno al nucleo su un'onda stazionaria, che può pensarsi come una nube di elettricità, in ogni punto della quale esiste una densità di carica elettronica proporzionale alla **probabilità** di trovare l'elettrone in quel punto.

Si è passati quindi ad un concetto di probabilità di posizione e si parla di **orbitali** e non più di orbite

ENERGIA degli ELETTRONI

Gli elettroni...

- hanno **livelli energetici** discreti
- tendono ad occupare i livelli **disponibili** a partire da quelli a **minima energia**.

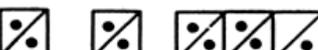
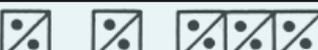


I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
<u>H</u> 1																		<u>He</u> 2
<u>Li</u> 3	<u>Be</u> 4											<u>B</u> 5	<u>C</u> 6	<u>N</u> 7	<u>O</u> 8	<u>F</u> 9	<u>Ne</u> 10	
<u>Na</u> 11	<u>Mg</u> 12											<u>Al</u> 13	<u>Si</u> 14	<u>P</u> 15	<u>S</u> 16	<u>Cl</u> 17	<u>Ar</u> 18	
<u>K</u> 19	<u>Ca</u> 20	<u>Sc</u> 21	<u>Ti</u> 22	<u>V</u> 23	<u>Cr</u> 24	<u>Mn</u> 25	<u>Fe</u> 26	<u>Co</u> 27	<u>Ni</u> 28	<u>Cu</u> 29	<u>Zn</u> 30	<u>Ga</u> 31	<u>Ge</u> 32	<u>As</u> 33	<u>Se</u> 34	<u>Br</u> 35	<u>Kr</u> 36	
<u>Rb</u> 37	<u>Sr</u> 38	<u>Y</u> 39	<u>Zr</u> 40	<u>Nb</u> 41	<u>Mo</u> 42	<u>Tc</u> 43	<u>Ru</u> 44	<u>Rh</u> 45	<u>Pd</u> 46	<u>Ag</u> 47	<u>Cd</u> 48	<u>In</u> 49	<u>Sn</u> 50	<u>Sb</u> 51	<u>Te</u> 52	<u>I</u> 53	<u>Xe</u> 54	
<u>Cs</u> 55	<u>Ba</u> 56	<u>La</u> 57	<u>Hf</u> 72	<u>Ta</u> 73	<u>W</u> 74	<u>Re</u> 75	<u>Os</u> 76	<u>Ir</u> 77	<u>Pt</u> 78	<u>Au</u> 79	<u>Hg</u> 80	<u>Tl</u> 81	<u>Pb</u> 82	<u>Bi</u> 83	<u>Po</u> 84	<u>At</u> 85	<u>Rn</u> 86	
<u>Fr</u> 87	<u>Ra</u> 88	<u>Ac</u> 89	<u>Rf</u> 104	<u>Db</u> 105	<u>Sg</u> 106	<u>Bh</u> 107	<u>Hs</u> 108	<u>Mt</u> 109	<u>Ds</u> 110	<u>Rg</u> 111								

<u>Ce</u> 58	<u>Pr</u> 59	<u>Nd</u> 60	<u>Pm</u> 61	<u>Sm</u> 62	<u>Eu</u> 63	<u>Gd</u> 64	<u>Tb</u> 65	<u>Dy</u> 66	<u>Ho</u> 67	<u>Er</u> 68	<u>Tm</u> 69	<u>Yb</u> 70	<u>Lu</u> 71
<u>Th</u> 90	<u>Pa</u> 91	<u>U</u> 92	<u>Np</u> 93	<u>Pu</u> 94	<u>Am</u> 95	<u>Cm</u> 96	<u>Bk</u> 97	<u>Cf</u> 98	<u>Es</u> 99	<u>Fm</u> 100	<u>Md</u> 101	<u>No</u> 102	<u>Lr</u> 103

Configurazioni elettroniche degli elementi

Al crescere del numero atomico, si può schematizzare la disposizione degli elettroni negli orbitali nel modo riportato in tabella

elemento	numero atomico	elettr.	strato	orbitale	configurazione elettronica
H	1	1°	1	s	 $1s^1$
He	2	2°	1	s	 $1s^2$
Li	3	3°	2	s	 $1s^2 2s^1$
B	4	4°	2	s	 $1s^2 2s^2$
Be	5	5°	2	p	 $1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	6°	2	p	 $1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	7°	2	p	 $1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	8°	2	p	 $1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	9°	2	p	 $1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	10°	2	p	 $1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	11°	3	s	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE STABILI

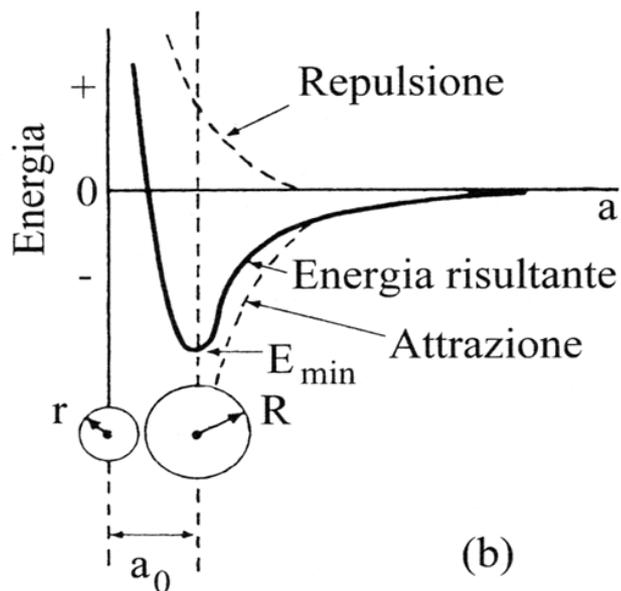
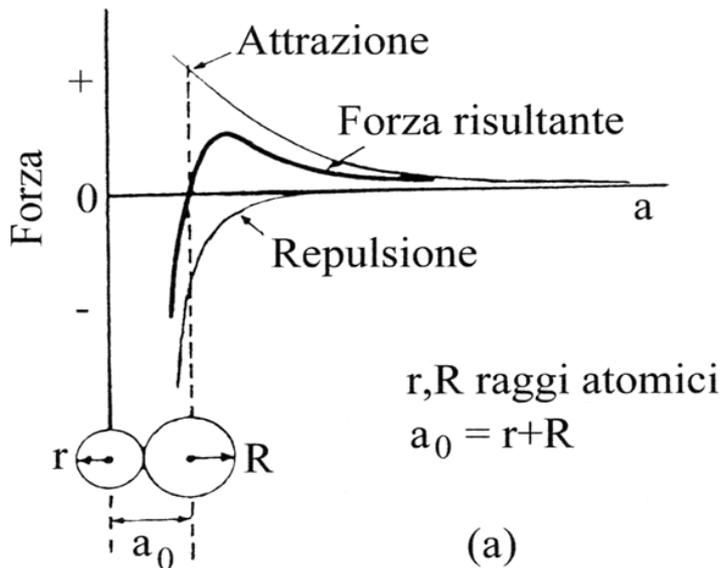
Quando le configurazioni elettroniche...

- hanno gli orbitali esterni **s** e **p** completi
- gli atomi tendono ad essere non reattivi.

Z	Elemento	Configurazione
2	He	$1s^2$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
36	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

- quando gli orbitali esterni non sono completi, gli atomi non hanno la configurazione stabile e sono **reattivi**.

In questo caso solo legandosi tra loro gli atomi possono raggiungere la configurazione stabile.



IL LEGAME CHIMICO

Il legame chimico tra gli atomi avviene perché vi è una netta diminuzione dell'energia potenziale degli atomi nello stato legato

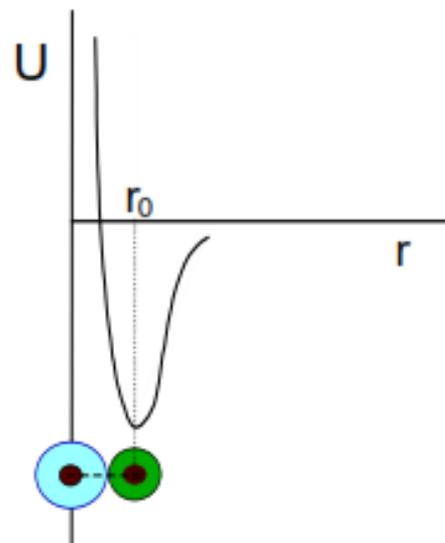
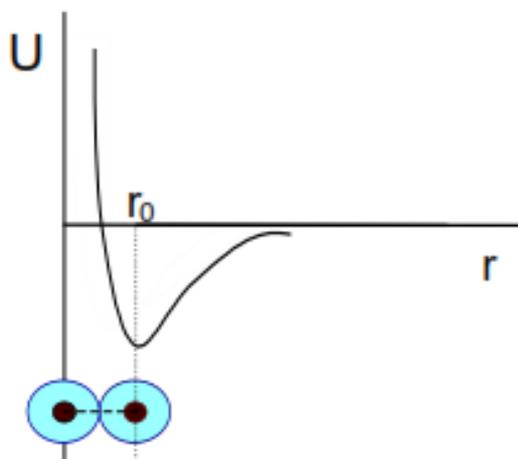
Tra due atomi, soprattutto se dotati di carica, in funzione della loro distanza si instaurano delle forze coulombiane sia di attrazione sia di repulsione, che danno luogo ad una forza risultante che, come indicato in figura, risulta nulla alla distanza di equilibrio a_0 . In corrispondenza di tale distanza l'energia del sistema presenta un minimo

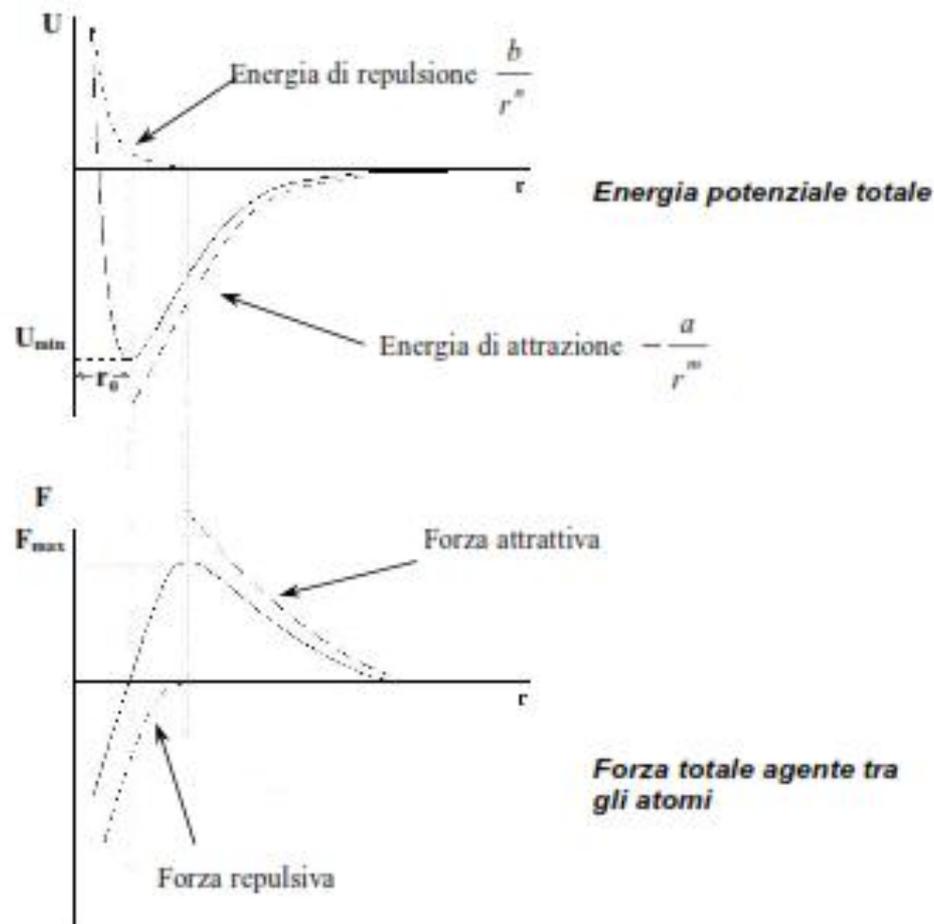
Per distanze di legame superiori o minori, l'energia potenziale aumenta:

per $r > r_0$ e $r < r_0$ **U** cresce

La curva della F_{tot} in funzione di r mostra una singolarità. La forza mostra un massimo oltre il quale il termine attrattivo decresce: il legame si indebolisce. Il massimo valore della forza si ha per $dF/dr = 0$ in corrispondenza del punto di flesso della relativa curva dell'energia $U(r)$

$$\frac{dF}{dr} = -\frac{d}{dr}\left(\frac{dU}{dr}\right) = -\frac{d^2U}{dr^2} = 0$$





r varia anche per effetto di sollecitazioni meccaniche e termiche. Quando si comprime o si raffredda un materiale si ha $r < r_0$, quando si esercita una trazione o lo si riscalda $r > r_0$.

Legami chimici

<i>Tipi di legame</i>	<i>Energie di legame</i>	<i>Carattere del legame</i>
<i>Legame chimici</i>	<i>KJ/mol</i>	
IONICO	580 – 1000	Non direzionale
COVALENTE	60 – 700	Direzionale
METALLICO	110 – 350	Non direzionale
<i>Forze intermolecolari</i>		
Van der Waals London	Fino a 40	Non direzionale
Dipolo - dipolo	Fino a 21	Direzionale
Legame d'idrogeno	Fino a 50	Direzionale

<i>Legami chimici</i>	<i>Distanze di legame</i>	
Al-Al	$2.40 \cdot 10^{-10}$ m	(2.40 Å)
Al-O	$1.90 \cdot 10^{-10}$ m	(1.90 Å)
Mg-Mg	$2.60 \cdot 10^{-10}$ m	(2.60 Å)
Mg-O	$2.05 \cdot 10^{-10}$ m	(2.05 Å)
Fe-Fe	$2.34 \cdot 10^{-10}$ m	(2.34 Å)
Fe-O	$2.16 \cdot 10^{-10}$ m	(2.16 Å)
Ca-O	$2.39 \cdot 10^{-10}$ m	(2.39 Å)
Si-O	$1.91 \cdot 10^{-10}$ m	(1.91 Å)
Cu-Cu	$2.36 \cdot 10^{-10}$ m	(2.36 Å)
C-C	$1.54 \cdot 10^{-10}$ m	(1.54 Å)
C-H	$1.14 \cdot 10^{-10}$ m	(1.14 Å)

Elettronegatività

E' definita come il grado di affinità o di capacità di attrazione di un atomo verso gli elettroni.

<u>H</u> 1																	<u>He</u> 2
<u>Li</u> 3	<u>Be</u> 4											<u>B</u> 5	<u>C</u> 6	<u>N</u> 7	<u>O</u> 8	<u>F</u> 9	<u>Ne</u> 10
<u>Na</u> 11	<u>Mg</u> ₁ 2											<u>Al</u> 13	<u>Si</u> 14	<u>P</u> 15	<u>S</u> 16	<u>Cl</u> 17	<u>Ar</u> 18
<u>K</u> 19	<u>Ca</u> 20	<u>Sc</u> 21	<u>Ti</u> 22	<u>V</u> 23	<u>Cr</u> 24	<u>Mn</u> 25	<u>Fe</u> 26	<u>Co</u> ₂ 7	<u>Ni</u> 28	<u>Cu</u> 29	<u>Zn</u> 30	<u>Ga</u> ₃ 1	<u>Ge</u> ₃ 2	<u>As</u> 33	<u>Se</u> 34	<u>Br</u> 35	<u>Kr</u> 36
<u>Rb</u> 37	<u>Sr</u> 38	<u>Y</u> 39	<u>Zr</u> 40	<u>Nb</u> 41	<u>Mo</u> ₄ 2	<u>Tc</u> 43	<u>Ru</u> ₄ 4	<u>Rh</u> ₄ 5	<u>Pd</u> ₄ 6	<u>Ag</u> ₄ 7	<u>Cd</u> ₄ 8	<u>In</u> 49	<u>Sn</u> ₅ 0	<u>Sb</u> ₅ 1	<u>Te</u> 52	<u>I</u> 53	<u>Xe</u> 54
<u>Cs</u> 55	<u>Ba</u> ₅ 6	<u>La</u> 57	<u>Hf</u> 72	<u>Ta</u> 73	<u>W</u> 74	<u>Re</u> ₇ 5	<u>Os</u> ₇ 6	<u>Ir</u> 77	<u>Pt</u> 78	<u>Au</u> ₇ 9	<u>Hg</u> ₈ 0	<u>Tl</u> 81	<u>Pb</u> ₈ 2	<u>Bi</u> 83	<u>Po</u> 84	<u>At</u> 85	<u>Rn</u> 86
<u>Fr</u> 87	<u>Ra</u> ₈ 8	<u>Ac</u> 89	<u>Rf</u> 104	<u>Db</u> 105	<u>Sg</u> 106	<u>Bh</u> 107	<u>Hs</u> 108	<u>Mt</u> 109	<u>Ds</u> 110	<u>Rg</u> 111							



Elementi meno elettronegativi:
Facilmente **cedono** elettroni per
dar luogo a ioni positivi.

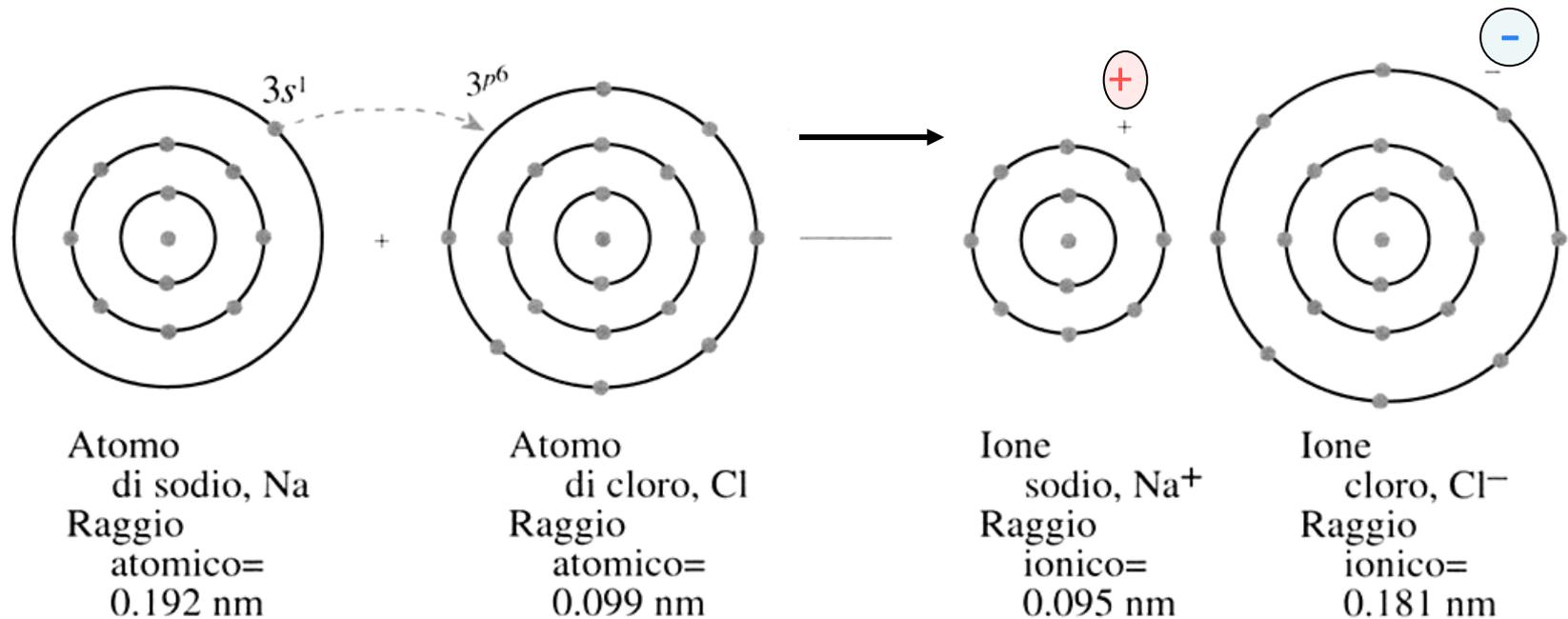


Elementi più elettronegativi:
Facilmente **acquistano**
elettroni per dar luogo a ioni
negativi.

Consideriamo due atomi a **forte differenza** di elettronegatività, come Na e Cl.

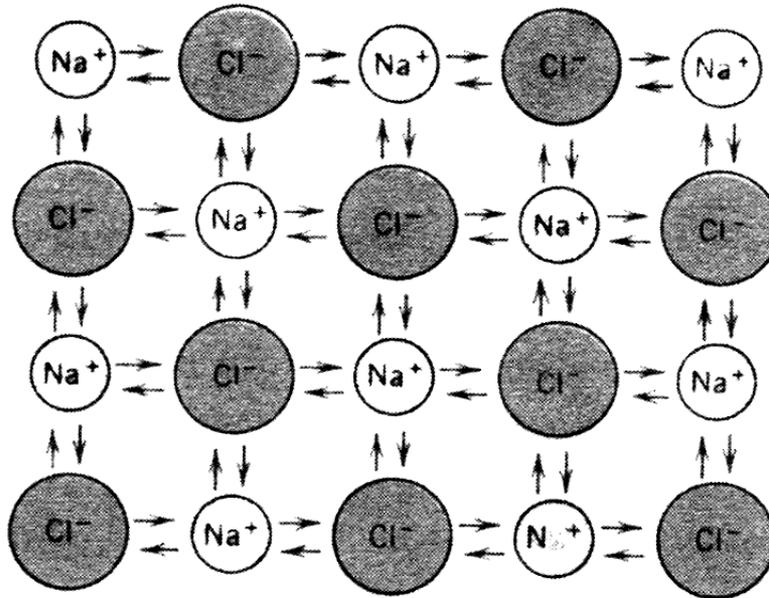
Facilmente il **Sodio** cederà l'unico elettrone presente nel guscio esterno, trasformandosi in ione positivo ma dotato di configurazione esterna stabile (ottetto)

Contemporaneamente il **Cloro** acquisisce l'elettrone trasformandosi in ione negativo e raggiungendo a sua volta la configurazione esterna stabile

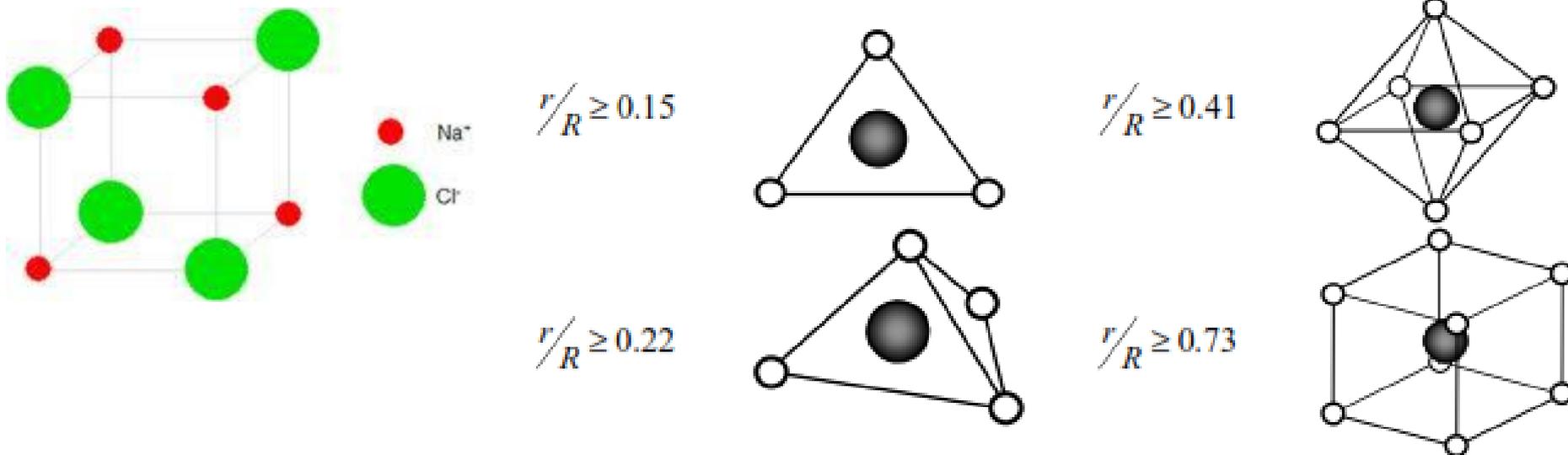


Tra gli atomi che hanno assunto carica diversa (ioni) si genera una forza di attrazione di tipo elettrostatico che li tiene fortemente legati tra di loro in una struttura che deve comunque mantenere la neutralità elettrica complessiva.

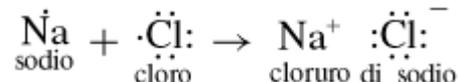
E' quello che viene definito il **legame ionico**



Il legame ionico si instaura tra ioni di carica opposta. Gli ioni si sistemano nei solidi in modo da preservare l'elettroneutralità complessiva. I solidi ionici sono costituiti da aggregati tridimensionali con un elevato grado di impaccamento anche se non pari a quello dei metalli. Il rapporto tra i raggi ionici (r/R) determina la geometria dell'intorno di ogni ione (numero di coordinazione).



Si definisce **legame ionico** la **forza di attrazione elettrostatica** che si stabilisce **tra due ioni di carica opposta**. Il legame ionico si forma tra atomi o gruppi di atomi tra i quali sia avvenuto uno scambio di elettroni: l'atomo o il gruppo atomico che cede elettroni si trasforma in ione positivo (**catone**), l'atomo o il gruppo atomico che acquista elettroni si trasforma in ione negativo (**anione**). Il legame ionico si instaura con facilità **tra elementi aventi un'elevata differenza di elettronegatività** (superiore a 1,7) ed è tipico dei sali e di molti composti che formano cristalli. Ne è un esempio quello implicato nella formazione di cloruro di sodio, NaCl:



Ognuno dei due ioni Na^+ e Cl^- assume la configurazione elettronica esterna a otetto, caratteristica dei gas nobili (il sodio assume la configurazione del neo, il cloro quella dell'argo).

Quando due atomi hanno elettronegatività simile o sono uguali, la cessione o l'acquisizione di elettroni diventa difficoltosa, per cui non è più possibile avere un legame di tipo ionico.

È comunque possibile una redistribuzione degli elettroni la quale comporta una diminuzione dell'energia globale del sistema con formazione di legame.

È il caso del **legame covalente**

In questo caso il legame risulta dalla messa in comune di elettroni periferici degli atomi: questi elettroni si portano su orbitali comuni ai due atomi con formazione di orbitali molecolari, ad energia inferiore, per combinazione degli orbitali atomici.

Gli elettroni sono così condivisi tra i due nuclei e la forza d'attrazione tra questi elettroni ed i due nuclei è superiore alla forza di repulsione tra i nuclei e gli elettroni stessi: ne deriva, per conseguenza, una forza di legame positiva.

Il legame covalente si instaura tra atomi simili quando gli orbitali atomici di entrambi si sovrappongono dando luogo agli orbitali di legame.

Il legame covalente si instaura lungo la direzione in cui gli orbitali atomici danno luogo alla massima sovrapposizione.

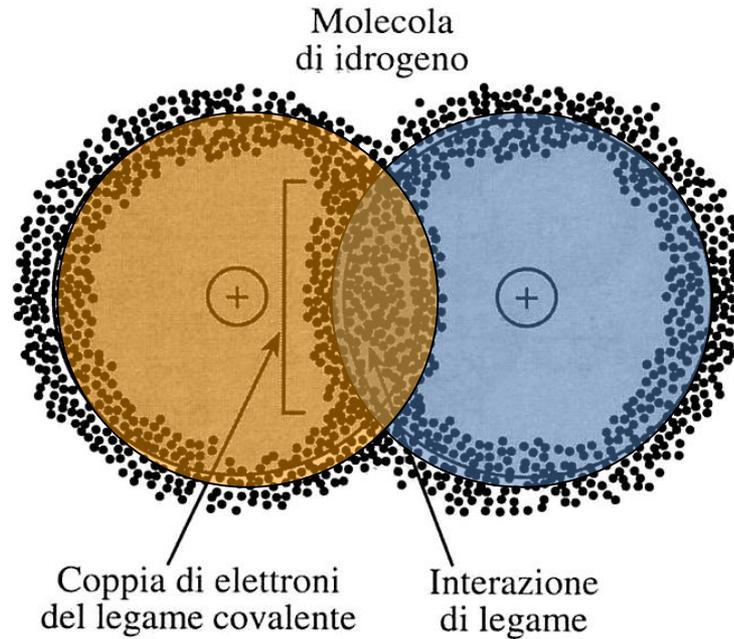
La direzionalità del legame impedisce il libero posizionamento degli atomi nello spazio e limita fortemente l'impaccamento atomico.

In genere il legame covalente è altamente energetico e ciò spiega gli alti valori di resistenza dei materiali che li compongono.

Si definisce **legame covalente** quello che **si realizza mediante la condivisione di una o più coppie (o doppietti) di elettroni da parte di due atomi, che in tal modo acquistano la configurazione elettronica esterna stabile (ottetto).** A seconda del numero di coppie di elettroni condivise, si formano legami covalenti singoli, doppi o tripli. I legami sono rappresentati con formule di struttura e formule di Lewis.

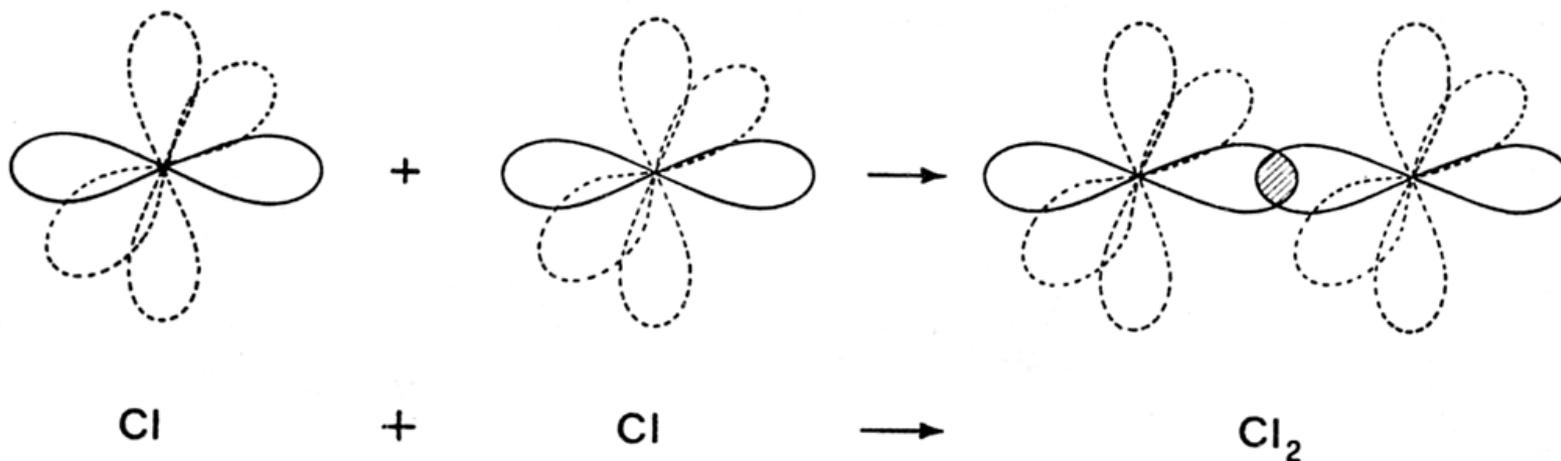
Il legame covalente si distingue in: *legame covalente puro*, o *omopolare*, *legame covalente polare*, *legame dativo*. Il **legame covalente puro, od omopolare si stabilisce tra atomi dello stesso elemento.**

Il legame in una molecola costituita da atomi uguali viene definito legame **covalente omeopolare**, ad indicare che non esistono polarità elettriche permanenti.

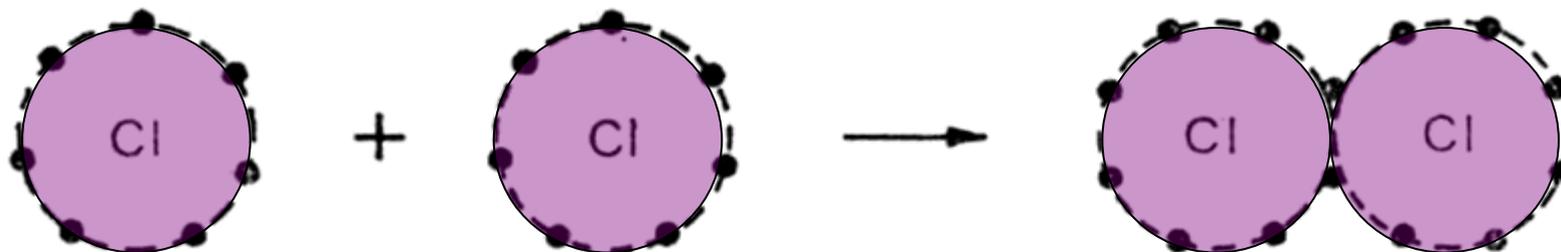


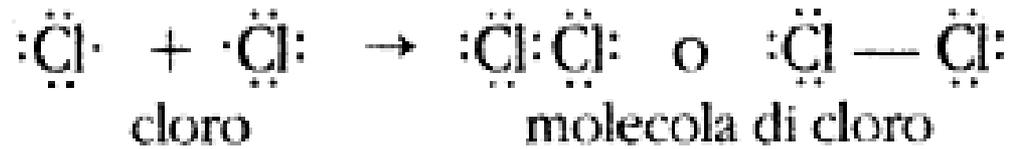
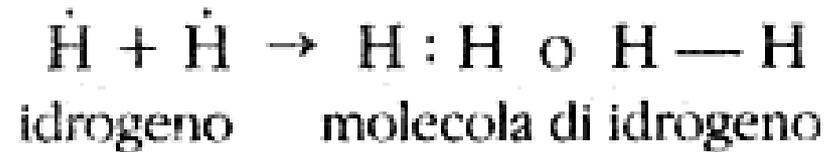
Nel caso della molecola di Idrogeno si ha il parziale ricoprimento degli orbitali s essendo gli unici che contengono elettroni.

Nel caso di altri elementi, ad es. per il Cloro, il ricoprimento si ha con quegli orbitali **p** che contengono elettroni spaiati.



Legame che può essere rappresentato anche così:

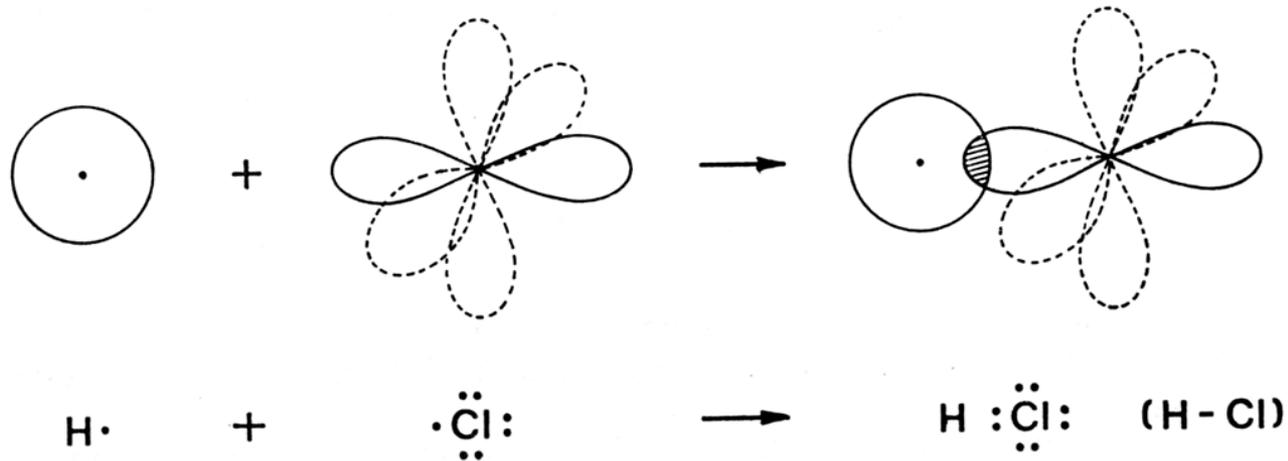




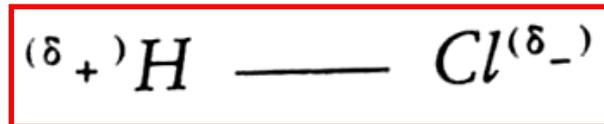
Nell'ultimo esempio si forma un doppio legame chimico, poiché ogni atomo di ossigeno ha due elettroni spaiati da mettere in comune.

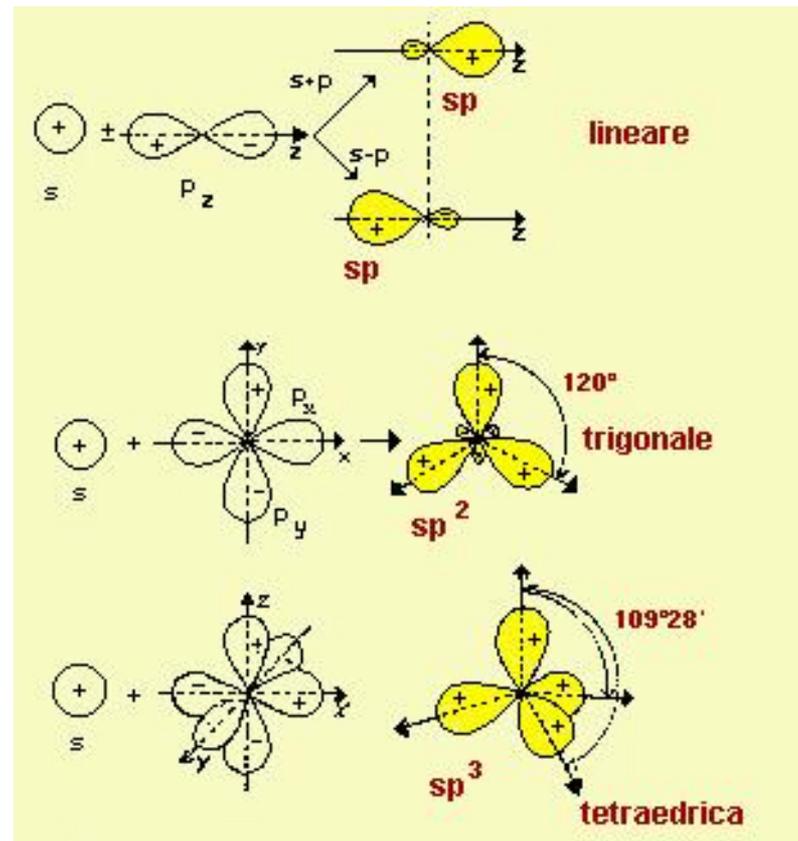
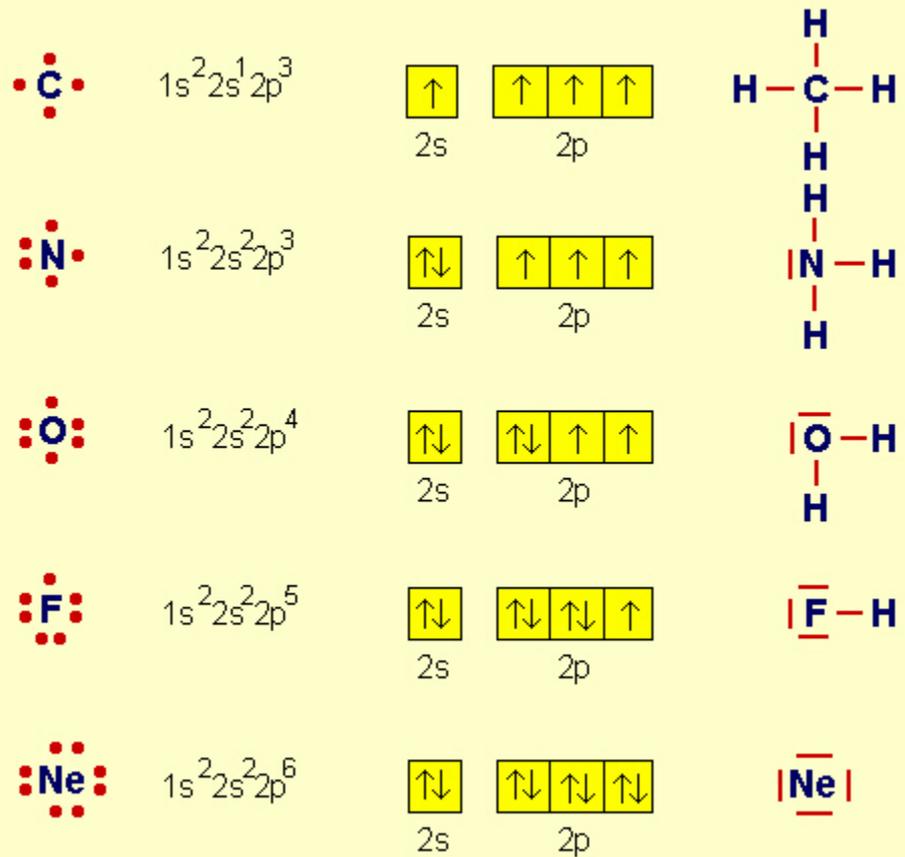
Il legame covalente, con il solito meccanismo della messa a comune di due elettroni, avviene più frequentemente tra atomi diversi.

Così, nella formazione di Acido Cloridrico, si ha:

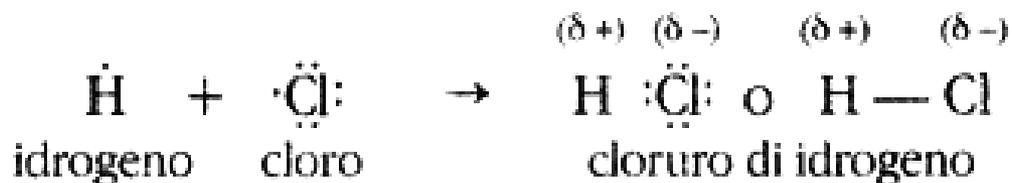


In tale legame l'entità delle azioni elettriche che ciascun atomo esercita sugli elettroni di legame è diversa, per cui verifica un addensamento di carica su uno dei due atomi che di conseguenza assume una carica negativa rispetto all'altro.





Il **legame covalente polare si stabilisce tra atomi di elementi differenti** tra cui esista una differenza di elettronegatività compresa tra 0,4 e 1,7. La coppia di elettroni sarà attratta dall'atomo più elettronegativo, che acquisterà una parziale carica negativa ($\delta -$), bilanciata da una parziale carica positiva ($\delta +$) sull'atomo meno elettronegativo. La molecola costituisce un **dipolo elettrico** (in quanto è sede di un **momento di dipolo**).

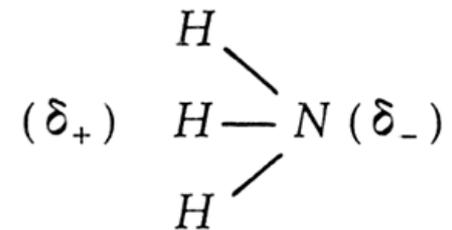
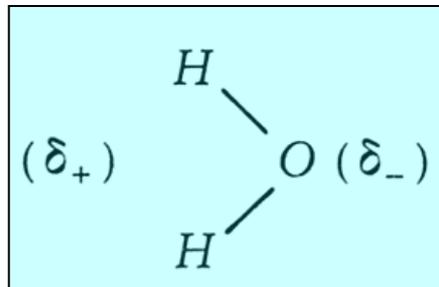
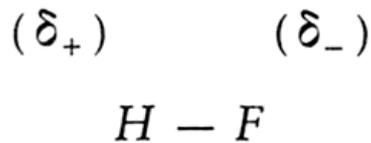


Tuttavia, nel caso di molecole con più di due atomi, la presenza di legami polari non è sufficiente a stabilire se essa ha un momento dipolare, perché ciò dipende sia dai doppietti liberi eventualmente presenti, sia dalla struttura geometrica della molecola.

Si parla quindi di legame **covalente eteropolare**.

Le molecole così costituite sono definite *dipoli* e di conseguenza gli atomi risultano legati oltre che dagli elettroni comuni anche dalla forza elettrostatica fra la parte positiva e negativa.

Alcuni esempi sono:



In presenza di un elemento fortemente elettronegativo, la carica positiva sull' H risulta particolarmente intensa e tale da consentire ad esso di formare dei legami elettrostatici con atomi, caricati negativamente, della stessa o di altra molecola.

È quello che si definisce **legame idrogeno**