



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO**

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

**PIANI DI STUDIO**

**E**

**PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI**

**DEI CORSI DI LAUREA**

**IN:**

**CHIMICA - CHIMICA INDUSTRIALE**

anno accademico 1980/81

PIANO DI STUDIO

La durata legale del corso degli studi per la laurea in Chimica è di cinque anni divisi in un biennio di studi propedeutici e in un triennio di studi di applicazione.

Per quanto riguarda l'esenzione dalle tasse ed ogni altra provvidenza a favore degli studenti meritevoli, si stabilisce il piano di studio quantitativo seguente:

- Non meno di 5 esami al termine del I corso
- Non meno di 11 esami al termine del II corso
- Non meno di 17 esami al termine del III corso
- Non meno di 24 esami al termine del IV corso.

Per il conseguimento della laurea in Chimica lo studente deve superare 30 esami scelti tra gli insegnamenti impartiti nell'Università degli Studi di Milano, tenendo conto delle norme di seguito riportate:

Nell'ordine vengono riportate:

- 1) Le norme valide per la compilazione del piano di studio secondo lo Statuto dell'Università di Milano;
- 2) Le norme valide per la compilazione del piano di studio liberalizzato;
- 3) Le norme valide per la compilazione del piano di studio orientato.

Dopo la liberalizzazione queste norme rappresentano suggerimenti per un logico ed ordinato curriculum.

**1) NORME PER LA COMPILAZIONE DEL PIANO DI STUDIO SECONDO LO STATUTO  
Biennio di studi propedeutici**

<u>CODICE</u>	<u>I ANNO</u>
G 063	1 - Istituzioni di Matematiche I
G 065	2 - Esercitazioni di Matematiche I
G 067	3 - Fisica sperimentale I
G 069	4 - Chimica generale ed inorganica I
G 009	5 - Esercitazioni di preparazioni chimiche
G 071	6 - Chimica organica I (o al II anno)
G 008	7 - Esercitazioni di disegno di elementi macchine (o al II anno)
G 006	8 - Mineralogia con esercitazioni pratiche.

CODICE	II ANNO
G 064	1 - Istituzioni di Matematiche II
G 066	2 - Esercitazioni di Matematiche II
G 068	3 - Fisica sperimentale II
G 011	4 - Esercitazioni di Fisica sperimentale
G 070	5 - Chimica generale ed inorganica II
G 010	6 - Esercitazioni di Analisi chimica qualitativa
G 071	7 - Chimica organica I (o al I anno)
G 008	8 - Esercitazioni di Disegno di elementi di macchine (o al I anno)
G 072	9 - Chimica organica II (o al III anno).

#### Triennio di studi di applicazione

Il triennio di studi di applicazione comprende due diversi indirizzi di base:

- a) ORGANICO-BIOLOGICO
- b) INORGANICO-CHIMICO-FISICO

Ciascun indirizzo comprende insegnamenti fondamentali comuni ed insegnamenti complementari, da scegliersi in numero di sette tra quelli indicati per ognuno dei due indirizzi.

CODICE	III ANNO
G 072	1 - Chimica organica II (o al II anno)
G 073	2 - Chimica fisica I
G 004	3 - Chimica analitica
G 075	4 - Esercitazioni di Chimica fisica I
G 013	5 - Esercitazioni di analisi chimica quantitativa
G 015	6 - Esercitazioni di chimica organica e analisi organica
	7 ] Due insegnamenti complementari
	8 ]

#### IV ANNO

G 074	1 - Chimica fisica II
G 076	2 - Esercitazioni di chimica fisica II
G 080	3 - Esercitazioni di preparazioni chimiche (del IV anno)

ovvero:

G 015	Esercitazioni di analisi chimica applicata
	4 ] Due insegnamenti complementari
	5 ]

#### V ANNO

	1 ] Tre insegnamenti complementari
	2 ]
	3 ]

Lo studente deve inoltre frequentare i laboratori per la preparazione della tesi di laurea.

## INSEGNAMENTI COMPLEMENTARI

### Indirizzo: ORGANICO-BIOLOGICO

G 078	1 - Analisi matematica (biennale)
G 018	2 - Geometria I
G 058	3 - Chimica dei composti elemento-organici
G 028	4 - Chimica delle fermentazioni
G 032	5 - Chimica delle sostanze organiche naturali
G 106	6 - Chimica dei composti eterociclici
G 035	7 - Chimica fisica organica
G 026	8 - Chimica macromolecolare
G 029	9 - Chimica organica applicata
G 023	10 - Chimica organica industriale
G 025	11 - Chimica organica superiore
G 033	12 - Complementi di chimica
G 027	13 - Elettrochimica organica con esercitazioni
G 024	14 - Esercitazioni di tecnica e sintesi speciali organiche
G 019	15 - Meccanica razionale
G 034	16 - Spettroscopia molecolare
G 045	17 - Strutturistica chimica

### Indirizzo: INORGANICO-CHIMICO-FISICO

G 078	1 - Analisi matematica (biennale)
G 046	2 - Chimica applicata (ai materiali da costruzione)
G 058	3 - Chimica dei composti elemento-organici
G 053	4 - Chimica fisica dello stato solido
G 051	5 - Chimica inorganica superiore
G 060	6 - Chimica metallurgica
G 040	7 - Chimica quantistica
G 041	8 - Chimica teorica
G 056	9 - Cinetica chimica
G 048	10 - Complementi di matematiche
G 061	11 - Corrosione e protezione dei metalli
G 059	12 - Cristallografia inorganica
G 039	13 - Elettrochimica
G 018	14 - Geometria I
G 019	15 - Meccanica razionale
G 062	16 - Metallografia
G 044	17 - Scienza dei metalli
G 042	18 - Spettroscopia (corso speciale per chimici)
G 045	19 - Strutturistica chimica.

### Biennio di studi propedeutici

Gli insegnamenti di CHIMICA ORGANICA I e di ESERCITAZIONI DI DISEGNO DI ELEMENTI DI MACCHINE, possono essere frequentati al 1° o al 2° anno.

L'insegnamento di CHIMICA ORGANICA II può essere frequentato al 2° o al 3° anno.

I tre insegnamenti complementari di ANALISI MATEMATICA, di GEOMETRIA e di MECCANICA RAZIONALE, possono sostituire l'unico insegnamento fondamentale di ISTITUZIONI di MATEMATICHE (biennali)

L'ammissione al corso di ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA implica la frequenza al corso di ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE ed il superamento dell'esame di CHIMICA GENERALE ED INORGANICA I.

L'ammissione all'esame II degli insegnamenti biennali implica il superamento dell'esame I.

L'ammissione agli esami di CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II e di ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA implica il superamento dell'esame di ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE.

### Triennio di studi di applicazione

L'ammissione al corso di ESERCITAZIONI DI CHIMICA ORGANICA E ANALISI ORGANICA implica il superamento dell'esame di CHIMICA ORGANICA I.

All'atto dell'iscrizione al triennio lo studente deve indicare nel suo piano di studio l'indirizzo prescelto, gli insegnamenti fondamentali e i complementari che intende seguire.

Per la scelta degli insegnamenti complementari, si consiglia allo studente di consultare le norme per la compilazione del piano di studio orientato.

Per essere ammesso al laboratorio di laurea lo studente deve aver superato almeno 25 esami previsti nel piano di studio ed aver frequentato i corsi con esercitazioni pratiche; il laureando deve presentare al "C. C. L." la domanda di ammissione all'Istituto o Laboratorio Chimico che intende scegliere, indicando il campo in cui desidera svolgere la propria ricerca.

Lo studente potrà, in via eccezionale, a giudizio del "C. C. L.", essere ammesso a svolgere la tesi presso Istituti di altri corsi di laurea o Istituti Superiori di Milano.

Per la validità della tesi, lo studente dovrà frequentare l'Istituto o laboratorio prescelto, almeno per la durata di un anno solare.

Della frequenza ai laboratori per la preparazione della tesi non viene presa nota nella carriera scolastica dello studente. Detta frequenza,

che può avvenire anche quando lo studente si trovi in posizione di fuori corso, viene accertata direttamente dai Docenti interessati.

La presentazione alla Segreteria della Facoltà del testo della tesi di laurea, che consiste in una dissertazione scritta riguardante le ricerche originali eseguite nel periodo di tesi, dovrà avvenire 7 giorni prima della data fissata per la discussione, mentre, il riassunto delle tesi e il libretto, 21 giorni prima.

La presentazione non è valida se lo studente non ha superato tutti gli esami richiesti per l'ammissione all'esame di laurea.

### 2) NORME PER LA COMPILAZIONE DEL PIANO DI STUDIO LIBERALIZZATO

Il corso di laurea in Chimica comprende due indirizzi di base: organico-biologico e inorganico-chimico-fisico. Ambedue gli indirizzi richiedono il superamento di 30 esami. I relativi insegnamenti possono essere così suddivisi:

- A) insegnamenti fisico matematici
- B) insegnamenti chimici di base
- C) insegnamenti a scelta
- D) insegnamenti liberi

Sul modulo del piano di studio è indicato l'anno consigliato per la frequenza di ciascun insegnamento. Eventuali spostamenti di anno sono consentiti purché sia rispettata una logica propedeuticità.

#### A) Insegnamenti fisico matematici

L'insegnamento della matematica e della fisica viene impartito mediante i corsi di:

- Istituzioni di matematiche I e II (obbligatori)
- Esercitazioni di matematiche I e II (obbligatori)
- Fisica sperimentale I e II (obbligatori)
- Esercitazioni di fisica sperimentale.

I quattro corsi di matematica possono essere sostituiti con gli insegnamenti di:

Analisi matematica I e II, Geometria I e Meccanica razionale del corso di laurea in matematica. Il corso di esercitazioni di fisica sperimentale può essere sostituito con un corso dei gruppi C o D.

#### B) Insegnamenti chimici di base

Gli insegnamenti del gruppo B, in numero di 15, costituiscono il nucleo centrale del corso di laurea e sono obbligatori.

- 1-2 - Chimica generale ed inorganica I e II
- 3-4 - Chimica organica I e II
- 5 - Esercitazioni di Disegno di Elementi di Macchine

- 6 - Chimica analitica
- 7- 8 - Chimica fisica I e II
- 9 - Esercitazioni di preparazioni chimiche (del biennio)
- 10 - Esercitazioni di analisi chimica qualitativa
- 11 - Esercitazioni di analisi chimica quantitativa
- 12-13 - Esercitazioni di chimica fisica I e II
- 14 - Esercitazioni di chimica organica e analisi organica
- 15 [ Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno) o in alternativa  
Esercitazioni di analisi chimica applicata

Per gli studenti dell'indirizzo organico-biologico il corso di Chimica fisica II è sostituito dal corso di Chimica fisica organica.

Le esercitazioni di preparazioni chimiche del IV anno sono raccolte mandate per gli studenti dell'indirizzo organico-biologico, le esercitazioni di analisi chimica applicata per quelli dell'indirizzo inorganico-chimico-fisico.

Gli studenti in possesso di diploma di Istituto tecnico industriale ad indirizzo chimico possono sostituire il corso di esercitazioni di analisi chimica quantitativa con un corso dei gruppi C) e D).

#### C) Insegnamenti a scelta

Gli insegnamenti del gruppo C) possono essere scelti dallo studente fra quelli attinenti al corso di laurea in Chimica e tenendo conto dei piani di studio consigliati per l'indirizzo prescelto. L'elenco degli insegnamenti impartiti nell'anno accademico 1980/81 è indicato nello stampato del piano di studio.

Possono essere proposti anche altri insegnamenti purchè di interesse per la laurea in CHIMICA.

La scelta di tali corsi dovrà essere motivata dal proponente nel piano di studio, nella parte riservata alle annotazioni dello studente.

Come criterio generale non può essere scelto un insegnamento del corso di laurea in Chimica Industriale se esiste un esame equivalente per il corso di laurea in Chimica; analogamente un certo insegnamento non può essere scelto fra quelli di altri corsi di laurea se esiste un corso equivalente per i corsi di laurea in Chimica o Chimica Industriale, o fra quelli di altre Facoltà se esiste un corso equivalente nella Facoltà di Scienze.

Eventuali deroghe saranno decise di volta in volta dalla Facoltà.

I seguenti insegnamenti del piano di studio consigliato dalla Facoltà:

- Mineralogia con esercitazioni pratiche
- Esercitazioni di fisica sperimentale

non sono ritenuti obbligatori e possono essere sostituiti con un uguale numero di corsi appartenenti ai gruppi C) e D). Inoltre, poichè gli insegnamenti di Chimica dei composti Eterociclici e di Chimica inorganica Superiore

sono il naturale completamento degli insegnamenti di Chimica Organica I e II e di Chimica generale I e II rispettivamente, se ne consiglia vivamente la scelta.

#### D) Insegnamenti liberi

Nel piano di studio possono essere inseriti fino ad un massimo di due insegnamenti liberi (gruppo D), scelti dallo studente presso qualunque Facoltà dell'Università di Milano. Si raccomanda che almeno uno di essi sia un esame di lingua straniera.

A titolo riassuntivo, il numero degli insegnamenti del gruppo A) può variare da 6 a 7, i corsi del gruppo B) sono 15 (oppure 14 per gli studenti diplomati di Istituti tecnici industriali ad indirizzo chimico che vogliono sostituire il corso di esercitazioni di analisi chimica quantitativa), quelli del gruppo C) possono variare da 7 a 9 (da 8 a 10 per gli studenti che si sono avvalsi della deroga qui sopra esposta) e quelli del gruppo D) possono variare da 0 a 2.

#### 3) NORME PER LA COMPILAZIONE DEL PIANO DI STUDIO ORIENTATO

Allo studente che desidera essere indirizzato verso un particolare settore della chimica, vengono proposti otto piani di studio, con differenti indirizzi, caratterizzati da una scelta omogenea e integrata di insegnamenti.

Ciascun piano di studio comprende:

a) un gruppo di 19 insegnamenti propedeutici-fondamentali, comuni a tutti gli indirizzi, insostituibili nel piano di studio:

Insegnamenti propedeutici-fondamentali	anno
1) G 063 Istituzioni di matematiche I	I
2) G 065 Esercitazioni di matematiche I	I
3) G 064 Istituzioni di matematiche II	II
4) G 066 Esercitazioni di matematiche II	II
5) G 067 Fisica sperimentale I	I
6) G 068 Fisica sperimentale II	II
7) G 069 Chimica generale ed inorganica I	I
8) G 070 Chimica generale ed inorganica II	II
9) G 073 Chimica fisica I	III
10) G 075 Esercitazioni di chimica fisica I	III
11) G 076 Esercitazioni di chimica fisica II	IV
12) G 071 Chimica organica I	I o II
13) G 008 Esercitazioni di disegno di Elementi di Macchine	I o II
14) G 072 Chimica organica II	II o III
15) G 004 Chimica analitica	III
16) G 009 Esercitazioni di preparazioni chimiche	I

- 17) G 010 Esercitazioni di analisi chimica qualitativa II  
 18) G 013 Esercitazioni di analisi chimica quantitativa III  
 19) G 015 Esercitazioni di chimica organica a analisi organica III

b) un gruppo di 6-8 insegnamenti caratterizzanti i singoli indirizzi che debbono essere scelti in blocco per la qualifica dell'indirizzo stesso.

c) un gruppo di 3 o più insegnamenti consigliati per i singoli indirizzi nell'ambito del quale lo studente può scegliere, a seconda delle preferenze o delle necessità di tesi, i rimanenti insegnamenti fino a raggiungere il numero di trenta.

Per gli otto indirizzi proposti, gli insegnamenti caratterizzanti e gli insegnamenti consigliati sono i seguenti:

#### INDIRIZZO ELETTROCHIMICO-METALLURGICO

Insegnamenti caratterizzanti (sette)	anno
G 006 Mineralogia con esercitazioni pratiche	I
G 062 Metallografia	III
G 016 Esercitazioni di analisi chimica applicata	IV
G 039 Elettrochimica	IV
G 074 Chimica Fisica II	IV
G 060 Chimica Metallurgica	V
G 061 Corrosione e protezione dei metalli	V
<u>Insegnamenti consigliati (quattro su sette)</u>	
G 051 Chimica inorganica superiore	III o IV
G 045 Strutturistica chimica	III
G 044 Scienza dei metalli	IV
H 060 Esercitazioni di chimica industriale inorganica	IV
G 046 Chimica applicata (ai materiali da costruzione)	V
G 053 Chimica fisica dello stato solido	V
G 059 Cristallografia inorganica	V

#### INDIRIZZO ORGANOMETALLICO

Insegnamenti caratterizzanti (sei)	
G 006 Mineralogia con esercitazioni pratiche	I
G 051 Chimica inorganica superiore	III o IV
G 016 Esercitazioni di analisi chimica applicata	IV
G 039 Elettrochimica o G 027 Elettrochimica organica con eserc.	IV
G 035 Chimica fisica organica	IV
G 058 Chimica dei composti elemento-organici	V
<u>Insegnamenti consigliati (cinque su nove)</u>	
G 048 Complementi di matematica	III
G 045 Strutturistica chimica	III
G 040 Chimica quantistica	IV

G 080 Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno)	IV
G 025 Chimica organica superiore	IV
G 056 Cinetica chimica	IV
H 060 Esercitazioni di chimica industriale inorganica	IV
G 041 Chimica teorica	V
G 034 Spettroscopia molecolare	V

#### INDIRIZZO INORGANICO-STRUTTURISTICO

##### Insegnamenti caratterizzanti (sette)

G 006 Mineralogia con esercitazioni pratiche	I
G 051 Chimica inorganica superiore	III o IV
G 045 Strutturistica chimica	III
G 016 Esercitazioni di analisi chimica applicata	IV
G 039 Elettrochimica	IV
G 074 Chimica fisica II	IV
G 042 Spettroscopia	V

##### Insegnamenti consigliati (quattro su otto)

G 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
G 048 Complementi di matematica	III
G 040 Chimica quantistica	IV
H 060 Esercitazioni di chimica industriale inorganica	IV
G 044 Scienza dei metalli	IV
G 059 Cristallografia inorganica	V
G 053 Chimica fisica dello stato solido	V
G 041 Chimica teorica	V

#### INDIRIZZO CHIMICO-FISICO-TEORICO

##### Insegnamenti caratterizzanti (sei)

G 048 Complementi di matematica	III
G 045 Strutturistica chimica	III
G 075 Chimica fisica II	IV
G 040 Chimica quantistica	IV
G 041 Chimica teorica	V
G 042 Spettroscopia o G 034 Spettroscopia molecolare	V

##### Insegnamenti consigliati (cinque su otto)

G 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
I 048 Macchine calcolatrici (corso di laurea in Fisica)	II
I 011 Metodi matematici della fisica (corso di laurea in Fisica)	III
G 051 Chimica inorganica superiore	III o IV
G 080 Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno)	IV
G 039 Elettrochimica o G 027 Elettrochimica organica con eserc.	IV
G 044 Scienza dei metalli	IV
G 053 Chimica fisica dello stato solido	V

## INDIRIZZO INORGANICO-CHIMICO-FISICO

### Insegnamenti caratterizzanti (sei)

G 006 Mineralogia con esercitazioni pratiche	I
G 048 Complementi di matematica	III
G 016 Esercitazioni di analisi chimica applicata	IV
G 074 Chimica fisica II	IV
G 051 Chimica inorganica superiore	IV
G 039 Elettrochimica	IV

### Insegnamenti consigliati (cinque su nove)

G 045 Strutturistica chimica	III
G 040 Chimica quantistica	IV
G 056 Cinetica chimica	IV
G 044 Scienza dei metalli	IV
H 060 Esercitazioni di chimica industriale inorganica	IV
G 041 Chimica teorica	V
G 059 Cristallochimica inorganica	V
G 053 Chimica fisica dello stato solido	V
G 034 Spettroscopia molecolare	V

N. B. Gli studenti che intendono inserire l'insegnamento di "Chimica Teorica" dovranno altresì inserire propedeuticamente "Complementi di Matematica" e "Chimica Quantistica".

## INDIRIZZO CHIMICO-FISICO ORGANICO

### Insegnamenti caratterizzanti (otto)

G 106 Chimica dei composti Eterociclici	III
G 029 Chimica organica applicata	III
G 048 Complementi di matematica	III
G 035 Chimica fisica organica	IV
G 080 Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno)	IV
G 056 Cinetica chimica	IV
G 025 Chimica organica superiore	IV
G 034 Spettroscopia molecolare	V

### Insegnamenti consigliati (tre su cinque)

G 045 Strutturistica chimica	III
G 024 Esercitazioni di tecnica e sintesi speciali organiche	IV
G 027 Elettrochimica organica con esercitazioni	IV
G 026 Chimica macromolecolare	V
G 058 Chimica dei composti elemento-organici	V

## INDIRIZZO ORGANICO DI SINTESI

### Insegnamenti caratterizzanti (sette)

G 106 Chimica dei composti eterociclici	III
G 029 Chimica organica applicata	III
G 080 Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno)	IV
G 025 Chimica organica superiore	IV
G 035 Chimica fisica organica	IV
G 024 Esercitazioni di tecnica e sintesi speciali organiche	IV
G 033 Complementi di chimica	V

### Insegnamenti consigliati (quattro su nove)

H 025 Chimica organica industriale	III
G 027 Elettrochimica organica con esercitazioni	IV
H 057 Chimica industriale organica	IV
Chimica farmaceutica e tossicologica I o Chimica farmaceutica e tossicologica II (della Facoltà di Farmacia)	III o IV
G 056 Cinetica chimica	IV
G 028 Chimica delle fermentazioni	V
G 032 Chimica delle sostanze organiche naturali	V
G 058 Chimica dei composti elemento-organici	V
G 026 Chimica macromolecolare	V

Si fa presente che i corsi di "Chimica delle sostanze organiche naturali" e "Chimica delle fermentazioni" sono di particolare interesse per la Chimica di sintesi dei "fine chemicals" (farmaci, insetticidi, ecc.).

I corsi di "Chimica dei composti elemento-organici" e di "Chimica macromolecolare" interessano in particolare la chimica dei polimeri.

## INDIRIZZO BIO-ORGANICO

### Insegnamenti caratterizzanti (otto)

G 106 Chimica dei composti eterociclici	III
G 025 Chimica organica superiore	III
G 029 Chimica organica applicata	III
G 080 Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno)	IV
G 035 Chimica fisica Organica	IV
G 032 Chimica delle sostanze organiche naturali	V
G 028 Chimica delle fermentazioni	V
G 033 Complementi di chimica	V

### Insegnamenti consigliati (tre su quattro)

L 011 Chimica biologica oppure L.040 Biochimica applicata	III
G 024 Esercitazioni di tecnica e sintesi speciali organiche	IV
G 056 Cinetica chimica	IV
L 020 Farmacologia oppure Chimica farmaceutica e tossicologica I oppure Chimica farmaceutica e tossicologica II (Facoltà di Farmacia).	V

## INDIRIZZO ANALITICO APPLICATIVO

### Insegnamenti caratterizzanti (sette)

G 045	Strutturistica chimica	III
H 034	Misure elettriche	III o IV
G 074	Chimica fisica II	IV
G 016	Esercitazioni d'analisi chimica applicata	IV
G 080	Esercitazioni di preparazioni chimiche (IV anno)	IV
G 039	Elettrochimica o G 027 Elettrochimica organica con eserc.	IV
G 034	Spettroscopia molecolare	V

### Insegnamenti consigliati (quattro su sette)

G 006	Mineralogia con esercitazioni pratiche	I
G 051	Chimica inorganica superiore	III o IV
G 025	Chimica organica superiore	IV
G 033	Complementi di chimica	V
G 061	Corrosione e protezione dei metalli	V
G 053	Chimica fisica dello stato solido	V
G 026	Chimica macromolecolare	V

### SI PRESENTANO PERTANTO AGLI STUDENTI LE SEGUENTI POSSIBILITA'

- Scelta del piano di studio secondo lo statuto;
- Proposta di un piano di studio liberalizzato da sottoporre all'approvazione della Facoltà;
- Proposta di uno dei nove piani orientati sopra illustrati, da sottoporre all'approvazione della Facoltà.

Lo studente nel compilare lo stampato del piano di studio (da consegnare alla Segreteria della Facoltà entro il 31/12/1980) deve indicare alla voce "Indirizzo del corso" il tipo di piano di studio prescelto.

I piani di studio proposti negli anni precedenti e già approvati dalla Facoltà sono ritenuti validi anche se non conformi alle norme qui espresse.

Il piano di studio diventa operativo, ai fini della validità degli esami superati, solo dopo approvazione della Facoltà. Qualora il piano proposto non fosse accettato, lo studente sarà convocato dall'apposita Commissione per concordare le modifiche.

IL PRESIDE

F. to Prof. Marco Cugiani

## PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI

### I ANNO

### CHIMICA GENERALE ED INORGANICA I

Prof. Sergio Ceni

#### Atomi e loro struttura.

Individui chimici e miscele. Particelle elementari presenti nell'atomo. Isotopo, simboli degli elementi, pesi atomici relativi e assoluti. Difetto di massa. Primi modelli atomici. La quantizzazione dell'energia. Teoria di Bohr per l'atomo di idrogeno. Introduzione alla meccanica quantistica. L'atomo di idrogeno. Rappresentazione grafica degli orbitali. Rappresentazione grafica della densità elettronica radiale. La degenerazione orbitale. Classificazione degli orbitali e numeri quantici. I sistemi idrogenoidi. Espressione analitica dell'equazione d'onda di Schrödinger e interpretazione di  $\Psi$  come nuvola di carica. Livelli energetici degli atomi polielettronici. Principio di esclusione di Pauli e regola di Hund.

#### Il sistema periodico degli elementi.

Occupazione degli orbitali col crescere del numero di elettroni. La tavola periodica degli elementi. Energia di ionizzazione ed elettroni di valenza. Affinità elettronica.

#### Il legame chimico

Il legame ionico. Il legame covalente. Strutture di Lewis. Il legame dativo. Elettronegatività. Mesomeria e risonanza. Legame coordinativo e principio di elettroneutralità. Legame di idrogeno. Forze di van der Waals e altre interazioni elettrostatiche. Legame covalente e geometria molecolare. Orbitali ibridi. Orbitali molecolari. La molecola  $H_2$ . Regole di combinazione degli OA per costruire gli OM. Molecole biatomiche omonucleari. Molecole biatomiche eteronucleari. OM localizzati. OM delocalizzati. Legami tricentrici. Legame chimico nei metalli. Isolanti e semiconduttori.

#### Lo stato solido

Raggi atomici. Cristalli molecolari. Cristalli ionici. Altre strutture cristalline.

#### La materia allo stato gassoso

La pressione. Leggi dei gas. Teoria cinetica dei gas. Comportamento dei gas reali.

#### Termodinamica chimica.

Sistemi e funzioni di stato. Lavoro e calore. Energia interna e primo principio della termodinamica. Calore di reazione e entalpia. Condizioni standard e entalpie di varie trasformazioni. Termochimica. Energia di legame e calore di reazione. Tendenza a reagire di un sistema. En



tropia e secondo principio della termodinamica. Terzo principio della termodinamica. Energia libera. Energia libera e costante di equilibrio. Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. Dipendenza dalla temperatura di  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ .

#### Diagrammi di stato. Stato liquido e soluzioni.

Regola delle fasi e proprietà fisiche dei liquidi. Tensione di vapore delle soluzioni e leggi di Rault. Punto di ebollizione e punto di congelamento di una soluzione. Soluzioni ideali di due componenti volatili. La distillazione. Soluzioni non ideali. Soluzioni sature, solubilità. La pressione osmotica. Ripartizione di un soluto tra solventi immiscibili e solubilità dei gas nei liquidi. Lo stato colloidale. Coefficienti di attività.

#### Velocità di reazione

Ordine di reazione. Determinazione sperimentale dell'ordine di reazione. Processi elementari e meccanismo di reazione. Teoria della collisione e energia di attivazione. Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura. Reazioni fotochimiche e reazioni di ordine frazionario. Velocità di reazione e equilibrio chimico. Reazioni in soluzione. I catalizzatori.

#### Acidi e basi

Teoria di Arrhenius degli acidi e delle basi. Acidi e basi secondo Brønsted e Lewis. Forza degli acidi e delle basi. Prodotto ionico dell'acqua e pH. Acidi e basi deboli. Idrolisi. Soluzioni tampone. Gli indicatori. Titolazioni acidimetriche. Equilibri di dissociazione a più stadi.

#### Elettrochimica.

Conducibilità elettrica delle soluzioni acquose. Conducibilità molare. Proprietà delle soluzioni e coefficienti di Van't Hoff. Energia libera e lavoro elettrico. Le pile. Potenziali di ossido-riduzione. Impiego dei potenziali normali. Potenziali di ossido-riduzione variabili col pH. Potenziali di ossido-riduzione degli ioni complessi. Inversione della pila. Pile di concentrazione. Titolazioni potenziometriche. Misure potenziometriche del pH. L'elettrolisi. Prodotti dell'elettrolisi. Sovratensione. Leggi dell'elettrolisi. Processi elettrolitici industriali. Pile di pratico impiego.

#### Composti di coordinazione

Sguardo storico. Il legame coordinativo. Primi sviluppi. Teoria del legame di valenza. Teoria del campo cristallino. Teoria del campo dei leganti. Teoria degli orbitali molecolari. Leganti polidentati e chelanti. Applicazioni dei complessi in chimica analitica. Leganti a ponte. Carbonilmetalli e cianometallici. Complessi eta ( $\eta$ ). Composti di coordinazione e catalisi omogenea. Isomeria nei composti di coordinazione.

#### Radioattività e chimica nucleare

Stabilità nucleare e radioattività. Radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  e  $\gamma$  Rico

noscimento e misura della radioattività. Nuclidi radioattivi e famiglie radioattive naturali. Reazioni nucleari e radioattività artificiale. Impiego degli atomi radioattivi prodotti artificialmente. Fissione nucleare. Fusione nucleare. Elementi transuranici.

#### Appendice.

Rappresentazione grafica delle funzioni. Funzioni di una e più variabili. Linee di livello di una funzione. Superficie di livello di una funzione. Densità di probabilità. Densità di probabilità su una variabile. Densità di probabilità su due variabili. Densità di probabilità in tre dimensioni. Costanti di normalizzazione e conclusioni.

#### Chimica Inorganica

Proprietà periodiche. Gli ossidi e gli idruri. Idrogeno e ossigeno. I gas nobili. Gruppo VII B degli alogeni. Gruppo VI B dei calcogeni: lo zolfo. Gruppo V B dell'azoto. Gruppo IV B del carbonio. Gruppo III del boro: boro e alluminio. Contrazione lantanoidea. Gruppo I A dei metalli alcalini. Sottogruppo I B del rame: rame, cenni a argento e oro. Gruppo II A del berillio. Sottogruppo II B dello zinco. Il cromo. Il manganese (nelle sue applicazioni analitiche). Il ferro.

Gli argomenti riguardanti il calcolo del pH e il prodotto di solubilità, vengono trattati nell'ambito del corso di "Esercitazioni di Preparazioni Chimiche".

#### Testi consigliati

L. Malatesta, Chimica Generale, L. G. Guadagni, 1977.

B. H. Mahan, Chimica Generale e Inorganica, Ambrosiana, 1971.

L. Malatesta, Chimica Inorganica, L. G. Guadagni, 1975.

S. Cenini, Dispense di Chimica Generale, vol. I e II, CLUED, 1979.

#### **ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE**

**Prof. Francesca Porta**

Cenni alla struttura atomica. Atomi e molecole. Pes atomici relativi e pesi molecolari. Mole e peso molare; percentuale degli elementi in un composto. Formula minima e formula reale. Calcoli molarari semplici e rapporti ponderali.

Cenni sul legame chimico. Reazioni chimiche e calcolo dei coefficienti di reazione; reazioni tra ioni e cenni sulle reazioni acido-base; reazioni di ossido-riduzione. Calcoli stechiometrici in reazioni chimiche e rendimento delle reazioni.

Equivalenti ossidimetrici e acidimetrici. Peso equivalente. Soluzioni: diversi modi di esprimere le concentrazioni. Analisi volumetrica: titolazioni ossidimetriche e acido-base.

Gas: gas ideale. Cenni alla teoria cinetica. Cenni ai gas reali: equazione di van der Waals. Miscele di gas; gas saturi. Densità e peso molecolare.

Riepilogo di calcoli stechiometrici estesi e situazioni generali che coinvolgono solidi, soluzioni e gas.

Proprietà colligative delle soluzioni: tensione di vapore, legge di Raoult, ebullioscopia e crioscopia. Pressione osmotica.

Applicazioni di funzioni di stato: in particolare calcoli di  $\Delta H$ ; entalpie di formazione e di combustione.

Principi generali dell'equilibrio chimico; influenza della temperatura, della pressione e delle concentrazioni. Sistemi in fase omogenea ed eterogenea.

Equilibri in soluzione; dissociazione elettrolitica; prodotto ionico dell'acqua e pH. Acidi e basi secondo Arrhenius e secondo Brønsted. Soluzioni tampone. Curve di titolazione e indicatori.

Equilibri eterogenei; prodotto di solubilità.

Elettrochimica: applicazioni dei potenziali di ossido-riduzione e leggi di Faraday.

#### Tesi consigliati

M. Freni-A. Sacco, Stechiometria, L. G. Guadagni, Milano, 1977.

J. L. Rosenberg, Teoria ed applicazioni della Chimica Generale, Etas Libri.

### ISTITUZIONI DI MATEMATICHE I

Prof. Carla Maderna

#### Campi numerici

Campo dei numeri reali, sezioni inferiori di numeri razionali; aritmetica sulle sezioni; il campo reale come ampliamento del campo razionale; teorema di Dedekind; estremo superiore ed estremo inferiore di un insieme di numeri reali. Campo dei numeri complessi, rappresentazione geometrica, forma algebrica, forma trigonometrica, aritmetica sui numeri complessi; formula di De Moivre; radici  $n$ -esime di un numero complesso; il campo complesso come ampliamento del campo reale.

#### Cenni agli spazi metrici e nozioni elementari di topologia

$\mathbb{R}^n$  come spazio metrico con la distanza euclidea; punti di accumulazione e punti isolati; insiemi aperti, chiusi, compatti.

#### Funzioni reali di una variabile reale.

Rappresentazione geometrica; funzioni monotone, funzioni composte, funzioni inverse; nozione di limite, teorema della permanenza del segno, teoremi di confronto, limiti delle funzioni monotone, criterio di Cauchy; successioni numeriche; continuità e discontinuità; teorema di Weierstrass, teorema di Darboux-Riemann, teorema di Heine-Cantor; derivabilità, significato geometrico, derivata della funzione composta e della funzione inversa, derivate di ordine superiore; differenziabilità, significato geometrico; teorema di Rolle, teorema di Lagrange, teorema di

Cauchy, formula di Taylor; massimi e minimi delle funzioni derivabili; estremi assoluti, convessità e concavità, asintoti; infinitesimi e infiniti, teorema di sostituzione.

#### Integrale di Cauchy-Riemann

Area del trapezoide, integrale definito per una funzione continua, estensione a funzioni limitate su un compatto, teorema della media, funzioni primitive e funzioni integrali, teorema fondamentale del calcolo integrale, metodi di integrazione indefinita; integrali impropri.

#### Serie numeriche

Convergenza e divergenza, convergenza assoluta, serie a termini alternati, incondizionata convergenza.

#### Testo consigliato

G. Zvirner, Lezioni di Analisi Matematica, Vol. I, C.E.D.A.M., Padova.

### ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE I

Prof. Lino Di Martino

#### Algebra vettoriale

Vettori nella meccanica e nella fisica. Vettori geometrici. Il piano e lo spazio della geometria cartesiana. Lo spazio euclideo  $\mathbb{R}^n$ ; prodotto scalare, norma di un vettore, ortogonalità di vettori, proiezioni, angolo fra vettori, vettori unitari. Spazio lineare generato da un insieme di vettori di  $\mathbb{R}^n$ , indipendenza lineare, basi e dimensione. Lo spazio complesso  $\mathbb{C}^n$ . Disuguaglianza di Cauchy-Schwarz e disuguaglianza triangolare in  $\mathbb{R}^n$  e  $\mathbb{C}^n$ .

#### Geometria analitica in $\mathbb{R}^n$ .

Studio di rette e piani in  $\mathbb{R}^n$ . Prodotto vettoriale e prodotto misto in  $\mathbb{R}^3$ ; applicazioni geometriche. Sezioni coniche: eccentricità, equazioni polari delle coniche. Coniche simmetriche rispetto all'origine. Equazioni cartesiane delle coniche.

#### Spazi vettoriali

Spazi vettoriali astratti: assiomi, prime proprietà, esempi. Sotto-spazi. Insiemi dipendenti e indipendenti, sistemi di generatori, basi, dimensione. Coordinate di un vettore rispetto a una base. Classi d'isomorfismo di spazi vettoriali finitamente dimensionali: il modello  $K^n$ .

#### Spazi euclidei

Elementi di geometria: prodotto scalare, norma, proiezioni, etc. in spazi euclidei reali e complessi. Insiemi ortogonali e ortonormali; procedimento di ortogonalizzazione di Gram-Schmidt. Complementi ortogonali: teorema di decomposizione ortogonale. Approssimazione di un elemento di uno spazio euclideo mediante elementi di un sottospazio di dimensione finita: approssimazione di funzioni continue in  $(0, 2\pi)$  median

te polinomi trigonometrici, coefficienti di Fourier.

#### Applicazioni lineari e matrici.

Applicazioni lineari: proprietà elementari, esempi. Nucleo e immagine, teorema della dimensione. Operazioni algebriche sulle applicazioni lineari. Matrici: definizioni, operazioni algebriche sulle matrici. Teorema fondamentale d'isomorfismo fra lo spazio  $L(V, W)$  delle applicazioni lineari e lo spazio delle matrici  $M(m, n)(K)$ . Composizione di applicazioni lineari e prodotto di matrici. Matrici che rappresentano una stessa appl. lineare: similarità fra matrici. Applicazioni lineari iniettive, suriettive, invertibili. Invertibilità di appl. lineari e matrici.

Determinanti: assiomi per una funzione determinante, calcoli di determinanti, teorema di unicità, determinante di un prodotto di matrici, formule di Laplace per lo sviluppo dei determinanti, determinante di una trasposta, esistenza dei determinanti, esistenza dell'inversa di una matrice  $A$  con  $\det A \neq 0$ , calcolo dell'inversa. Regola di Cramer.

Sistemi di equazioni lineari: nomenclatura, interpretazione in termini di matrici e applicazioni lineari. Teorema del rango (senza dimostrazione), teorema di Rouché-Capelli. Descrizione dell'insieme delle soluzioni nel caso omogeneo e non omogeneo. Regola di Kronecker (orlatura). Metodo generale di soluzione dei sistemi lineari.

#### Autovalori e autovettori

Autovalori e autovettori di un'applicazione lineare, di una matrice. Il polinomio caratteristico: ricerca degli autorevoli e degli autospazi di un operatore. Il problema della diagonalizzazione di un operatore (di una matrice): esistenza di una base di autovettori (il caso di autovalori distinti, il caso generale)

#### Testi consigliati

T. M. Apostol, Calcolo II - Geometria, ed. Boringhieri.

S. Lang, Algebra lineare, ed. Boringhieri.

### **FISICA SPERIMENTALE I**

Prof. Sergio Micheletti

#### Introduzione

Grandezze fisiche; fenomeni e leggi fisiche; misura delle grandezze; sistemi ed unità di misura; grandezze scalari e vettoriali.

#### Cinematica del punto materiale

Sistemi di riferimento; spostamento; traiettoria; moto rettilineo e moto piano; trasformazione galileiana.

#### Dinamica del punto materiale

Principio d'inerzia; forza e massa; seconda legge di Newton; quantità di moto; momento della quantità di moto; principio di azione e reazione;

leggi di forze: forza peso, forza di gravitazione, forza d'attrito, forze elastiche; momento di una forza; sistemi di riferimento inerziali e non; forze apparenti o inerziali.

#### Lavoro ed energia

Lavoro compiuto da una forza; energia cinetica; teorema dell'energia cinetica; forze conservative; energia meccanica; moto di una particella sotto l'azione di forze conservative.

#### Dinamica di un sistema di particelle

Centro di massa e suo moto; quantità di moto e momento della quantità di moto; sistemi isolati: forze interne ed esterne; teoremi di conservazione; urto elastico ed anelastico.

#### Dinamica elementare del corpo rigido

Moto traslatorio; moto rotatorio: energia cinetica rotazionale, momento d'inerzia; equazioni del moto di un corpo rigido ruotante; moto rototraslatorio.

#### Statica

Equilibrio del corpo rigido; equilibrio stabile, instabile ed indifferente in un campo di forze.

#### Oscillazioni

Il pendolo: moto armonico; oscillazioni smorzate e forzate; risonanza.

#### Meccanica dei fluidi

Pressione; densità; fluidi ideali; principi di Pascal ed Archimede; fluidi reali; forze intermolecolari; tensione superficiale; capillarità; moto stazionario dei fluidi non viscosi; viscosità; moto laminare; regimi viscosi e numero di Reynolds.

#### Meccanica statistica

Sistemi macroscopici come insiemi di particelle; specificazione dello stato di un sistema; elementi di calcolo delle probabilità: distribuzione binomiale.

Postulati statistici; numero di stati accessibili ad un sistema macroscopico; vincolo; proprietà dello stato di equilibrio; irreversibilità.

Interazione tra sistemi, interazione termica; temperatura; determinazione della temperatura assoluta; scale di temperatura e termometri; sistemi in contatto con un serbatoio di calore: la distribuzione canonica.

Lavoro; energia interna; calore; capacità termica; calori specifici; energia e pressione media in un gas ideale; equazione di stato dei gas ideali.

Entropia.

L'approssimazione classica: teorema dell'equipartizione dell'energia e calore specifico dei solidi.

Entropia di un sistema: macchine termiche e ciclo di Carnot.

N. B. Gli argomenti vengono prima esposti e discussi a lezione e poi ripresi con esempi e problemi nelle esercitazioni che sono parte integrante ed importante del corso.

#### Testi consigliati

C. Kittel ed altri, Meccanica - La Fisica di Berkeley, Vol. 1, Zanichelli.

F. Reif, Fisica Statistica - La Fisica di Berkeley, Vol. 5, Zanichelli.

### MINERALOGIA CON ESERCITAZIONI PRATICHE

Prof. Gustavo Fagnani

#### Significato della Mineralogia per i Chimici

Sviluppo storico della Mineralogia. Gli elementi chimici, i minerali, le rocce. Costituzione della Terra. Composizione della crosta terrestre.

#### Proprietà fisiche dei minerali

Peso specifico e metodi per determinarlo, picnometri, liquidi pesanti, bilancia di Westphal. Applicazioni pratiche in laboratorio e nell'industria. Fusibilità. Proprietà magnetiche: applicazioni in laboratorio e nell'industria. Separatori magnetici isodinamici. Dilatabilità. Conducibilità termica. Frattura e sfaldatura. Piezoelettricità.

#### Metodi introduttivi alla cristallografia

I cristalli. Elementi morfologici dei cristalli. Elementi di simmetria. Goniometri e misura dei cristalli. Legge di Hally. Croci assiali, angoli, indici. Quadro generale della cristallografia. Gruppi, Sistemi cristallini. Rappresentazione grafica dei cristalli. Proiezione stereografica.

#### Proprietà ottiche dei cristalli

Luce comune e luce polarizzata. Riflessione e rifrazione. Indici di rifrazione e metodi per determinarli. Indicatrici ottiche nei cristalli uniaxiali, biaxiali, dimetrici e trimetrici. Cristalli uniaxiali e biaxiali. Uso della luce polarizzata nello studio ottico dei cristalli. Microscopio per cristalli e suo impiego. Esame microscopico dei cristalli naturali e sintetici. Pleocroismo. Colori di interferenza. Figure di interferenza. Rotazione rotatoria.

#### Struttura dei cristalli

Struttura cristallina. Reticolo cristallino. Reticolo cristallino omogeneo periodico discontinuo. Filari, piani, reticolo spaziale, simmetria. I reticoli di Bravais. I cristalli e i raggi X. Diffrazione dei raggi X nei reticoli cristallini. Esperienza di Max Von Laue. Esperimento di Bragg. Metodi di analisi roentgenografia. Metodo delle polveri. Tipi di strutture. Raggi ionici e numero di coordinazione. Strutture cristalline. Nesosilicati (olivina, granato). Sorosilicati (calamina). Cinosilicati (tormalina, berillo). Inosilicati (anfibioli, pirosseni). Filosilicati

cati (miche, minerali delle argille). Tectosilicati (feldspati, feldspati di, zeoliti).

#### Polimorfismo e Isomorfismo

Sistemi monotropi ed enantiotropi: applicazioni pratiche. Determinazione dei punti di trasformazione. DTA = analisi termica differenziale. Isomorfismo: elementi vicarianti; isotopia; formazione di cristalli misti.

#### Processi minerogenetici

Processo magmatico, processo sedimentario, processo metamorfico.

#### Mineralogia sistematica

Criteri di classificazione: solfuri; aloidici; ossidi; carbonati; solfati; fosfati; silicati. Di tutti i gruppi di minerali vengono presentati e descritti i minerali di interesse per la chimica.

Le lezioni sono accompagnate da esercitazioni pratiche su apparecchi ed impianti usati nella diagnosi mineralogica.

#### Testo:

Verrà precisato prima dell'inizio delle lezioni.

## I o II ANNO

### CHIMICA ORGANICA I

Prof. Luigi Canonica

#### Introduzione alla Chimica organica

Caratteristiche generali dei composti organici e delle loro reazioni. Metodi per la determinazione della formula bruta dei composti organici; cenni sull'analisi elementare organica e sulla spettrometria di massa.

Valenze del carbonio e struttura sterica dei suoi composti. Stereoisomeri ottici e loro separazione; chiralità e prochiralità, convenzioni di Fischer e di Cahn-Ingold-Prelog. Molecole a più centri asimmetrici; sintesi asimmetriche.

#### Gli alcani

Serie omologhe, nozioni generali sulla nomenclatura dei composti organici. Caratteristiche dei metodi di laboratorio e dei metodi industriali per la preparazione dei composti organici.

Metodi di preparazione degli alcani. Nozioni generali sulle proprietà fisiche dei composti delle serie omologhe. Calori di combustione degli alcani.

Reazioni degli alcani. Meccanismo delle reazioni di sostituzione;

reazioni radicaliche, nucleofile ed elettrofile. Processi a controllo cinetico ed a controllo termodinamico. Effetti induttivi ed effetti sterici.

Petroli: cenni sulla composizione, l'origine e la tecnologia; il petrolio quale fonte di energia e quale materia prima per l'industria chimica.

#### Gli alcheni

Struttura e stereoisomeria. Attribuzione della configurazione agli stereoisomeri etilenici, loro stabilità ed inversione. Nomenclatura sistematica E, Z.

Preparazione degli alcheni. Idrogenazione del doppio legame e catalizzatori utilizzati; cenni sulla catalisi eterogenea.

Reazioni degli alcheni; addizioni ioniche e radicaliche; regola di Markownikow e sua interpretazione. Reazioni di ossidazione del doppio legame.

Dieni e polieni. Struttura e mesomeria dei dieni coniugati, energia di risonanza. Preparazione e reazioni dei dieni; sintesi di Diels-Alder.

Gomma naturale e gomma sintetica. Processi di polimerizzazione e loro meccanismo.

#### Gli alchini

Struttura. Metodi di preparazione dell'acetilene e dei suoi omologhi. Reazioni degli alchini: reazioni di addizione e di polimerizzazione.

#### Gli alogenoderivati alifatici

Mono e polislogenoderivati saturi: preparazione e proprietà. Alogenoderivati non saturi: preparazione e proprietà. Solventi clorurati.

Composti organometallici: caratteristiche e metodi di preparazione generali; i composti di Grignard.

#### Gli alcoli

Metodi di preparazione. Proprietà generali degli alcoli: il legame di idrogeno. Reazioni degli alcoli. Metanolo ed etanolo; alcoli etilenici. Trasposizione di Wagner-Meerwein. Eteri: preparazione e proprietà.

#### Le aldeidi e i chetoni

Struttura dei composti carbonilici. Metodi di preparazione delle aldeidi e dei chetoni. Reazioni delle aldeidi e dei chetoni; reazioni di sostituzione elettrofila e reazione dell'aloformio; reazioni di addizione nucleofila ed elettrofila al carbonile; condensazione aldolica. Derivati azotati per la caratterizzazione dei composti carbonilici. Trasposizione di Beckmann e reazione di Baeyer-Villiger. Riduzione dei composti carbonilici; trasposizione pinacolinica. Sintesi di Wittig. Aldeidi e chetoni non saturi.

#### Gli acidi carbossilici

Caratteristiche generali. Metodi di preparazione; sintesi malonica e sintesi acetacetica. Sintesi di Claisen; tautomeria chetoenolica chetoenolica e metodi per lo studio degli equilibri chimici. Proprietà degli acidi grassi: acidità ed effetti induttivi. Acidi non saturi.

Derivati funzionali degli acidi carbossilici: alogenuri acilici ed anidridi. I chetoni. Ammidi, nitrili e loro derivati; isonitrili. Demolizioni di Barbier-Wieland e di Wettstein, Meystre e Miescher.

Esteri: reazione di esterificazione e suo meccanismo; altri metodi di preparazione degli esteri e loro reazioni. Gli ortoesteri.

I grassi: struttura, composizione e biosintesi; caratteri analitici generali. Cenni sull'uso delle tecniche isotopiche in chimica organica. I fosfolipidi. I saponi ed i tensioattivi di sintesi.

#### I nitrocomposti alifatici

Struttura e tautomeria aci-nitro. Metodi di preparazione; proprietà e reazioni dei nitrocomposti alifatici primari, secondari e terziari.

#### Le ammine alifatiche

Struttura e caratteristiche generali. Metodi di preparazione, demolizioni di Hofmann, di Curtius e di Schmid. Isocianati ed uretani.

Proprietà delle ammine e loro carattere basico. Reazioni delle ammine; separazione delle ammine primarie, secondarie e terziarie; sintesi di Mannich.

Sali e basi ammoniacali quaternari; metilazione esauriente di Hofmann e meccanismi relativi. I diazocomposti alifatici; sintesi di Arndt-Eistert.

#### I composti organici nello zolfo

Tioli: metodi di preparazione, proprietà e reazioni; equilibri ossidoriduttivi. Tioeteri, sali di solfonio, solfosidi e solfoni.

#### I composti polifunzionali

Epossidi e glicoli: preparazione, proprietà e reazioni. Idrossialdeidi e idrossichetoni; sintesi aciloinica. Dialdeidi e dichetoni.

Idrossiacidi: preparazione; reazione di Reformatsky, di Michael e di Darzens; proprietà; lattidi e lattoni.

Ammidi: preparazione e proprietà; strutture e sali degli amminocidi naturali; le proteine.

Chetoacidi. Acidi bicarbossilici e loro proprietà. Acidi idrossipolicarbossilici.

#### Testi consigliati

R. T. Morrison, R. N. Boyd, Chimica organica, ed. Ambrosiana.

R. Fusco, V. Rosnati, G. Bianchetti, Chimica organica, ed. Ambrosiana.

R. O. Norman, Principi di Chimica organica, ed. Piccin.

I. D. Roberts, R. Stewart, M. C. Caserio, Organic Chemistry, Benjamin ed.

#### Eserciziario

R. Barlet, J. L. Pierre, La Chimica Organica attraverso gli esercizi, ed Ambrosiana (1972).

#### **ESERCITAZIONI DI DISEGNO DI ELEMENTI DI MACCHINE**

**Prof. Bruno Rindone**

Il corso di "Esercitazioni di disegno di elementi di macchine" è strettamente collegato con quello di Chimica Organica I, costituendone in sieme commento ed esercitazione. Le lezioni consistono in problemi riguardanti gli argomenti principali del corso di Chimica Organica I, che vengono risolti con l'attiva partecipazione degli studenti. Pertanto, per quanto riguarda gli argomenti del corso ed i testi consigliati, si faccia riferimento al programma di Chimica Organica I. Durante il corso alcune lezioni verranno dedicate ad una panoramica della letteratura chimica ed al suo utilizzo.

Le ore dedicate al corso di "Esercitazioni di disegno di elementi di macchine" saranno scaglionate lungo tutto l'arco dei due semestri del I o del II anno di corso e saranno approssimativamente la metà delle ore complessive dedicate ai corsi di Chimica Organica I ed Esercitazioni di disegno di elementi di macchine.

La prova d'esame per i due insegnamenti sarà articolata in una prova scritta sugli argomenti svolti nelle ore di esercitazione ed una prova orale sull'insieme della materia.

#### Eserciziario

R. Barlet e J. L. Pierre, La chimica organica attraverso gli esercizi e i problemi, Editrice Ambrosiana, Milano.

## II ANNO

### **CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II**

**Prof. Vladimiro Scatturin**

Le particelle fondamentali secondo la meccanica classica e ondulatoria

Moto traslazione, rotazionale, vibrazionale; moti in campo coulombiano: loro energia e caratteristiche nell'ambito degli atomi e delle molecole.

Struttura e proprietà dell'atomo

Orbitali idrogenoidi e numeri quantici. Configurazioni elettroniche e sistema periodico. Energie degli orbitali e regole di Slater.

Dimensioni atomiche. Potenziali di ionizzazione e affinità elettronica. Compattezza degli atomi e periodicità delle proprietà chimiche de-

gli atomi.

#### Legame chimico e sue proprietà generali

Legame metallico, covalente ed ionico. Proprietà direzionali del legame chimico. Dimensioni ed energie del legame chimico.

Covalenza e polarità del legame. Elettronegatività degli atomi in un legame. Entalpia di formazione dei composti.

#### Legame chimico e stati di aggregazione

Stati di aggregazione e forze di Van der Waals. Ioni e loro configurazioni elettroniche. Energia del legame ionico.

Impacchettamento di ioni e cristalli ionici. Strutture compatte. Interstizi nelle strutture compatte e numeri di coordinazione. Dimensioni degli ioni e strutture cristalline ioniche.

Energie reticolari ioniche. Ciclo di Born-Haber. Stabilità dei composti ionici. Generalizzazione del ciclo di Born-Haber.

#### Reattività dei composti e loro proprietà chimiche

##### a) Acidi e basi di Lewis

Definizione. Classificazione degli elettrofili e dei nucleofili. Neutralizzazioni e sostituzioni. Grandezze termodinamiche ed equilibrio chimico. Acidi e basi duri e molli.

Acidi e basi di Brønsted: forza, ruolo del solvente, struttura.

##### b) Riducenti ed ossidanti

Formalismi. Energia libera e lavoro elettrico. Potenziali normali e diagrammi dell'energia libera. Potenziali di elettrodo ed attività: formazione di acidi e basi, prodotti poco solubili, complessi. Diagrammi potenziali / Attività nei vari sistemi chimici.

##### c) Leganti e nuclei centrali

Composti di coordinazione. Nuclei e leganti come acidi e basi di Lewis; Metodi stereochimici, di determinazione della struttura dei complessi.

Il legame nei complessi: teoria del campo cristallino e dell'orbitale molecolare. Serie spettrochimica. Complessi organometallici. Stabilità dei composti di coordinazione.

#### Testi consigliati

K. B. Harvey, G. B. Porter, Introduction to Physical Inorganic Chemistry, Ed. Addison & Wesley, Pub. Co. Inc.

F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Ed. Interscience Publishers.

R. B. Heslop, P. L. Robinson, Inorganic Chemistry.

F. Basolo, R. Johnson, Coordination Chemistry, Ed. Benjamin Inc.

## ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

Prof. Ugo Sartorelli

### PARTE GENERALE

Acidi, basi ed anfotiti.

Solubilità e prodotto di solubilità

Variazione della solubilità in funzione del  $P_s$ , del  $pH$ , delle  $K_a$  e per formazione di complessi;  $pH$  di precipitazione in funzione della concentrazione, del  $P_s$  e delle  $K_a$ .

Complessi

Stabilità dei complessi in funzione delle  $K_i$ , del  $pH$  e delle  $K_a$ .

Ossidanti e riducenti

Variazione del potenziale di ossido-riduzione in funzione della concentrazione, del  $pH$  e per formazione di complessi o di composti poco solubili.

### PARTE SPECIFICA

Descrizione degli elementi secondo il seguente schema: stati di ossidazione; stabilità degli ioni in funzione del  $pH$ ; composti poco solubili; complessi; ossido-riduzioni.

Correlazioni tra ioni ugual carica e posizione occupata dai rispettivi elementi nel sistema periodico.

Suddivisione dei cationi in sei gruppi analitici.

Separazione e reazioni specifiche dei cationi e degli anioni.

In particolare durante le esercitazioni in laboratorio, viene esaminato dapprima il comportamento chimico, specie in soluzione acquosa, di ioni, composti e complessi di elementi che appartengono ad uno stesso gruppo analitico, quindi vengono eseguite analisi di soluzioni, di composti o di miscele di composti, allo scopo di riconoscerne i componenti.

Tesi consigliati

G. Charlot, Analisi chimica qualitativa - Equilibri in soluzione, Piccin Ed.

F. P. Treadwell, Chimica analitica, Vol. I: Analisi qualitativa, Vallardi.

A. I. Vogel, Marco and semimicro qualitative inorganic analysis, Longman.

## ISTITUZIONI DI MATEMATICHE II

Prof.ssa Flavia De Tisi

Programma d'esame

Serie numeriche

Convergenza, divergenza, serie indeterminata. Serie di Mengoli, armonica, geometrica. Criteri di convergenza. Convergenza assoluta, serie con termini di segno alternato, serie a termini positivi. Operazioni,

proprietà associativa, dissociativa, commutativa per le serie.

Successioni e serie di funzioni

Convergenza, divergenza in un insieme. Convergenza assoluta ed uniforme.

Serie di potenze nel campo reale. Sviluppo in serie di Taylor

Intervallo e raggio di convergenza. Serie di Taylor e di McLaurin. Condizioni di sviluppabilità.

Insiemi di punti in uno spazio ad n-dimensioni

Punti interni, esterni, di frontiera, di accumulazione, isolati. Insiemi aperti, chiusi, limitati, connessi, semplicemente connessi, convessi.

Calcolo differenziale per le funzioni di più variabili reali

Definizione di funzione, insieme di definizione, limiti e continuità. Derivate direzionali, derivate parziali, derivate successive. Differenziabilità, proprietà delle funzioni differenziabili. Differenziali successivi. Formula di Taylor e di McLaurin. Punti estremanti.

Funzioni implicite

Generalità. Teorema del Dini, massimi e minimi, sviluppo in serie.

Integrazione delle funzioni reali di più variabili reali

Curve regolari e generalmente regolari; curve rettificabili; lunghezza di una curva. Integrali lungo una linea. Forme differenziali, differenziali esatti. Integrali di campo piano. Cambiamento di variabile negli integrali di campo. Legame fra integrali curvilinei e integrali di campo: teorema di Green e di Gauss.

Testo consigliato

Zwirner, Lezioni di analisi matematica, vol. II, Cedam.

## ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE II

Prof.ssa Luisa Potenza - Zauli

Elementi della teoria delle coniche e delle quadriche

Coniche come luoghi geometrici: fuochi, direttrici, eccentricità. Riconoscimento di coniche in base al comportamento all'infinito: invarianti. Tangente ad una conica. Fasci di coniche. Sfera, cilindro, cono.

Equazioni differenziali ordinarie del primo ordine

Teoremi di esistenza ed unicità. Integrali particolari, singolari. Integrale generale. Integrazione di alcuni tipi di equazioni differenziali: equazioni differenziali esatte, a variabili separate o separabili, del tipo  $y' = f(ax + by)$ , lineare, omogenee, di Bernoulli. Ricerca del fattore integrante.

### Equazioni differenziali ordinarie di ordine superiore

Teoremi di esistenza e unicità. Equazioni differenziali lineari omogenee e non a coefficienti costanti e non costanti: integrale generale, Wronskiano, teorema di Liouville. Integrazione delle equazioni differenziali lineari omogenee e non a coefficienti costanti.

### Approssimazioni numeriche nelle operazioni aritmetiche

Errore inerente, errore generato, errore di troncamento. Propagazione degli errori nelle operazioni. Stabilità.

### Risoluzione numerica dei sistemi lineari

Metodi diretti di Gauss e Gauss Jordan. Scelta del pivot. Calcolo del determinante e dell'inversa di una matrice. Autovalori ed autovettori. Successioni e norme di vettori e matrici. Analisi dell'errore all'indietro. Sistemi indeterminati, sovradeterminati. Sistemi malcondizionati. Metodi iterativi: convergenza, criteri di fine iterazione e loro precisione. Metodi di Jacobi e Gauss Seidel. Condizioni sufficienti per la convergenza.

### Risoluzione numerica di equazioni algebriche e trascendenti

Metodi iterativi delle corde e delle tangenti. Condizioni e velocità di convergenza. Criteri di fine iterazione.

Limitazione e separazione delle radici di un polinomio: teorema di Budan Fourier.

### Approssimazioni di funzioni

Classe di funzioni approssimanti. Distanza tra due funzioni.

Criteri per misurare la precisione dell'approssimazione. Approssimazione ai minimi quadrati: caso discreto; caso continuo e loro precisione.

### Testo consigliato

Zwirner, Lezioni di analisi matematica, vol. II, Cedom.  
Dispense redatte dall'incaricato.

## **FISICA SPERIMENTALE II**

**Prof. Ettore Fiorini**

### Campo elettrostatico.

Introduzione ai campi vettoriali.

Il campo elettrostatico. Legge di Coulomb. Campo e potenziale elettrostatico. Teorema di Gauss.

Linee di forza.

Dipolo elettrico e suo campo.

Induzione totale, esperienze e applicazioni.

Campo dato da uno strato piano semplice e doppio di carica. Campo di una sfera carica.

Campo alla superficie di un conduttore.

Capacità di un conduttore. Capacità di una sfera.

Condensatori piani, sferici, cilindrici. Condensatori in serie e in parallelo.

Energia immaginata in un condensatore.

Energia di un campo elettrostatico.

I dielettrici. Definizione di polarizzazione e di campo di induzione elettrica.

Generalizzazione delle leggi elettrostatiche ai dielettrici omogenei.

### Elettromagnetismo

Legge di Ohm e sua estensione a circuiti aperti e chiusi. Definizione di forza elettromotrice.

Resistenza in serie e in parallelo.

Principi di Kirchoff.

Influenza della temperatura sulla resistenza. Superconduttività, sue applicazioni.

Effetti termici, chimici e magnetici della corrente elettrica.

Legge di Joule e applicazioni.

Trasformazioni dell'energia elettrica in calore.

Vettore induzione magnetica di una corrente definito a mezzo di una carica in movimento e di una corrente elementare.

Proprietà vettoriali del vettore B. Campo magnetico generato da una corrente elettrica.

Forza tra un elemento di corrente ed un filo generico. Sistemi di unità di misura (MKSA) e (C. G. S.) e. m. .

Campo magnetico ed induzione magnetica generate nel vuoto da un elemento di filo percorso da corrente. Leggi elementari di Laplace.

Legge di Biot e Savart.

Forza tra due elementi di filo percorsi da corrente nei vari sistemi di misura. Definizione di ampère assoluto.

Non conservativa del vettore H. Legge della circuitazione di Ampère. Applicazioni al campo di un filo rettilineo e di un solenoide.

Magneti naturali. Analogia tra campo di una spira e di un dipolo. Correnti di Ampère.

Introduzione del mezzo nelle definizioni di B ed H. Permeabilità e suscettività magnetica.

Corpi dia. para e ferromagnetici. Ciclo di isteresi.

Campo B ed H in un solenoide in presenza di un mezzo polarizzabile.

Dipendenza dal mezzo delle forze tra magneti, tra correnti e tra correnti e magneti.

Variazioni di flusso di induzione concatenato con un circuito.

Induzione elettromagnetica.

Forza elettromotrice di induzione. Legge di Neumann-Lenz. Legge di Felici.



Legge elementare di induzione. Flusso tagliato.

Seconda equazione di Maxwell.

Esperienze elementari di autoinduzione. Definizione di induttanza e la sua misura.

Correnti di Foucault. Loro conseguenze.

Chiusura ed apertura di un circuito con induttanza.

Energia di un campo magnetico di una corrente.

Mutua induzione. Il trasformatore.

Generazioni di corrente alternata.

Effetti magnetici, termici e chimici di una corrente alternata.

Valori efficaci e potenza di una corrente alternata. Corrente wattata e dewattata.

Circuito con resistenza e induttanza, resistenza e capacità, resistenza, induttanza e capacità.

Impedenza e reattanza capacitativa e induttiva.

Oscillazioni smorzate e forzate. Analogia meccanica.

Equazioni di Maxwell.

Correnti di conduzione e di spostamento. Vettore di Poynting.

Soluzione delle equazioni di Maxwell per onde polarizzate piane di un dielettrico omogeneo.

Generalità sulle onde elettromagnetiche. Oscillatori e rivelatori.

Radio e televisione.

Teoria elettromagnetica della luce.

Cenni di teoria elettronica nei metalli.

Effetto Volta, Catena metallica.

Effetto Seebeck o termoelettrico. Coppie termoelettriche.

Effetto termoionico e fotoelettronico.

Particella mobile in campo elettrico e magnetico.

Forza di Lorenz.

Determinazione della carica elementare (esperienza di Millikan).

Determinazione del rapporto  $e/m$  dell'elettrone.

### Ottica

Descrizione delle varie radiazioni elettromagnetiche, loro sorgenti e rivelatori. Il laser.

Leggi dell'ottica geometrica. Riflessione e rifrazione.

Velocità di propagazione. Indice di rifrazione assoluto e relativo.

Angolo limite.

Cammino ottico.

Costruzione grafica e analitica delle immagini.

Specchio piano. Lamina a facce piane e parallele.

Prisma. Angolo di deviazione minima. Dispersione normale e anomala.

Lente sottile

Il microscopio.

Interferenza luminosa. Esperienza di Young e Fresnel.

Localizzazione delle frange.

Interferenza in una lamina piana.

Anelli di Newton.

Interferometro di Michelson.

Diffrazione. Principio di Huyghens-Fresnel.

Trattazione elementare della diffrazione da una fenditura.

Reticolo di diffrazione e suo potere separatore.

Potere separatore di un microscopio elettronico.

Polarizzazione della luce per rifrazione, riflessione birifrangenza.

Legge di Malus.

Polarizzatore a nicol.

Lamina quarto d'onda e mezzo d'onda.

Polarizzazione rettilinea ed ellittica.

Rotazione del piano di polarizzazione. Polarimetri.

Potere rotatorio magnetico.

Birifrangenza artificiale, elettrica e meccanica.

### Cenni di struttura della materia

Le prime teorie quantistiche. Analogia tra onde e corpuscoli.

Il principio di indeterminazione di Heisenberg.

Cenni alle particelle elementari ed agli acceleratori di particelle.

Il nucleo. Suo raggio e sua massa. Energia di legame.

Isotopi, isotoni e isomeri. Separazione isotopica.

La radioattività e le principali reazioni nucleari.

La fissione e la fusione. Loro applicazioni.

E' indispensabile che gli studenti si abituino ad usare indifferentemente i seguenti sistemi di unità di misura:

(C. G. S.)<sub>es</sub> - (C. G. S.)<sub>em</sub>

(M. K. S. A.) - (C. G. S.) doppio dimetrico.

### Libri di testo consigliati

M. Alonso, E. J. Finn, Elementi di Fisica per l'Università, vol. II, Bologna, Addison Wesley Publishing Company.

N. Frank, Introduzione allo studio dell'elettromagnetismo e dell'ottica, Casa Editrice Ambrosiana.

A. Gigli Berzolari, Introduzione all'elettromagnetismo, La Goliardica Pavese.

B. Rossi, Ottica, Ed. Tamburini.

D. Cattani, Fondamenti di Fisica - Elettromagnetismo ed ottica, Ed. Tamburini.

La Fisica di Berkeley, Traduzione, Zanichelli.

## ESERCITAZIONI DI FISICA SPERIMENTALE

Prof. Pietro Negri

### PARTE I

#### Elementi di statistica e teoria degli errori

Probabilità totale e composta. Distribuzione binomiale. Distribuzione di Poisson. Variabili fisiche come variabili casuali. Sensibilità e precisione. Frequenza assoluta e frequenza relativa. Media, modo e mediana. Varianza e deviazione standard. Distribuzione di probabilità integrale. Media e varianza della distribuzione binomiale e di Poisson. Distribuzione normale o gaussiana. Media e varianza della gaussiana. Valore più probabile di una grandezza misurata con errori gaussiani. Media e varianza di una funzione lineare di più variabili. Distribuzione delle medie ed errore standard della media. Correzione di Bessel. Media pesata. Propagazione degli errori. Metodo dei minimi quadrati, caso lineare e caso non lineare. Criterio del  $\chi^2$  per la prova di adattamento di una distribuzione sperimentale a una distribuzione teorica.

#### Testo consigliato.

S. Ratti e L. Tallone, Analisi delle osservazioni, (reperibile in biblioteca dell'Istituto di Fisica).

### PARTE II

#### Strumenti di misura ed esercizi di fisica

Bilancia di torsione. Voltmetro di Lord Kelvin. Richiami di elettrostatica. Condensatori. Forze sulle armature. Forze sul dielettrico. Voltmetro a quadranti. Amperometro assoluto. Amperometro Dépréz-D'Arsonval. Magneti permanenti. Moto dell'equipaggio mobile del galvanometro. Flussometro. Solenoide di Rogowski. Galvanometro balistico. Microscopio semplice e composto. Canocchiale.

#### Testo consigliato

E. Perucca, Fisica generale e sperimentale, UTET.

### PARTE III

#### Elementi di calcolo automatico con esercitazioni

Istruzioni del linguaggio Fortran V. Uso delle perforatrici IBM. Applicazione alla risoluzione dei seguenti problemi. Calcolo di coefficienti binomiali. Calcolo della distribuzione binomiale. Calcolo del  $\chi^2$ . Estrazione di numeri pseudocasuali con applicazione alla generazione di distribuzioni di probabilità e al calcolo di volumi. Integrazione col metodo di Gauss. Applicazione al calcolo del campo magnetico di una spira circolare. Risoluzione di sistemi differenziali col metodo di Runge-Kutta. Applicazione al tracciamento delle linee di flusso del campo magnetico della spira circolare. Interpolazioni col metodo dei minimi quadrati. Ri-

soluzione di sistemi lineari e non lineari. Intersezione di una superficie  $z=f(x, y)$  con il piano  $(x, y)$ . Tracciamento di curve per mezzo della stampante.

#### Testo consigliato

Univac: manuale Fortran 1106/1108, (reperibile presso il Centro Calcoli via Mangiagalli, 14).

## II o III ANNO

### CHIMICA ORGANICA II

Prof. Giancarlo Jonni

#### Carboidrati

Chimica dei monosaccaridi. Osazoni, ossime, cianidrine. Determinazione della struttura del glucosio. Mutarotazione. Configurazioni e conformazioni di monosaccaridi. Ossidazioni e riduzioni. Glucosidi, acetali, chetali e lattoni: valutazione dell'energia libera della loro formazione. Disaccaridi. Polisaccaridi.

#### Cicloalcani e derivati

Analisi conformazionale. Conformazioni di idrocarburi aciclici. Conformazioni del cicloesano. Conformazioni di anelli piccoli, medi e grandi. Decaline. Isomeria ottica e geometrica in semplici derivati dei cicloalcani. Atropoisomeria. Sintesi di cicloalcani e di loro derivati semplici. Termodinamica dei processi di chiusura ed apertura di un anello. Carbeni e ciclopropani. Ciclobutani, cicloesani e reazioni di cicloaddizione. Reazioni sigmatropiche, elettrocicliche e regole di Hoffmann e Woodward. Reazioni di allargamento e restringimento di un anello. Reazioni particolari dei ciclopropani e ciclobutani. Anelli grandi e reazioni transanulari. Reazioni di deidrogenazione ed idrogenolisi.

#### Composti aromatici

a) Struttura del benzene. Aromaticità ed antiaromaticità. Aromaticità in derivati del ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, cicloeptano. Anuleni. Regola di Hückel. Risonanza magnetica nucleare ed aromaticità. Bifenile e derivati. Idrocarburi aromatici a due o più anelli condensati: naftalene, fenantrene, antracene e sistemi più complessi. Composti eterociclici aromatici: furano, tiofene, pirrolo, indolo, piridina, chinolina, isochinolina, pirimidina, purine ed imidazolo.

b) Sostituzione elettrofila di composti aromatici ed eterociclici. Stato di transizione, intermedi labili, controllo cinetico e termodinamico nelle sostituzioni aromatiche. Alchilazioni ed acilazioni di Friedel-Crafts. Reazioni di clorometilazione, formilazione e bakeliti. Reazioni di

alogenazione, nitrurazione, solfonazione, nitrosazione ed idrossilazione. Effetti induttivi e di mesomeria dei sostituenti. Equazione di Hammett. Sostituzioni in sistemi policiclici condensati.

c) Ossidazioni di composti aromatici. Chinoni. Riduzioni di composti aromatici.

d) Alogenoderivati aromatici, loro proprietà fisiche e reattività. Sostituzione nucleofila aromatica. Effetto dei solventi sulle velocità di sostituzioni elettrofile e nucleofile aromatiche e sulla natura dei prodotti. Reazioni con il benzene come intermedio labile. Acidi solfonici e fenoli. Composti organometallici da alogenuri aromatici.

e) Fenoli e loro proprietà fisiche e chimiche. Equilibrio chetoenolico nei fenoli e valutazione della relativa energia libera. Difenoli e poli-fenoli della serie del benzene. Acidi solfonici della serie del naftalene e fenoli relativi. Fenolo da isopropilbenzene e perossidazione di idrocarburi aromatici. Eteri fenolici. Trasposizione di Claisen e reazioni correlate. Carbonatazione di fenoli ed ossiacidi aromatici.

f) Composti arilalchilici e loro reattività. Alogenazione benzilica e reazioni di alogenoderivati benzilici. Alcool benzilico e derivati. Aldeidi benzoiche e derivati. Chetoni diarilici ed arilalchilici. Acido benzoico e derivati. Acido cinnamico. Stirene e polimeri relativi. Difenil- e trifenilmetano. Esafeniletano. Composti aromatici polifunzionali.

g) Riduzione di nitrocomposti aromatici. Ammine aromatiche e loro proprietà fisiche e chimiche. Derivati di ammine aromatiche e loro comportamento chimico. Nitrocomposti aromatici. Aril-idrossilammine. Azo-, idrazo- ed azo-ossiderivati aromatici.

h) Acidi solfonici aromatici. Tiofenoli e tioeteri aromatici. Acidi solfonici, acidi solfinici, solfoossidi, solfoni e sali di solfonio. Solfocloruri e solfonammidi.

i) Diazoderivati e sali di diazonio. Sintesi, proprietà fisiche, reazioni radicaliche e ioniche dei sali di diazonio. Ossidazioni e riduzioni dei sali di diazonio. Copolimerizzazione dei sali di diazonio e cenni sui coloranti organici.

1) Riassistenti molecolari. Reazioni di Meerwein, Hofmann, Beckmann, Baeyer-Villiger, Wittig, Stevens, Favorski, ecc. Riassistenti di fenilidrossilammine, fenilidrazina, del benzile, ecc.

#### Testi di consultazione

N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Leibel e C. L. Stevens, Organic Chemistry, Worth Publ. Inc.; R. Fusco, V. Rosnati e G. Bianchetti, Chimica Organica, L'Editrice scientifica; R. T. Morrison e R. N. Boyd, Chimica Organica, Ed. Ambrosiana; R. O. C. Norman,

Principi di sintesi organica, Ed. Piccin; J. D. Roberts, R. Stewart e M. C. Caserio, Organic Chemistry, W. A. Benjamin, Inc.; P. Sikes, Guida ai meccanismi delle reazioni organiche, Ed. Martello; G. Hallas, Stereochimica organica, Ed. Martello; Solomons, Organic Chemistry, Ed. Wiley.

#### Testi di esercizi

R. Barlet e J. L. Pierre, La chimica organica attraverso gli esercizi e i problemi, Ed. Ambrosiana; C. Hansch e G. Helmkamp, Organic Chemistry. An outline: Problems and Answers, Mc Graw Hill, Inc.; R. E. Busby, C. J. G. Shaw, Organic Chemistry Problems, Butterworth Co. Ltd.; Henderson, Goldish, Harris, Mayfield, Osborne, Problems in Organic chemistry, Prentice Hall, Inc.; R. Ireland, Sintesi organica, Ed. Martello; S. Turner, The Design of Organic Synthesis, Elsevier Scient. Publ. Company.

Collana Ternay edita da Saunders: Ternay, Contemporary Organic Chemistry; Francis, Student Guide; Banks, Naming Organic Compounds; Pavia, Introduction to organic Laboratories Techniques; Aeeks, Electron movement.

### III ANNO

#### CHIMICA ANALITICA ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA

Documento programmatico per i corsi di Chimica Analitica e Esercitazioni di Analisi Chimica Quantitativa per il corso di Laurea in Chimica (a. a. 1977-78).

1) I due corsi saranno abbastanza legati tra di loro, nel senso che parte della materia svolta in chimica analitica sarà applicata nel laboratorio di quantitativa, in particolare per quello che riguarda l'uso degli spettrofotometri U. V. e I. R. e le loro applicazioni analitiche.

2) All'inizio del corso di analitica si spiegherà la strumentazione degli spettrofotometri, con esempi specifici: sugli spettrofotometri U. V. - vis e I. R. e la legge di Lambert-Beer, per permettere la sua applicazione nel laboratorio di quantitativa verso la metà di dicembre. E' ovvio che questa legge verrà ripresa nel corso di quantitativa puntando soprattutto alla sua applicazione analitica (sia per l'U. V. che per l'I. R.).

3) L'elettrochimica analitica, l'assorbimento atomico e l'emissione, nonché la gascromatografia in generale, verranno svolti durante il corso di quantitativa, sia dal punto di vista teorico che da quello pratico.

4) Durante il corso di analitica saranno effettuate delle esercitazioni di interpretazioni di spettri.

5) Durante il corso di quantitativa gli studenti dovranno svolgere un certo numero di ricerche su tecniche strumentali e classiche di cui dovranno presentare una relazione.

## CHIMICA ANALITICA

Prof. Renato Ugo

### Programma delle lezioni

1) La strumentazione in chimica analitica: una introduzione generale.

2) Introduzione alla spettroscopia atomica e molecolare e alle tecniche spettroscopiche.

La natura dell'energia raggiante, la quantizzazione dell'energia, interazione radiazione materia, i differenti tipi di spettroscopia.

Le soluzioni strumentali: sorgenti di radiazione, selezione di lunghezze d'onda, la rivelazione e determinazione della energia raggiante.

Cenni ai dettagli di costruzione di spettrofotometri e spettrografi, la strumentazione i.r. e visibile ultravioletta, le leggi dell'assorbimento.

3) La spettroscopia infrarossa.

La teoria elementare delle vibrazioni molecolari; cenni alla anarmonicità ed agli spettri rotovibrazionali.

Gli spettri infrarossi di molecole poliatomiche ed i gruppi funzionali. Cenni ed effetti elettronici, di stato fisico, di solvente. Analisi qualitative e quantitative.

Esercitazioni di interpretazione di spettri infrarossi pari a circa 10 ore.

4) La spettroscopia visibile-ultravioletta.

Introduzione ai fondamenti della spettroscopia molecolare elettronica. Gli spettri elettronici e le transizioni elettroniche più comuni.

Studio di cromofori semplici: butadienico, benzenico etc.

Applicazioni analitiche qualitative e quantitative.

Esercitazioni di lettura ed interpretazione di spettri elettronici di circa 10 ore.

5) La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare.

Le proprietà magnetiche dei nuclei.

L'interpretazione classica e quantomeccanica del fenomeno di risonanza magnetica nucleare.

La strumentazione. Cenni ai fenomeni di rilassamento nucleari e loro relazioni con intensità e larghezza di una banda.

Il Chemical Shift: parte isotropica ed anisotropica.

L'accoppiamento spin-spin di primo ordine e cenni all'ordine superiore.

Costante di accoppiamento e suo significato chimico.

Applicazioni analitiche qualitative e quantitative.

Esercitazioni di interpretazione di spettri N.M.R. pari a circa 10 ore.

3) Introduzione alla spettrometria di massa.

Il principio fisico.

La strumentazione in dettaglio.

Introduzione ai concetti elementari della frammentazione molecolare.

La determinazione del peso molecolare e della formula bruta.

Applicazioni analitiche qualitative e quantitative.

7) Cenni sui metodi di rilassamento, diffusione e rifrazione.

I meccanismi del rilassamento.

La spettroscopia Raman.

Fluorescenza molecolare, atomica e dei raggi X.

Turbidimetria e nefelometria.

Introduzione alla rotazione della luce polarizzata: o. r. d. e c. d.

8) Cenni sulle spettroscopie con radiazioni ad alta energia.

Raggi X: diffrazione ed assorbimento.

La spettroscopia di elettroni: PES, AUGER e ESCA.

Il corso si baserà su lezioni teoriche, su circa 28-35 ore di esercitazioni in gruppi di sette-otto persone su materiale già disponibile; l'esame consisterà in tre compiti scritti relativi all'interpretazione di spettri e in un esame orale finale. Si potrà a scelta sostenere anche un esame tradizionale.

Testo consigliato

R. Ugo, Analisi Chimica Strumentale, L'Editrice Scientifica.

## ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA

Prof. Alessandro Pasini

### Programma delle lezioni

#### Analisi gravimetrica

#### Analisi volumetrica

Acidimetria; Red-Ox; precipitazione; complessometria.

Solventi non acquosi.

Metodi strumentali nell'analisi volumetrica: conduttimetria, pHmetria, potenziometria, colorimetria.

### Cromatografia

Cromatografia di adsorbimento, scambio ionico, su carta, strato sottile.

Gas cromatografia.

### Colorimetria e Spettrofotometria

La legge di Lambert-Beer e sue applicazioni nell'analisi quantitativa.

### Spettroscopia atomica

Spettroscopia di emissione.

Absorbimento atomico.

### Esercitazioni scritte.

Le lezioni saranno preparate consultando i seguenti libri:

D. Catelani, A. Corbella, Principi di Chimica Analitica Quantitativa, Ed. Guadagni, Milano.

F. P. Treadwell, Chimica Analitica Quantitativa, Vallardi Ed.

D. A. Skoog, D. M. West, Introduzione alla Chimica Analitica, Piccin, Padova.

I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, McMillan Co. 4th Edition.

R. Ugo, Analisi Chimica Strumentale, Ed. Guadagni.

A. Vogel, A text book of Quantitative Inorganic Analysis, Ed. Longmans.

### Programma di laboratorio

#### Gravimetria

Mg come pirofosfato.

Cl come AgCl.

#### Addimetria

Serie di titolazioni acido-base seguite con indicatori, pHmetro e con conduttimetro, titolazioni in solventi non acquosi, titolazione di un gruppo carbonilico, pK di un indicatore.

#### Argentometria

Volhard, Mohr e potenziometria.

#### Iodometria diretta e indiretta

#### Permanganometria

Ricerca teorico pratica su di un metallo, messa a punto di tre metodi analitici (red-ox, colorimetria e complessometria). Per questa esercitazione è prevista una relazione finale.

#### Gas cromatografia

La legge di Lambert-Beer; sue applicazioni analitiche: U.V., I. R. e colorimetria organica, costante di stabilità di un complesso.

#### Spettroscopia atomica

### Note

La frequenza al laboratorio è obbligatoria.

Ogni studente è tenuto ad avere un quaderno di laboratorio su cui annoterà i punti salienti del proprio lavoro.

Il giudizio finale sarà dato in parte sulla base delle relazioni del lavoro di laboratorio e in parte sulla base dell'esame finale o sui compitini che avranno luogo con modalità ancora da definire.

### CHIMICA FISICA I

Prof. Vittorio Ragaini

#### Introduzione

Scopi e validità della termodinamica. Termodinamica classica e statistica. Sistemi termodinamici. Variabili termodinamiche. Temperatura e principio zero. Lavoro e calore. La energia interna e la prima legge della termodinamica. Espressione della prima legge per una trasformazione infinitesima. Processi adiabaticamente impossibili. Processi naturali e processi reversibili.

#### Trattazione sistematica della seconda legge della termodinamica

Definizioni di Clausius e Kelvin e loro equivalenza. Conseguenze della seconda legge: rendimento di un ciclo; ciclo di Carnot e suo rendimento; la funzione entropia come funzione di stato; trasformazioni reversibili ed irreversibili in relazione alla variazione di entropia; scala termodinamica della temperatura.

Lavoro massimo. Processi naturali come processi di mescolamento. Interpretazione molecolare della seconda legge.

#### Funzioni ausiliarie

Funzione entalpia (H). Funzione di Helmholtz (A). Funzione di Gibbs (G). Proprietà di queste funzioni. Lavoro massimo. Lavoro utile. Lavoro massimo utile. Disponibilità.

Sistemi chiusi: equazioni fondamentali. Il potenziale chimico. Sistemi aperti: equazioni fondamentali. Criteri di equilibrio in termini di proprietà estensive (energia interna, entropia, H, A, G).

Relazioni matematiche tra le varie funzioni di stato. Calori specifici a volume e a pressione costante ( $c_v$  e  $c_p$ ). Relazioni tra  $c_v$  e  $c_p$ .

Quantità molari e parziali molari, loro calcolo da dati sperimentali. Calcolo della variazione delle funzioni di stato con la temperatura e pressione.

#### Termodinamica dei gas

Modelli. Il gas allo stato puro in condizioni perfette. Miscela di gas perfetti. I gas non perfetti. L'effetto Joule-Thomson. La fugacità per un gas puro e per un gas in miscela. Il coefficiente di fugacità e la sua determinazione da parametri molecolari. Variazione della fugacità con

la temperatura e pressione. La regola di Lewis e Randall.

#### Equilibri di reazioni

Equilibri di reazioni coinvolgenti gas: stechiometria delle reazioni chimiche; condizioni di equilibrio in termini di energia libera di Gibbs; costanti di equilibrio ( $K_p$ ,  $K_f$ ,  $K_c$ ,  $K_y$ ); dipendenza delle costanti di equilibrio dalla temperatura e dalla pressione; energie libere ed entalpie di formazione dagli elementi (esempi).

Equilibri di reazioni coinvolgenti anche liquidi e/o solidi immiscibili: esempi (decomposizione del carbonato di calcio; arrostitimento della galena).

La misura dell'energia libera di reazioni mediante l'impiego di celle galvaniche.

Reazioni indipendenti. Condizioni di equilibrio per più reazioni indipendenti. Reazioni simultanee. Resa massima di una reazione.

#### La regola delle fasi

Sistemi non reattivi. Sistemi con componenti che reagiscono. Vincoli addizionali. Esempi.

#### Equilibri di fase per sistemi ad uno o più componenti

Sistemi ad un componente: l'equazione di Clausius-Clapeyron; calore latente e sua dipendenza dalla temperatura; tensione di vapore di un liquido o di un solido in presenza di un altro gas; transizioni lambda.

Sistemi a più componenti: proprietà generali delle soluzioni (equazione di Gibbs-Duhem; equazione di Clausius-Clapeyron; leggi di Raoult e di Henry; equazione di Duhem-Margules).

Soluzioni ideali: aspetti molecolari; definizione di soluzione ideale; proprietà; crioscopia; ebullioscopia; osmometria.

Soluzioni non ideali: aspetti molecolari; convenzioni per i coefficienti di attività; le funzioni di eccesso; modelli per il calcolo dei coefficienti di attività; l'attività.

L'equilibrio liquido-vapore e liquido-liquido: condizioni di equilibrio; determinazione dei coefficienti di attività da dati sperimentali; il problema della consistenza termodinamica dei dati di equilibrio liquido-vapore.

#### Cenni di termodinamica statistica

Stati quantici, energetici e termodinamici. Fluttuazioni. Il calcolo dei valori medi e il postulato statistico. Accessibilità. Lo stato di equilibrio. Metodi statistici. L'insieme ed il calcolo dei valori medi. Funzione di ripartizione. Equivalenti statistici dell'entropia e dell'energia libera di Helmholtz: l'insieme microcanonico; l'insieme canonico. Confronto fra gli equivalenti statistici e le funzioni termodinamiche. Entropia termica e configurazionale. La funzione ripartizione molecolare e la legge di distribuzione di Boltzmann. Fattorizzazione delle funzioni di riparti-

zione molecolari. Terzo principio della termodinamica. Modelli molecolari per il calcolo della funzione di eccesso di Gibbs (Modello di Wohl, Wilson, NRTL).

#### Testi consigliati

K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge University Press, 1966. Traduzione italiana a cura della Casa Editrice Ambrosiana, Milano.

#### Testi di consultazione

S. Carrà, V. Ragaini, L. Zanderighi, Operazioni di trasferimento di Massa, Manfredi Editore, Milano, 1959.

J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, 1969.

A. H. Wilson, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge University Press, 1966.

G. M. Barrow, Physical Chemistry, McGraw-Hill, 1973. Traduzione italiana a cura della Casa Editrice Zanichelli, Bologna.

A. W. Adamson, A Textbook of Physical Chemistry, Academic Press. Traduzione italiana a cura della Casa Editrice Piccin, Padova.

### **CHIMICA ORGANICA APPLICATA**

Prof. Umberto Valcavi

#### Introduzione

Gli argomenti del corso riguardano le reazioni di chimica organica più usate in laboratorio od in industria, con particolare riguardo per le reazioni scoperte più recentemente o più selettive o stereo-selettive.

Le reazioni sono state raggruppate in 6 categorie:

- reazioni di proiezione di gruppi funzionali;
- reazioni di riduzione;
- reazioni di ossidazione;
- reazioni di demolizione;
- reazioni di sintesi od allungamento di una catena;
- reazioni di riarrangiamento molecolare.

Per ogni argomento si discute: scopo ed utilità della reazione, condizioni sperimentali, reazioni collaterali e meccanismo della reazione.

#### Testi suggeriti

U. Valcavi, Dispense di Chimica Organica Applicata.

L. F. Fieser e M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, John Wiley, New York, 1967, vol. 1 e 1969 vol. 2.

Da consultare Organic Reactions, ed. R. Adams, vol. 1-17.

### 1) Reazioni di protezione di gruppi funzionali

Protezione di un doppio legame olefinico, di un triplo legame acetilenico, di un gruppo alcoolico, di un gruppo amminico, di un gruppo carbossilico, di un gruppo aldeidico e chetonico.

### 2) Reazioni di riduzione

#### 2. a) Reazioni di idrogenazione e deidrogenazione

Idrogenazioni catalitiche: meccanismo di reazione, catalizzatori più usati, idrogenazione di olefine, di acetilenici, di carbonili, di carbosili, di altri gruppi funzionali.

Deidrogenazioni catalitiche e ad opera di chinoni. Reazioni di aromatizzazione.

#### 2. b) Riduzioni con idruri metallici

Vari tipi di idruri metallici. Riduzioni con idruri di litio ed alluminio, riduzioni con idruro di alluminio, riduzioni con tri-terbutossilicioalluminio idruro, con idruro di boro e sodio, con idruro di boro e litio, con litiocianoboroidruro.

Reazioni di idroboração.

Reazioni di ossimercuriazione.

Riduzioni con idruri metallici otticamente attivi.

#### 2. c) Altre reazioni di riduzione

Riduzioni stereoselettive con tricloruro di iridio.

Riduzioni con sali cromosi; riduzioni con metalli alcalini; riduzioni di gruppi carbonilici secondo Clemmensen, secondo Wolff-Kishner, tramite tiochetali.

Riduzioni di carbonili secondo Meerwein-Ponndorf-Verley ed ossidazioni di alcoli secondo Oppenauer.

### 3) Reazioni di ossidazione

Ossidazioni con acido cromico e con cloruro di cromile, con permanganato potassico, con nitriti alchilici, con acido periodico, con piombo tetra-acetato, con sodio metabismutato e con sesquiossido di bismuto.

Ossidazioni con dimetilsolfossido, con tetrossido di osmio, secondo Prevost e secondo Woodward.

Ossidazioni secondo Bayer-Villiger, con acqua ossigenata e con peracidi organici.

Reazioni di epossidazione.

Altre reazioni di ossidazione (con N-bromoammidi, con Pt+ossigeno, con t-butolato di potassio ed ossigeno).

### 4) Reazioni di demolizione

Demolizione secondo Hoffmann, Curtius, Schmidt, Barbier-Wieland.

Demolizione secondo Hunsdiecker, secondo Ohno.

Reazioni di retro-Claisen, di retro-Michael.

### 5) Reazioni di condensazione od allungamento di una catena

#### 5. a) Allungamento di 1-carbonio

Reazioni con ilidi, con organometallici, con ossido di carbonio e con anidride carbonica, con acido cianidrico.

Reazioni con formaldeide e reazioni secondo Prins e secondo Mannich.

Reazioni con feniltiometilite e con tosilmetilisocianuro.

Reazioni secondo Darzens, secondo Arndt-Eistert.

Reazioni con diazometano e diazoalcani.

#### 5. b) Allungamento di 2-carboni

Reazione con acetiluri, secondo Nef, secondo Saucy, secondo Rona, secondo Kimel-Saxe, secondo Saucy-Marbert, secondo Kimel-Cope, secondo Johnson e secondo Faulkner.

Reazioni con vinileteri e con etil-etiniletere e con etiletiniltioetera.

Condensazioni secondo Reformatsky e secondo Wittig.

Sintesi malonica, succinica, con 2,4-dimetiliazolo.

Condensazione aldolica e crotonica, condensazione secondo Knoevenagel, secondo Perkin e secondo Claisen.

#### 5. c) Allungamento di 3-carboni

Condensazioni secondo Mannich, secondo Stöbe, secondo Michael.

#### 5. d) Condensazioni varie

Condensazione aciloinica e benzoinica e secondo Diels-Alder.

Sintesi di olefine.

Sintesi di composti aliciclici, sintesi di aldeidi e chetoni.

Reazioni di alchilazioni e reazioni di alogenazione.

### 6) Reazioni di riarrangiamento molecolare

Processi termici: riarrangiamenti sigmatropici; riarrangiamento secondo Serini.

Processi catalizzati da acidi: riarrangiamenti di Wagner-Meerwein, di Mattox, di Wetsphalen; riarrangiamento dienone-fenolo; riarrangiamenti di Demjanov e Tiffeneau-Demjanov e secondo Beckmann. Riarrangiamento backbone.

Processi catalizzati da alcali: riarrangiamento benzilico e traspozione secondo Favorski.

## CHIMICA DEI COMPOSTI ETEROCICLICI

Prof. Francesco Rolla

### Programma

Nomenclatura dei composti eterociclici.

Composti alifatici:

- con anelli triatomici: aziridine, ossirani, tirani, ossaziridine, diadine, diazine;
- con anelli tetraatomici: azetidina, ossetani, tietani.

Composti eteroaromatici:

- eteroaromaticità;
- composti elettronpoveri: piridine, chinoline, isochinaline, diazine, a-zine;
- composti elettronricchi: pirroli, incolli, furani, tiofeni, imidazoli, pirazoli, purine, ossazoli, isossazoli, tiazoli, isotiazoli.

Per ogni classe si esaminano le caratteristiche fisiche, il chimismo, i principali derivati naturali e sintetici ed i principali metodi di sintesi.

### Testi consigliati.

Fusco, Rosnati, Bianchetti, Chimica Organica II, Ed. Guadagni.

Acheson, An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds, Ed. Wiley.

Paquette, Modern principles of heterocyclic chemistry, Ed. Benjamin.

Katritzky, Lagowski, Principi di chimica eterociclica, Ed. Ambrosiana.

Albert, Heterocyclic chemistry, an introduction, Ed. The Athlone Press.

## COMPLEMENTI DI MATEMATICA

Prof. Gianfranco Majorino

### Programma

Integrali multipli. Richiami sulle equazioni differenziali. Richiami sulle densità di probabilità. Postulati della Meccanica quantistica. Metodo degli orbitali atomici e molecolari. Lavori di gruppo su calcoli di energie e funzioni d'onda atomiche e molecolari.

## ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA I

Prof. Pierluigi Beltrame

A) Metodi grafici e numerici utilizzati nella risoluzione dei problemi illustrati durante le esercitazioni.

## B) TERMODINAMICA

### Entalpia e Entropia

Variazione di H e S con T e P per un sistema chiuso costituito da una sola fase in equilibrio interno.  $\Delta H$  e  $\Delta S$  per un gas ideale.  $\Delta H$  e  $\Delta S$  per una trasformazione di fase. Processi di mescolamento. Entropia assoluta.  $\Delta S$  in un processo di controdiffusione isoterma.

$\Delta H$  e  $\Delta S$  di reazione. Legge di Hess. Leggere di Kirchhoff. Bilanci entalpici. Temperatura massima di una fiamma.

### Gas ideali e gas reali

Trasformazioni reversibili e irreversibili.  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , w e q in una trasformazione reversibile di un gas ideale. Trasformazioni isoterme, isobare, isocore e adiabatiche. Confronto tra isoterma e adiabatica reversibili. Ciclo di Carnot. Gas reali. Stati corrispondenti. Uso del diagramma generalizzato di compressibilità per ricavare V o P o T. Legge di Van der Waals. Equazione di Berthelot. Equazione di Beattie Bridgeman. Miscela di gas reali. Metodo dello pseudo punto critico. Metodo di Amagat. Equazione del viriale. Coefficiente di Joule Thomson. Fugacità. Variazione della fugacità con la pressione. Coefficiente di fugacità. Calcolo della fugacità con metodo analitico e con metodo grafico.

### Equilibrio di Fase

a) a un componente: Equazione di Clausius Clapeyron. Calcolo con metodo grafico e analitico del  $\Delta H$  di trasformazione di fase indipendente da o funzione di T.

b) a più componenti: Grandezze parziali molari. Legge di Henry. Legge di Raoult. Attività e coefficienti di attività.

### Equilibrio Chimico

Energia libera.  $\Delta G$  di reazione.  $\Delta G^\circ$  e costanti di equilibrio. Equilibrio gassoso.  $K_p$  e  $K_f$ . Equazioni di van't Hoff. Equilibrio di dissociazione. Calcolo del  $\Delta H$  di reazione indipendente da o funzione di T con metodo grafico ed analitico. Equilibrio gassoso combinate. Direzione di una reazione chimica. Equilibrio eterogeneo. Equilibrio gassoso con gas reali.

## C) CINETICA CHIMICA

Reazioni del 1°, 2° e n° ordine. Tempo di semitrasformazione. Grado di avanzamento. Determinazione dell'ordine di reazione con il metodo differenziale, dell'integrazione, del semiperiodo e dell'isolamento. Impiego di misure di grandezze proporzionali alle concentrazioni nello studio cinetico. Dipendenza della costante di velocità di reazione dalla temperatura. Equazione di Arrhenius. Equazione di Eyring.



#### Testi consigliati

J. Bares et al. Collection of problems in Physical Chemistry, ed. Pergamon Press.

Bettoli, Mastragostino, Problemi di termodinamica con risoluzioni, ed. Corso, Bologna.

#### **ESERCITAZIONI DI CHIMICA ORGANICA E DI ANALISI ORGANICA**

**Proff. Mauro Cinquini e Piero Dalla Croce**

Il corso è articolato in tre punti fondamentali:

1) Apprendimento da parte dello studente delle principali operazioni del laboratorio di Chimica Organica.

2) Verifica sperimentale da parte dello studente di quanto appreso in via teorica nei corsi di Chimica Organica I e II.

3) Acquisizione da parte dello studente delle basi teoriche e delle capacità sperimentali necessarie a condurre correttamente reazioni organiche semplici e a riconoscerne i prodotti.

Gli scopi proposti si realizzano rispettivamente attraverso tre distinte fasi di lavoro:

1) Esecuzione da parte dello studente singolo delle operazioni fondamentali del laboratorio di Chimica Organica quali la cristallizzazione, la distillazione (a pressione atmosferica, ridotta e in corrente di vapore), la estrazione con solventi, la purificazione di composti organici e la determinazione della loro purezza.

2) Esecuzione da parte dello studente di alcune delle più comuni reazioni ricorrenti nelle sintesi organiche: reazioni di sostituzione elettrofila su substrati aromatici (Friedel-Crafts, nitratura, alogenazione, solfonazione); reazioni di sostituzione nucleofila su substrati aromatici ed alifatici (confronto della reattività di substrati che reagiscono tramite meccanismi  $S_N1$  e  $S_N2$ , reazioni di Sandmeyer ecc.); reazioni di ossidazione all'atomo di carbonio; reazioni di riduzione di substrati azotati e ossigenati; reazioni di condensazione di Claisen; reazioni dei composti di Grignard; reazione di diazotazione e copulazione.

3) Riconoscimento di sostanze organiche tramite reazioni semplici e studio della loro reattività chimica.

La durata del corso è orientativamente compresa tra 40 e 45 pomeriggi (4 ore) includendo in tale tempo sia le lezioni teoriche sia le esercitazioni in laboratorio.

#### **METALLOGRAFIA**

**Prof. Enrico Sivieri**

#### Programma

##### PARTE I - Brevi nozioni di fisica dei metalli

I metalli e le leghe allo stato liquido. I reticoli cristallini. Trasformazioni allo stato solido. Cenni sulla teoria delle dislocazioni.

##### PARTE II - Diagrammi di stato delle leghe metalliche

Regole generali per l'interpretazione dei diagrammi. Tracciamento dei diagrammi di stato. Studio approfondito dei diagrammi di stato. Interpretazione metallografica dei diagrammi di stato. Diagrammi di particolare interesse. Diagramma di stato ferro-carbonio.

##### PARTE III - Trattamenti termici

Generalità sui trattamenti termici. Punti critici. Influenza della velocità di raffreddamento. Le curve di Bain. La temprabilità degli acciai. Trattamenti con riscaldamento al di sopra del punto  $A_3$ . Trattamenti che avvengono senza cambiamento di fase. Trattamenti termochimici di diffusione.

##### PARTE IV - Leghe del Ferro

Proprietà del ferro ed influenza degli elementi aggiunti. Gli acciai. Categorie e classi degli acciai. Le ghise.

##### PARTE V - Metalli e leghe non ferrose

Alluminio. Rame. Nichel. Titanio. Elementi fondamentali della metallurgia delle polveri.

#### Testo

W. Nicodemi, R. Zoia, Metallurgia applicata, Tamburini, Milano.

#### **STRUTTURISTICA CHIMICA**

**Prof.ssa Mirella Sansoni**

#### Fenomeni periodici ed esponenziali complessi

Algebra dei numeri complessi. Operazione sui numeri complessi nel piano di Argand.

Fenomeni periodici e loro propagazione. Rappresentazione complessa dei fenomeni periodici. Interferenza e diffrazione come composizione di esponenziali complessi.

La radiazione elettromagnetica e le sue caratteristiche. Produzione, assorbimento e diffusione dei raggi X.

#### Trasformata di Fourier

Sovrapposizione di onde, fase ed ampiezza risultante. Spazio reale e spazio reciproco. Diffusione di onde da parte di oggetti. Trasforma-

ta di Fourier, ampiezza e fase della trasformata.

Trasformata di un atomo e fattore atomico diffondente. Trasformata di 2, 4 e 6 atomi a manubrio, quadrato, esagono: valutazione geometrica della trasformata e sue caratteristiche. Trasformata di raggrupamenti semplici e fattore di struttura.

#### I cristalli come disposizione ordinata di oggetti atomici

Stato di aggregazione solido e condizioni per ottenerlo. Disposizioni di sfere strettamente impacchettate e ordine cristallino. Cella elementare e sistemi di riferimento. Forma e dimensione degli oggetti molecolari e cella elementare. Le operazioni di simmetria. Gruppi spaziali, Gruppi puntuali e Sistemi cristallini.

#### Diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli.

I) Trasformata di un cristallo: La funzione di diffrazione reticolare. Le equazioni di Laue. Fattore di struttura. Spazio reciproco e reticolo reciproco. Equazione di Bragg. Geometria della diffrazione da parte dei cristalli.

II) Tecniche diffrattometriche: Metodo a polveri, metodo a cristallo singolo rotante-oscillante, metodo di Weissenberg e a precessione.

III) Intensità delle diffrazioni: Intensità e fattore di struttura. Serie Patterson e Fourier. Il problema della fase in cristallografia. Gruppi spaziali e fattore di struttura.

IV) Risoluzione di alcune semplici strutture con il metodo a tentativi.

Totale delle ore occorrenti per il Corso: ore 68.

Le ore indicate sono comprensive delle esercitazioni pratiche e numeriche sugli argomenti trattati.

#### Testo consigliato

M. J. Buerger, Crystal Structure Analysis, Ed. Wiley & Sons.

### III o IV ANNO

#### **CHIMICA INORGANICA SUPERIORE** Prof. Giovanni Minghetti

#### Chimica dei composti di coordinazione

1) Introduzione e cenni storici. Nomenclatura. Numeri di coordinazione e strutture geometriche. Isomerie.

2) Metodi generali di preparazione.

3) Stabilità dei complessi. Determinazione delle costanti di stabilità. Correlazioni di stabilità: classificazione secondo Chatt e secondo Pearson (hard-soft). Effetto statistico ed effetto chelante.

4) Legame chimico. Teoria di Pauling. Teoria del campo cristallino (complessi esa, penta e tetraordinati); serie spettrochimica; effetti termodinamici e strutturali; effetto Jahn-Teller. Teoria dell'orbitale molecolare. Esempi di spettri elettronici.

5) Proprietà magnetiche. Diamagnetismo e paramagnetismo. Suscettività e momento magnetico. Ferro e aniferromagnetismo (cenni).

6) Cinetica. Reazioni di sostituzione in complessi ottaedrici e quadriplanari. Reazioni di ossido-riduzione.

7) Complessi con leganti classici. Leganti mono e polidentati. Leganti macro-ciclici.

8) Complessi di leganti  $\pi$ -accettori: CO, N<sub>2</sub>, CNR, NO, O<sub>2</sub> e leganti del V e VI gruppo.

9) Derivati organometallici: alchili, complessi olefinici, ciclopentadienilici e arenici.

10) Esempi di reazioni di derivati organometallici e loro applicazione come catalizzatori in fase omogenea: isomerizzazione, idrogenazione, idroformilazione e oligomerizzazione di alcheni.

#### Testi fondamentali

F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Third Edition, Interscience Pub., New York, 1972.

S. F. A. Kettle, Coordination Compounds, Nelson Ltd., London, 1969, (tradotto in italiano a cura della Casa Editrice Ambrosiana).

#### Altri testi

J. E. Huheey, Chimica Inorganica, Piccin Editore, Padova, 1977.

D. Nicholls, Complexes and first row transition Elements, Mc Millan Press, London, 1974.

S. A. Cotton and F. A. Hart, The heavy transition elements, Mc Millan Press, London, 1975.

**CHIMICA FISICA II**  
Prof. Mario Raimondi

Presentazione dei metodi generali della meccanica statistica. Impostazione probabilistica e definizione di insieme statistico-rappresentativo. Probabilità: distribuzione binomiale. Definizione dello stato del sistema: in meccanica classica (equazioni di Hamilton, spazio delle fasi); in meccanica quantistica. Definizione di stato accessibile; valutazione del numero di stati accessibili in funzione dell'energia. Postulato statistico fondamentale: teorema di Liouville e della mobilità. Interazioni: termiche e meccaniche. Equilibrio termico, temperatura, entropia. Equilibrio meccanico: equazioni di stato. Sistemi in equilibrio canonico: distribuzione di Boltzmann. Funzione partizione. Teorema di equipartizione dell'energia; calore specifico dei solidi. Teoria cinetica dei gas diluiti all'equilibrio. Equilibrio chimico fra gas ideali. Sistemi non ideali: gas reali, liquidi. Meccanica statistica quantistica: statistica di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac: il corpo nero, il calore specifico degli elettroni di conduzione nei metalli.

Testo

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill (International Student Edition).

**CHIMICA FISICA ORGANICA**  
Prof. Demetrio Pitea

PREMESSA

La stesura del programma del Corso prima dell'inizio dell'anno accademico impone una scelta tra un programma dettagliato, i cui contenuti siano oggetto dell'esame indipendentemente dalle interazioni docente-studenti, ed un programma contenente soltanto un'indicazione di massima degli argomenti che verranno trattati. Si ritiene più aderente alle necessità di questo corso la seconda alternativa. Il programma dettagliato sarà distribuito alla fine delle lezioni.

INDICAZIONE DEI CONTENUTI

Parte generale: fondamentali della meccanica quantistica; sistemi per i quali è possibile una soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger

e loro uso come modelli per l'interpretazione di proprietà molecolari.

Gli atomi: atomi idrogenoidi; atomi polielettronici (approssimazione del campo centrale, metodo variazionale, metodo perturbativo, metodo di Hartree-Fock).

Le molecole: metodi approssimativi per lo studio della struttura elettronica delle molecole (metodo MO-LCAO, metodo VB); molecole con legami localizzati; molecole con legami delocalizzati (metodo di Hückel); studio di particolari proprietà molecolari; caratteristiche di alcune classi di molecole organiche.

Reattività chimica: studio teorico dei meccanismi di reazione; formulazione termodinamica della velocità di reazione; il metodo delle perturbazioni nel trattamento della reattività chimica.

Testi consigliati

F. Taddei, *Il legame chimico*, UTET, 1976.

E. Heilbronner, H. Boch, *The HMO-Model and its application*, vol. I e II, Wiley, 1976.

**CHIMICA METALLURGICA**  
Prof. Paolo Longhi

PARTE I

Termodinamica dei processi metallurgici

Energie libere di formazione e diagrammi di Ellingham.  
Equilibrio di Boudouard e riduzione carbotermica degli ossidi.  
Aspetti termodinamici dei processi da minerali solforati.  
Composti diversi dagli ossidi e solfuri.

Preparazione dei minerali

Frantumazione e macinazione. Classificazione per grandezza e con metodi idrogravimetrici. Concentrazione magnetica.  
Flottazione.  
Arrostimento desolforante.  
Arrostimento solforante, arrostimento clorurante, calcinazione.  
Descrizione della struttura, modalità operative e campi di impiego dei forni a sovraccarico, a iniezione, a letto fluido, Dwight-Lloyd, rotativo.  
Pellettizzazione e bricchettatura.

Processi pirometallurgici

Apparecchiature usate. Descrizione del forno soffiato, del forno a riverbero, del forno ad arco.  
Processi carbotermici.

Metallurgia delle metalline.  
Processi metallotermici.

#### Principi della raffinazione termica

Ossidazione e scorificazione.  
Liquazione.  
Distillazione.  
Ultraraffinazione per fusione a zone.

#### Scorie. Refrattari. Idrometallurgia

Lisciviazione, con descrizione delle apparecchiature.  
Decantazione e filtrazione, con descrizione dei diversi tipi di apparecchiature, modalità e campi di impiego.  
Estrazione con solvente e scambio ionico (esempi di applicazione in metallurgia estrattiva).

#### Processi elettrochimici

Richiamo di alcuni concetti (tensione reversibile, tensione di cella, processi concorrenti, sovratensione, polarizzazione di concentrazione, cadute ohmiche, rendimenti faradico, di tensione, energetico, ecc.).  
Processi estrattivi per elettrolisi acquosa.  
Processi estrattivi per elettrolisi ignea.  
Raffinazione elettrolitica.  
Cementazione.

#### Criteri di scelta del tipo di processo estrattivo

#### PARTE II

Ghisa.

Processi di riduzione diretta (spugna di ferro).

Acciai.

Rame: pirometallurgia, raffinazione termica, raffinazione elettrolitica, idrometallurgia.

Zinco: riduzione carbotermica (storta verticale, processo termoelettrolitico), estrazione elettrolitica.

Alluminio: produzione, raffinazione.

Titanio.

#### Testi consigliati

T. Rosenqvist, Principles of extractive metallurgy, MacGraw-Hill, 1974.  
G. Violi, Processi siderurgici, Etas Kompass, 1972.

## CHIMICA ORGANICA SUPERIORE

Prof. Stefano Colonna

### Stereochimica

Stereochimica statica e stereochimica dinamica. Configurazione e conformazione. Chiralità. Elementi di simmetria. Enantiomeri e diastereoisomeri. Isomeria cis, trans. Attività ottica. Birifrangenza circolare e dicroismo circolare. Potere rotatorio specifico. Composti con un centro asimmetrico e con diversi centri asimmetrici. Convenzione di Fischer. Pseudo-asimmetria. Gruppi e facce enantiotopiche. Prochiralità. Conglomerati, racemati e soluzioni solide racemiche. Interazioni antipodali. Formazione di racemi. Racemizzazione ed epimerizzazione. Designazione di configurazione assoluta, regola di Cahn, Ingold e Prelog. Atropoisomeria. Metodi per produrre composti otticamente attivi: separazione fisica di enantiomeri, risoluzione classica di un racemo, risoluzione spontanea, risoluzione cinetica, sintesi asimmetrica e distruzione asimmetrica. Purezza ottica, purezza enantiomerica e purezza diastereoisomerica. Reazioni enantio-selettive e diastereoselettive. Modelli di induzione asimmetrica. Criteri di purezza ottica. Metodi chimici e fisici di assegnazione di configurazione assoluta. Dispersione ottica rotatoria e dicroismo circolare.

### Analisi Conformazionale.

Equilibrio conformazionale. Relazioni fra conformazioni e proprietà fisiche. Effetti conformazionali sulla reattività: differenza di reattività di diastereoisomeri, differenza di reattività di epimeri assiali ed equatoriali in reazioni di eliminazione ionica, in reazioni di somma e nella pirolisi di acetati, xantati e N-ossidi. Metodo cinetico di analisi conformazionale. Principio di Curtin-Hammett.

### Correlazioni di Energia Libera

Deduzione teorica delle equazioni di correlazione di energia libera. Correlazioni di reattività e variazioni strutturali del substrato: equazioni di Hammett e di Taft.

### Meccanismi di Reazione

Sostituzioni nucleofile alifatiche: nucleofilicità e basicità, fattori che influenzano le  $S_N1$  e  $S_N2$ , solventi protici e solventi aprotici dipolari, partecipazione di gruppo vicino. Reazioni in trasferimento di fase. Sostituzioni nucleofile aromatiche. Sostituzioni elettrofile e carbanioni. Reazioni di eliminazione. Carbeni.

### Testi consigliati

K. Mislow, Introduction to Stereochemistry, W. A. Benjamin Ed., 1966.  
E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, 1962.  
E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Arigal e G. A. Morrison, Conformational Analysis, Interscience, 1965.

#### PARTE IV - Semielementi galvanici

Classificazione dei semielementi galvanici.

Dipendenza della f. e. m. dei semielementi galvanici dalla concentrazione dell'elettrolita.

Determinazione sperimentale della f. e. m. di semielementi galvanici.

Diagrammi potenziali pH di Pourbaix.

#### PARTE V - Fenomeni elettrochimici di membrana

Membrane ed equilibri di Donnan.

Potenziale di membrana.

Pile a membrana e grado di idealità di membrana.

Trattazione del potenziale di membrana in base alla termodinamica dei processi irreversibili.

Membrane ed elettrodi ionosensibili.

Elettrodi ionosensibili. Selettività. Applicazioni.

Elettrodi chemioselettivi. Elettrodi ad enzima.

#### PARTE VI - Doppio strato elettrico all'interfase

Interfase metallo-vuoto, metallo-soluzione, soluzione-soluzione.

Lavoro di estrazione elettronica.

Equilibrio metallo-soluzione Potenziale assoluto di elettrodo.

Equazione di Gibbs. Elettrodi polarizzabili ed impolarizzabili.

Equazione elettrocapillare. Metodi e risultati sperimentali.

Vari tipi di adsorbimento.

#### PARTE VII - Cinetica elettrochimica

Dissipazione energetica all'interfase, e sovratensione.

Sovratensione di trasporto materiale.

Sovratensioni di trasporto di carica, di barriera e di reazione.

Metodi e risultati sperimentali, sovratensione d'idrogeno.

Reazioni successive e concorrenti.

Potenziali misti.

Meccanismi di alcune elettrosintesi organiche.

Testo ufficiale del corso

G. Bianchi-T. Mussini, Elettrochimica, Ed. Tamburini-Masson, Milano, '76.

#### ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA APPLICATA

Prof. Leonardo Formaro

Vengono analizzati i principali metodi elettroanalitici (potenziometria, conduttimetria, polarografia, coulombometria) mettendone in evidenza i fondamenti teorici termodinamici e cinetici. Vengono quindi esaminate le possibili applicazioni sia per determinazioni di tipo chimico fisico sia di tipo più propriamente analitico.

Vengono illustrate le modalità secondo le quali i metodi esaminati possono essere automatizzati e impiegati in controlli industriali e analisi di routine.

#### ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA II

Prof. Paolo Carniti

Il corso si articola in una serie di esercitazioni di laboratorio riguardanti argomenti di chimica fisica organica. Gli argomenti, trattati in un ciclo di lezioni teoriche, sono i seguenti:

##### Dipendenza delle velocità di reazioni chimiche dalla temperatura

Equazione di Arrhenius. Valutazione sperimentale dell'energia di attivazione e del fattore di frequenza. Equazione di Eyring. Valutazione sperimentale dell'entalpia e dell'entropia di attivazione. Effetto dei sostituenti sui parametri delle predette equazioni.

##### Catalisi

Catalisi omogenea in soluzione. Catalisi acido-base generale e specifica. Determinazione sperimentale delle costanti catalitiche.

##### Meccanismi di reazione

Impiego di misure di velocità di reazione per la determinazione di meccanismi. Utilizzo di evidenze sperimentali per ipotizzare un meccanismo. Conferma sperimentale delle ipotesi.

##### Reattività

Influenza di effetti sterici ed elettronici sulla reattività. Impiego di reazioni competitive per confronti di reattività.

##### Correlazioni extratermodinamiche

Correlazioni di Hammett e di Taft. Effetti induttivi e di risonanza per sostituenti in meta e in para in anelli benzenici. Effetti sterici per sostituenti in orto. Effetto di sostituenti vicinali sulla risonanza. Correlazione di Hammett per costanti di velocità e per costanti di equilibrio. Determinazione sperimentale dei  $\sigma$  e dei  $\rho$  di Hammett. Variazione di  $\rho$  con la temperatura e con il solvente. Correzione dei  $\sigma$  per la coniugazione diretta.

Sono trattati inoltre i seguenti argomenti complementari:

Sensibilità degli strumenti. Esattezza e precisione di un metodo analitico. Determinazione di fattori correttivi. Fattori gas-cromatografici. Metodi di determinazione delle aree dei picchi gas-cromatografici e di lettura degli spettri per analisi quantitative. Analisi statistica degli errori. Interpolazione di punti sperimentali.

## PARTE TERZA

### Applicazioni

- 1) Simmetria delle molecole e orbitali atomici equivalenti ibridi.
- 2) Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici.
- 3) Costruzione degli orbitali equivalenti ibridi di tipo  $o$  mediante l'uso degli operatori di proiezione.
- 4) Applicazione al caso di ibridi  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $dsp^2$ ,  $d^2sp^3$ .
- 5) Orbitali molecolari come combinazione di orbitali atomici.
- 6) Applicazione della teoria dei gruppi agli orbitali molecolari nell'approssimazione LCAO.
- 7) Costruzione a partire dagli orbitali atomici delle funzioni di base appartenenti alle varie rappresentazioni irriducibili del gruppo.
- 8) Applicazione al caso di complessi  $MX_4$  tetraedrici e quadrato-planari,  $MX_5$  bipiramidali trigonali,  $MX_6$  ottaedrici.

### Testi consigliati

- R. Mc Weeny, Symmetry - An introduction to group theory and its applications, Pergamon Press.
- F. A. Cotton, Chemical applications of group theory, Wiley - Interscience.
- F. Carati, Appunti su simmetria molecolare e legame covalente, Pubblicazione 08 - Corsi di aggiornamento scientifico a cura dei Laboratori Studi e Ricerche di San Donato della Snam Progetti S. p. A.

## CHIMICA APPLICATA AI MATERIALI DI COSTRUZIONE

Prof. Alessandro Cerquetti

Il corso è impostato sulla discussione dei criteri fondamentali di scelta dei materiali da costruzione per impianti industriali. Vengono presi in considerazione i materiali metallici.

Dopo premesse generali sulle proprietà meccaniche e di resistenza chimica e dopo considerazioni metodologiche generali sui criteri di scelta dei materiali metallici per impianti industriali, vengono presi in considerazione due esempi concreti:

- a) materiali per impianti di condensazione del vapore in centrali termoelettriche;
- b) materiali per apparecchiature di tipo criogenico.

### Programma dettagliato

A) Criteri generali, condizioni progettuali e di esercizio. Compromesso tra condizioni di resistenza meccanica e resistenza chimica. Affidabilità.

B) Proprietà meccaniche e loro relazioni. Resistenza a trazione, elasticità, deformazioni permanenti, carichi di snervamento e di rottura.

Resilienza, fragilità e durezza. Andamento della resilienza con la temperatura. Curve di transizione. Resilienza per acciai in funzione della composizione. Durezza, vari tipi di durezza e loro relazione. Resistenza a fatica. Tipi di rotture. Importanza della preparazione superficiale.

C) Impianti per la condensazione del vapore. Descrizione generale. Problemi di corrosione in ambiente marino. Forme di corrosione dei tubi sia dal lato vapore che dal lato acqua di raffreddamento. Trattamenti termici per i materiali per i tubi e loro caratteristiche di resistenza meccanica. Materiali per tubi, piastre tubiere, casse d'acqua, circuiti di adduzione. Condizioni ottimali di servizio, di manutenzione, interventi in fase progettuale.

D) Impianti di tipo criogenico. Comportamento alle basse temperature delle leghe di alluminio, di rame e degli acciai ferritici ed austenitici. Relazione tra resilienza a bassa temperatura e strutture reticolari. Materiali appropriati per le diverse apparecchiature criogeniche. Criteri di sicurezza.

## CHIMICA DELLE FERMENTAZIONI

Prof. Ranzi Lebono Bianca Maria

- 1) Cenni di microbiologia generale con particolare riguardo ai microrganismi ed ai processi di interesse fermentativo.

Struttura generale e composizione delle cellule procariotiche ed eucariotiche. Nutrizione, riproduzione e crescita dei microrganismi (schizomiceti ed eumiceti). Principali cicli metabolici: glicolisi, ciclo dei pentoso fosfati, via di Entner Doudoroff. Ciclo degli acidi tricarbossilici. Ciclo dell'acido glicosilico.

Stanier, Doudoroff, Adelberg, Il mondo dei microrganismi, Zanichelli

Loewy, Sisekevitz, La cellula, struttura e funzioni, Zanichelli.

Lehninger, Biochimica, Zanichelli.

Karsol, Biochimica, Manfredi.

- 2) Fermentazioni anaerobiche: biochimica e tecnologia

Fermentazione degli zuccheri: alcoolica, lattica (omo ed eterolattica), butirrica, acetonebutilica, propionica, acido miscela. Fermentazione degli aminoacidi.

Doelle, Bacterial Metabolism, Academic Press.

Underkofler, Hickey, Industrial fermentations, Chemical Pub. Co.

- 3) Fermentazioni aerobiche: biochimica e produzione industriale.

Trasformazioni microbiologiche degli steroidi e di altri terpeni. Produzione di aminoacidi: acido glutammico. Produzione di vitamine: vitamina C, riboflavina, cobalamina. Produzione di antibiotici: penicillina,

- J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure, McGraw-Hill, 1968.
- R. W. Alder, R. Baker e J. M. Brown, Meccanismi di Reazione della Chimica Organica, Piccin, 1976.
- R. Breslow, Organic Reaction Mechanisms: an Introduction, W. A. Benjamin, II Ed., 1969.

## CHIMICA QUANTISTICA

Prof. Ermanno Gianinetti

### Sistemi elementari

Particella libera. Particella nella scatola. Effetto tunnel. Oscillatore armonico.

### Il momento angolare

Relazioni di commutazione. Coordinate sferiche. Operatori di spostamento. Autovalori ed autofunzioni di  $L_z$  ed  $L^2$ . Polinomi di Legendre, funzioni associate e funzioni sferiche.

### Potenziali a simmetria sferica

Separazione delle variabili. Soluzione dell'equazione radiale per il potenziale coulombiano. Atomi idrogenoidi. Rotatore rigido.

### Atomi polielettronici

L'operatore hamiltoniano non relativistico. Teorema del viriale. Metodo di Hartree.

### Spin ed antisimmetria.

Le funzioni di spin. Il principio di antisimmetria. Autofunzioni degli operatori di spin. Funzioni bieletroniche. Funzioni polielettroniche e determinanti di Slater.

### Elementi di struttura atomica

Configurazioni e termini. Interazione spin-orbita. Equazioni di Hartree-Fock. Orbitali di Slater. Equazioni di Roothaan.

## ELETTROCHIMICA

Prof. Giuseppe Bianchi

### Programma

#### PARTE I - Generalità e Definizioni

Pile e generatori. Elettrolizzatori. Rendimenti di corrente. Fattori che determinano i rendimenti di corrente. Voltmetri e coulombo-

metri. Polarizzazione chimica. Polarizzazione di concentrazione.

#### PARTE II - Elettroliti

Varie classi di elettroliti. Mobilità ioniche, conducibilità elettrica, numero di trasporto ionico. Trasporto di materia nelle soluzioni elettrolitiche in seguito al passaggio di corrente. Elettroliti solidi. Sali fusi. Soluzioni elettrolitiche. Soluti ionofori e soluti ionogeni. Teoria di Arrhenius. Meccanismi di trasporto degli ioni nelle soluzioni elettrolitiche. Meccanismi a salto. Moto viscoso. Conducibilità specifica e conducibilità equivalente. Metodi e risultati sperimentali. Mobilità ioniche. Numeri di trasporto. Conducibilità specifica. Variazioni alla conducibilità con la concentrazione. Variazione della conducibilità con la temperatura e la pressione. Interazioni soluto-solvente. Interazioni con scambio di protoni. Interazioni elettrostatiche ionedipolo. Energie di idratazione degli ioni. Numero di idratazione. Interazioni ione-ione. Interazioni elettrostatiche. Proprietà di trasporto in presenza di interazioni elettrostatiche. Potenziale chimico degli ioni in soluzione. Stato standard per il solvente. Stato standard per il soluto. Coefficienti di attività ionica media. Dipendenza dei coefficienti d'attività ionica media dalla concentrazione. Determinazione non elettrochimica dei coefficienti d'attività ionica media.

#### PARTE III - Energetica elettrochimica

Equilibri elettrochimici. Convenzioni di segno. Misure di forze elettromotrici non dipendenti dalla concentrazione dell'elettrolita. Energie libere di formazione. Energie libere di reazione. Energie libere di trasporto. Misure di F.E.M. dipendenti dalla composizione della soluzione. Determinazione di F. E. M. standard ( $E^\circ$ ) di pile e di coefficienti d'attività ionica media ( $\gamma_+$ ) di elettroliti. Potenziali di diffusione (potenziali interliquido) e loro segnatura. Minimizzazione del potenziale interliquido; pile con "ponte salino". Pile con trasporto. Metodo di F. E. M. per la determinazione dei numeri di trasporto ionico.

#### PARTE IV - Semielementi galvanici

Classificazione dei semielementi galvanici. F. E. M. dei semielementi galvanici in condizioni standard. Serie elettrochimica e convenzioni di segno. Coefficienti di temperatura. Convenzioni termodinamiche elettrochimiche per i semielementi galvanici. Entropia degli ioni: scala termodinamica, scala elettrochimica, scala assoluta. Alcune considerazioni sulla serie elettrochimica dei potenziali standard ( $E^\circ$ ). Potenziale dei semielementi galvanici: dipendenza dalla concentrazione. Misura del potenziale di un semielemento galvanico. Determinazione dei coefficienti di temperatura "assoluti" dei potenziali standard. Determinazione di potenziale standard di semielementi galvanici implicanti incompatibilità di varia natura. Membrane e fenomeni elettrochimici di membrana. Rappresentazione grafica dell'equilibrio elettrochimico dei semielementi galvanici. Diagrammi potenziale pH (Diagrammi di Pourbaix).

## PARTE V - Doppio strato elettrico

Equilibri eterogenei in presenza di specie cariche mobili. Struttura dell'interfase, e doppio strato elettrico. Stato standard degli elettroni, e lavoro di trasporto degli elettroni in un metallo. Potenziale elettrochimico e lavoro di estrazione elettronica. Equilibrio metallo-metallo. Potenziale di contatto. Equilibrio soluzione-soluzione. Potenziale elettrochimico degli ioni. Equilibrio metallo soluzione. Valutazione dei potenziali assoluti. Equilibrio in una catena galvanica regolarmente aperta. Termodinamica dell'interfase. Elettrodi polarizzabili e con polarizzabili. L'equazione elettrocapillare. Metodi sperimentali per lo studio dell'interfase. Misura della tensione interfacciale. Misura della capacità differenziale. Struttura del doppio strato. Modello del doppio strato all'interfase elettrodo soluzione elettrolitica. Moto relativo delle due fasi. Fenomeni elettrocinetici.

## PARTE VI - Cinetica elettrochimica

Dissipazione all'interfase. Sovratensione di trasporto materiale. Sovratensione di trasporto di carica. Sovratensione di barriera. Sovratensione di reazione. Misura della sovratensione e bilancio di tensione di un sistema elettrochimico. Controllo cinetico misto. Processi catodici; sovratensione d'idrogeno. Processi anodici. Reazioni successive e concorrenti. Elementi galvanici in corto circuito, e potenziali misti: diagrammi di Evans. Passività e transpassività.

### Testo

G. Bianchi, T. Mussini, Elettrochimica, Tamburini-Masson, 1976, Milano.

## **ELETTROCHIMICA ORGANICA**

**Prof. Torquato Mussini**

### PARTE I - I sistemi elettrochimici

Gli elettroni come specie chimica. La mole di elettricità.  
Generatori.  
Elettrolizzatori.  
Stechiometria delle reazioni elettrochimiche.  
Rendimento di corrente.  
Voltometri.  
Polarizzazione.  
Depolarizzazione.  
Polarizzazione di concentrazione e polarizzazione chimica.  
Vari tipi di conduttori ionici.  
Fenomeni di trasporto nelle soluzioni.  
Numeri di trasporto. Definizione generale.

## PARTE II - Elettroliti

Elettroliti solidi. Natura e tipo.  
Trasporto ionico nei solidi.  
Sali fusi. Interazioni soluto-solvente.  
Soluti ionogeni e ionofori. Meccanismo di dissociazione e di trasporto.  
Conducibilità elettrica specifica ed equivalente.  
Mobilità ioniche.  
Numeri di trasporto reali ed apparenti. Metodo di Hittorf e metodo di Mdnnes della superficie mobile.  
Dipendenza della conducibilità dalla temperatura e dalla concentrazione.  
Interazioni soluto-solvente. Teoria di Bronsted.  
Interazioni elettrostatiche soluto-solvente. Teoria di Born.  
Energie di idratazione.  
Numeri di idratazione.  
Interazioni ione-ione. Teoria di Debye-Hückel.  
Potenziale chimico degli ioni in soluzione.  
Stati standard per il solvente e per il soluto.  
Coefficienti di attività e potenziali chimici.  
Dipendenza dei coefficienti d'attività ionica media dalla concentrazione e dalla temperatura.  
Coefficienti osmotici.  
Determinazioni non elettrochimiche di coefficienti d'attività di elettroliti.

## PARTE III - Termodinamica elettrochimica

Termodinamica elettrochimica. Bilancio energetico.  
Equilibri elettrochimici.  
Espressione di f. e. m. reversibili in funzione dei potenziali chimici.  
File la cui f. e. m. è indipendente dalla natura e dalla concentrazione dell'elettrolita.  
Determinazione elettrochimica di coefficienti di attività di elettroliti.  
Determinazioni di costanti di dissociazioni di elettroliti deboli, e del prodotto ionico dell'acqua.  
Fenomeni di diffusione e potenziali di diffusione.  
Calcolo dei potenziali interliquido.  
File con trasporto. Determinazione di numeri di trasporto. Determinazione di coefficienti di attività di elettroliti.  
Termodinamica degli elettroliti misti.  
Solventi non acquosi e misti. Effetto primario, secondario e totale del solvente.  
Determinazione di numeri di idratazione primaria di elettroliti con metodo di f. e. m.



### Testi consigliati

I. R. Bellobono, Chimica Fisica Pratica, Libreria editrice, Milano.  
N. S. Isaacs, Experiments in Physical Organic Chemistry, Ed. Macmillan, Londra.

## **SCIENZA DEI METALLI**

Prof. Sergio Trasatti

### Introduzione

Tipi di solidi. Curve dell'energia. Solidi ionici. Solidi molecolari. Forze di dispersione. Solidi covalenti e metallici.

### Concetti di meccanica quantistica

Esperienze fondamentali. Natura dualistica della materia. Heisenberg. Schrödinger. Funzione d'onda. Metodo LCAC. Molecola idrogeno.

### Teoria dell'elettrore libero

Modello di Sommerfeld. Quantizzazione. Livello Fermi. Densità degli stati. Lavoro di estrazione elettronica. Potenziali di elettroni in una fase. La superficie. Effetto orientazione cristallografica. Potenziale di contatto. Statistica di Fermi-Dirac. Calore specifico elettronico.

### Teoria delle bande

Zone di Brillouin. Sovrapposizione. Densità degli stati. Teoria del legame di valenza. Massa effettiva dell'elettrone.

### Conducibilità elettrica

Interazione elettrone-fonone. Numero effettivo elettroni liberi. Classi di conduttori. Semiconduttori estrinseci ed intrinseci. Buche elettroniche. Calcolo portatori di carica. Effetto T su livello Fermi. Contatto semiconduttore-metallo. Curvatura delle bande. Stati superficiali. Polarizzazione. Effetto rettificante.

### Cristalli ionici

Struttura elettronica. Difetti. Centri di colore. Stechiometrici e non stechiometrici. Descrizione con la teoria delle bande.

### Magnetismo

Classi di sostanze magnetiche. Energia di scambio e di promozione elettronica. Interpretazione. Teoria dei domini. Teorie empiriche.

### Diffusione

Entropia di mescolamento. Termodinamica di formazione di va-

canze. Meccanismi di diffusione. Equazioni di Fick. Effetto Kirkendall. Equazioni di Darken. Autodiffusione. Trattazione teorica coefficienti di diffusione.

### Proprietà termiche

Calore specifico reticolare. Calore specifico elettronico. Conducibilità termica. Meccanismi. Dipendenza della conducibilità termica dalla T.

### Leghe

Definizioni. Tipi di leghe. Descrizione generale. Teoria elettronica. Termodinamica. Energia libera e composizione. Diagrammi di stato. Relazioni con i diagrammi di energia libera. Diagrammi a miscibilità totale, con eutettico e peritettico. Variazione della solubilità allo stato solido con la T.

### Testi consigliati per consultazione

A. J. Dekker, Solid State Physics, MacMillan.

C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley.

R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Van Nostrand.

A. H. Cottrell, Scienza dei Metalli, Traduz. Spinedi, Paron, Bologna.

## **ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE - IV Anno**

Prof. Bruno Danieli

### La letteratura in chimica organica

Introduzioni. Le riviste ed i giornali. Alerting service. Abstracts. Il Eilstein e le altre enciclopedie. Reviews. Raccolte di metodi sintetici, analitici etc. Compilazioni di dati chimici e chimico-fisici.

Esercitazioni a gruppi in biblioteca.

### La risonanza magnetica nucleare in chimica organica

Riassunto dei principi fondamentali già esposti nel Corso di Chimica Analitica. Lo strumento e le tecniche di registrazione dello spettro. La teoria del chemical shift: lo shielding atomico, lo shielding molecolare, gli effetti induttivi, l'anisotropia. Studio del chemical shift dei metilil, metileni, metini, idrogeni su doppio legame, in sistemi aromatici. Idrogeni su N ed O. La costante di accoppiamento: cenni di teoria e segno. I sistemi di spin. Il sistema AX, AM e AB. Il sistema AMX e ABX: calcolo di uno spettro. Equivalenza e non equivalenza nucleare. Il sistema AB<sub>2</sub> ed i sistemi A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> e AA'BB'. Vari tipi di costanti di accoppiamento: geminale, vicinale (eq. di Karplus). L'accoppiamento nei sistemi aromatici. Effetti di long range: accoppiamento allilico, ortoallilico, a

W, a zig-zag, attraverso lo spazio, virtuale. Le tecniche per migliorare l'interpretazione di uno spettro: la doppia risonanza, i magneti superconduttori, lo shift di pseudoccontatto. Lo studio dei processi cinetici con l'NMR: tempo di vita medio e ampiezza delle bande, scambio di protoni, rotazione attraverso un singolo legame, inversione di anello.

Esercitazioni: confronto tra strutture note e i loro spettri, deduzioni della presenza di gruppi di atomi in una struttura. Interpretazioni di spettri di strutture incognite.

#### La spettrometria di massa in chimica organica

Introduzione. I principi. L'apparecchio: il sistema di introduzione del campione, il campo magnetico ed il rivelatore di ioni. L'accoppiamento con la G. C.

L'alta risoluzione. La determinazione del peso molecolare. L'abbondanza isotopica e la determinazione della formula bruta.

La frammentazione di una molecola: le regole di frammentazione. Le singole classi di composti. Idrocarburi alifatici, olefine, idrocarburi aromatici. La frammentazione di McLafferty. I composti carbonilici: chetoni, aldeidi, acidi ed esteri. Gli eteri. Le ammine e le ammidi. Cenni sugli alogenoderivati, sui solfuri ed altre classi. Cenni sulle tecniche di chemical ionization e frammentografia.

Esercitazioni: esempi di frammentazioni di composti a struttura nota. Confronto tra spettri di isomeri. Determinazione di strutture semplici mediante il solo impiego della S. M.

#### Analisi strutturale mediante l'uso combinato delle tecniche spettroscopiche IR, UV, NMR ed SM

Esercitazioni.

#### Testi consigliati

J. Lambert, Intermediate NMR Spectroscopy, Audiorcorso della Soc. Americana di Chimica.

H. von Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

R. M. Linden, B. R. Harris, NMR Spectroscopy, Nelson and Sons Ltd. London.

B. Danieli, A. Frigerio, Appunti di Spettrometria di massa, Ed. Tamburini, Milano.

F. W. McLafferty, Interpretation of Mass Spectra, W. A. Benjamin Eds. London.

**CINETICA CHIMICA**  
Prof. Gaetano Zecchi

#### Equazione cinetica

Velocità di reazione. Equazione cinetica. Equazioni cinetiche integrate: reazioni del primo ordine, reazioni ad un componente con ordine

diverso da uno, reazioni del secondo ordine a due componenti, reazioni del secondo ordine autocatalitiche, reazioni di ordine zero.

#### Esperimenti cinetici

Raccolta dei dati. Elaborazione dei dati: determinazione dell'ordine di reazione e valutazione del coefficiente di velocità (metodo dell'equazione integrata, metodo del semiperiodo, metodo dell'isolamento). Correlazione tra concentrazione dei reagenti e variabili fisiche del sistema. Metodo di Guggenheim.

#### Reazioni complesse

Reazioni reversibili; reazioni opposte del primo ordine. Reazioni parallele: dello stesso ordine, del primo e secondo ordine. Reazioni consecutive: intermedi di reazione, stato stazionario, rate limiting step. Reazioni consecutive del primo ordine. Reazione reversibile seguita da reazione irreversibile. Racemizzazione.

#### Teoria dello stato di transizione

Profilo energetico di una reazione: stato di transizione. Parametri di attivazione. Equazione di Eyring. Profili energetici di reazioni complesse.

#### Velocità di reazione e temperatura

Equazione di Arrhenius. Deviazioni dell'equazione di Arrhenius. Valutazione sperimentale dell'entalpia e dell'entropia di attivazione; deduzioni meccanicistiche.

#### Velocità di reazione e pressione

Aspetti teorici. Volume di attivazione: valutazione sperimentale e deduzioni meccanicistiche.

#### Velocità di reazione e forza ionica

Aspetti teorici. Reazioni tra ioni: equazione di Brønsted-Bjerrum. Reazioni tra molecole correlazioni empiriche.

#### Effetto solvente cinetico

Interazioni soluto-solvente. Parametri di polarità dei solventi: funzione di Kirkwood, funzione polarizzabilità, parametri di nucleofilia, parametro di Dimroth, parametro di Winstein-Grundwald. Effetto solvente cinetico. Aspetto elettrostatico dell'effetto solvente nelle reazioni tra ioni.

#### Effetto isotopico cinetico

Primario e secondario; deduzioni meccanicistiche.

#### Catalisi acido-basica

Solventi protogeni, protofilii, anfiprotici. Ionizzazione e dissociazione; equilibri acido-base in solventi a bassa costante dielettrica. Funzione acidità di Hammett. Catalisi acida. Catalisi basica. Catalisi gene-

rale e specifica. Legge catalitica di Brønsted.

#### Catalisi enzimatica

Equazione di Michaelis-Menten. Cinetiche non-michaeliane. Inibizione competitiva e non-competitiva.

#### Effetti salini nelle sostituzioni nucleofile alifatiche.

Effetto sale speciale. Common ion rate depression. Induced common ion rate depression.

#### Fonti bibliografiche

M. Simonetta, Chimica Fisica, vol. I, Manfredi, Milano, 1966 (Parte seconda: Capitoli I, II, III).

A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, Wiley, New York, 1961 (Capitoli II, III, VII, VIII, X).

E. S. Swinbourne, Analysis of Kinetic Data, Nelson, Londra, 1971.

B. E. Dawson, Cinetica e meccanismi di reazione, Zanichelli, Bologna, '74.

### **ESERCITAZIONI DI TECNICA E SINTESI SPECIALI ORGANICHE**

**Prof. Carlo Scolastico**

#### PARTE I - (35 ore)

##### Formazione di legami singoli c-c.

Alchilazione, alchenilazione ed arilazione di gruppi metilenici attivi.  $\alpha$ -Anioni di carbossilati ed esteri.  $\gamma$ -alchilazione e  $\gamma$ -arilazione di composti 1,3-dicarbonilici. Alchilazione di  $\beta$ -chetosolfossidi e  $\beta$ -chetosolfoni. Alchilazione e reazioni di  $\beta$ -fenilsolfonil esteri.  $\beta$ -fenilsolfonil e  $\beta$ -fenilsolfonil-acidi;  $\beta$ -fenilsolfonilchetoni ed aldeidi. Arilazione di chetoni. Alchilazione di chetoni. Iridi dello zolfo. Ciclopropil iridi solforati: applicazione alla sintesi come nuovi metodi di alchilazione. Stereo-chimica della alchilazione dei chetoni ciclici. Addizione coniugata di composti organometallici. Reazioni di sostituzione mediante reagenti di organo-rame. Acilazione nucleofila. Metodi diretti (via radicalica, via organometallica). Equivalenti classici dell'anione acile (cianuri, acetiluri, anioni nitronato). Funzioni carboniliche mascherate: metallo aldimmine, anioni di cianidrine protette. La funzione carbossilica nella acilazione nucleofila. 1,3-dittiani e 1,3-ditioacetali. Ditioacetali dei chetoni. Tioacetali monosolfossidi. Derivati metallici degli enoli. Acilazioni vinilloghi mascherati.

Reazioni delle enammine. Reazione di idrocianazione. Sintesi di 1,5-dieni da composti allilici.

#### PARTE II (35 ore)

##### Formazione di doppi legami c-c

La reazione di Wittig: ilidi del fosforo. Horner-Wittig: fosfonati. Stereo-chimica della reazione di Wittig. Wittig modificate: Horner-Emmons, Schlosser, Corey. Applicazioni particolari della reazione di Wittig: sintesi di vinileteri e vinilsolfuri, reazioni con composti funzionalizzati non carbonilici e Wittig intramolecolari.

Fosfon-bis-N, N-dialchilammidi e solfinammidi.

Reazione di Wittig e Horner-Wittig in trasferimento di fase e con eteri corona.

Olefine da addizione e trasposizione. Sintesi stereoselettiva di etileni di-tri- e tetra-sostituiti (da composti acetilenici, da alcoli propargilici, da esteri propargilici, da acetati allilici, da ciclopropil-carbinoli).

Sintesi di olefine con l'impiego di composti organici del boro e dell'alluminio: alchilborati, alchenilborati ed alchenilborani, esteri ed acidi alchenilboranici, alchenilalani, alchenilalanati. Sintesi di olefine con l'impiego di composti organici del silicio. Reazioni di eliminazione di organosilani  $\beta$ -funzionalizzati. Sintesi di olefine funzionalizzate da composti acetilenici.

Sintesi di olefine per reazioni di riassetamento. Olefine per accoppiamento riduttivo dei carbonili, per riduzione di dioli e di epossidi, per dealogenazione dei dialogenuri vicinali.

Formazione di olefine per decomposizione di p-toluen-solfonilidrazoni. Olefine per decarbossilazione ossidativa di acidi carbossilici.

Riassetamento di Claisen di allilvinil eteri. Reazioni dei composti di  $\pi$ -allil nichel e  $\pi$ -allil palladio.

I carbeni nella sintesi organica.

Aldoliche direzionate.

##### Libri di testo

L. Colombo, C. Gennari e C. Scolastico, "Tecniche e sintesi speciali organiche" Vol. I e Vol. II, CLUED 1978 e 1979.

W. Carruthers, "Some modern methods of organic synthesis", II ed., '78 Cambridge University Press.

H. House, "Modern synthetic reactions", II ed. 1972, Benjamin Inc.

**CHIMICA FISICA DELLO STATO SOLIDO**

Prof. Sergio Pizzini

Questo corso, che ha un carattere fortemente interdisciplinare, si propone di fornire le basi teoriche e le indicazioni dei più recenti avanzamenti sperimentali nel campo della chimica fisica dei solidi ionici e dei semiconduttori.

Particolare enfasi è data, nella prima parte del corso, ai problemi legati alla presenza dei difetti nei solidi ed all'influenza dei difetti di punto e dei difetti elettronici sulle proprietà fisiche e chimico fisiche dei solidi.

Dopo una trattazione di tipo termodinamico delle proprietà di equilibrio dei difetti di punto ed elettronici nei solidi elementari e nei composti, si analizza l'influenza delle impurezze sulla concentrazione dei difetti nei solidi che presentano trascurabili deviazioni nella stechiometria, mettendo in rilievo la dipendenza assai significativa delle proprietà elettriche dalla concentrazione e dal tipo di difetti nei solidi.

Lo studio delle proprietà dei solidi non stechiometrici è affrontata prestando particolare attenzione prima ai solidi che presentano piccole deviazioni della stechiometria, per i quali i fenomeni di associazione fra difetti possono essere trascurati e quindi ai solidi che presentano grosse deviazioni dalla stechiometria o, più in generale, dalle fasi solide stabili in ampio intervallo di omogeneità.

Lo studio delle proprietà termodinamiche di questi sistemi prevede la loro trattazione microscopica, che è affrontata in termini di associazione dei difetti e di eliminazione dei difetti dalla struttura utilizzando il meccanismo del microdominio e dello scorrimento cristallografico, che permettono di razionalizzare in modo assai soddisfacente l'intera materia.

Corollario di questo trattamento è l'analisi approfondita dell'influenza delle deviazioni dalla stechiometria sulla concentrazione dei difetti elettronici ed un esame dei metodi sperimentali che permettono di evidenziare la presenza dei difetti di punto e di quelli elettronici nei solidi.

Un breve accenno ai difetti di linea (dislocazioni e difetti di impilamento) completa la prima parte del corso.

La seconda parte del corso è invece dedicata allo studio delle proprietà di trasporto nei solidi, sia in termini di processi di diffusione che di migrazione in presenza di campo elettrico.

In quest'ultimo caso, una trattazione assai approfondita dei processi di trasporto è fatta utilizzando il modello dei salti termicamente attivati, che permette di descrivere assai bene le proprietà di trasporto nei solidi a conducibilità ionica ed in alcuni semiconduttori.

Utilizzando questi concetti si trattano infine come esempio alcuni

problemi di interesse pratico, quali quello della corrosione e della stabilità dei solidi ad alta temperatura e dell'utilizzazione dei conduttori ionici e dei semiconduttori nei dispositivi per l'accumulo elettrochimico di energia e nei fotoconvertitori.

**Bibliografia consigliata**

S. Pizzini, Difetti puntiformi nei solidi. (Appunti di lezioni).

R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy principles, Van Nostrand, New York, 1970.

R. A. Swalin, Thermodynamics of solids, Wiley & Sons, New York, 1962.

Le Roy Eyring, M. O'Keefe, The Chemistry of Extended defect in non Metallic solids, North Holland, Amsterdam, 1970.

Educational modules for material science and engineering:

- Point defects in stoichiometric ceramic materials.
- Surface and bulk defects in solids.
- Introduction to dislocations.

**CRISTALLOCHIMICA INORGANICA**

Prof.ssa Mirella Sansoni

**PARTE PRIMA**Definizioni e teoremi della teoria dei gruppi

- 1) Proprietà che definiscono un gruppo; esempi.
- 2) Tabella di moltiplicazione dei gruppi finiti.
- 3) Generatori, sottogruppi, classi.
- 4) Prodotto diretto.
- 5) Algebra gruppale.

**PARTE SECONDA**Simmetria molecolare e i gruppi di simmetria

- 1) Gli elementi di simmetria molecolare e le operazioni di simmetria.
- 2) Connessione tra un insieme completo di operazioni di simmetria e un gruppo in senso matematico astratto.
- 3) Gruppi di simmetria; simbolismo e notazioni di Schoenflies e di Hermann-Mauguin
- 4) Procedimento sistematico per la classificazione della simmetria di molecole; esempi.
- 5) Classi di operazioni di simmetria.
- 6) Applicazione della teoria dei gruppi alla classificazione delle simmetrie cristallografiche.
- 7) Rappresentazioni dei gruppi.
- 8) Riducibilità di una rappresentazione.
- 9) Teorema di ortogonalità e sue conseguenze; tavole dei caratteri.

tetraciclina. Produzione di bioproteine.

F. Rainbow, Biochemistry of Industrial Micro-organisms, Academic Press. Casida, Industrial microbiology, Wiley.

#### 4) Tecnologia delle fermentazioni

Isolamento, conservazione delle specie microbiche. Fermentazioni in laboratorio, in impianto pilota e industriali. Fermentatori (dispositivi di regolazione, aereazione, agitazione). Apparecchi di estrazione e separazione. Purificazione dei prodotti di fermentazione.

Simon, Microbiologie industrielles et génie biochimique, Masson. Il corso comprende anche esercitazioni sugli argomenti trattati.

### **COMPLEMENTI DI CHIMICA**

Prof. Andreina Alemagna

#### Coloranti

Origine del colore. Gruppi cromofori e gruppi auxocromi. Sistemi di descrizione del colore. Classificazione dei coloranti: a) secondo la struttura chimica; b) secondo i metodi di applicazione e i substrati interessati. Esempi dalle principali classi chimiche di coloranti, con riferimento alla sintesi, alle proprietà, all'uso e al metodo di applicazione.

#### Tensioattivi

Tensione superficiale e fenomeni connessi alle sue variazioni. Tensioattivi anionici, cationici e non ionici. Sintesi, strutture in soluzione, proprietà e applicazioni (detergenza, sintesi chimiche, ecc.).

#### Pesticidi

Insetticidi. Fungicidi. Erbicidi. Classificazione secondo la struttura chimica e secondo il modo di azione. Alcuni esempi dalle varie classi, con sintesi e proprietà.

### **CHIMICA MACROMOLECOLARE**

Prof. Mario Farina

#### Programma del corso

##### 1) Introduzione

Nozioni fondamentali. Criteri statistici in chimica macromolecolare.

Polimeri lineari, ramificati, reticolati. Omopolimeri e copolimeri. Peso molecolare e grado di polimerizzazione. Diversi tipi di medie nella determinazione dei pesi molecolari. Indice di polidispersità. Nozioni preliminari sulla sintesi di macromolecole. Policondensazione. Poliadizione di monomeri vinilici e dienici. Polimerizzazioni con apertura di anello e con isomerizzazione.

##### 2) Struttura dei polimeri

Richiami di stereochimica. Analisi configurazionale di composti a catena con due o più atomi asimmetrici. Analisi conformazionale di molecole lineari e ramificate con più di cinque atomi di carbonio. Trattazione quantitativa dell'analisi conformazionale (metodo di Westheimer).

Stereochimica macromolecolare. Problemi conformazionali: disposizione a zig-zag, ad elica e a gomitolo. Problemi configurazionali: polimeri isotattici, sindiotattici, atattici e a stereoblocchi, cis e trans tattici. Cristallinità di polimeri. Uso di metodi spettroscopici nello studio delle strutture macromolecolari. Microtatticità.

##### 3) Proprietà in soluzione e misura del peso molecolare

Aspetti fenomenologici della dissoluzione dei polimeri. Parametri di solubilità. Cenni sulla termodinamica delle soluzioni macromolecolari. Teoria di Flory-Huggins, temperatura  $\theta$ . Osmometria e altri metodi colligativi per la misura del peso molecolare medio numerale.

Determinazione del peso molecolare medio ponderale mediante diffrazione della luce; caso della particella puntiforme e della particella estesa, diagramma di Zimm. Cenni sull'ultracentrifugazione.

Viscosimetria: aspetti sperimentali e teorici. Teoria di Flory-Fox. Dimensioni non perturbate: relazione fra proprietà idrodinamiche e conformazionali delle macromolecole. Calcolo del rapporto caratteristico. Frazionamento di polimeri. Tecniche GPC e HPLC.

##### 4) Proprietà in massa dei polimeri

Morfologia di polimeri cristallini, orientamento dei cristalliti sotto sforzo. Temperatura di fusione ( $t_f$ ), storia termica dei polimeri. Stato vetroso, temperatura di transizione vetrosa ( $t_g$ ). Dipendenza di  $t_f$  e  $t_g$  dalla struttura dei polimeri, modifica di dette temperature.

Proprietà meccaniche dei polimeri. Curve sforzo-allungamento di polimeri amorfi (sopra e sotto  $t_g$ ) e di polimeri cristallini. Cenni sul comportamento elastico delle gomme. Viscoelasticità: rilassamento e scorrimento. Modifica delle proprietà meccaniche: uscite di cariche, materiali composti.

##### 5) Sintesi e reazioni di macromolecole

Policondensazione: principali tipi di monomeri e di reazioni. Cinetica di policondensazione. Distribuzione e regolazione dei pesi molecolari. Policondensati lineari e reticolati e loro importanza industriale. Punto di gel.

Considerazioni termodinamiche sulle poliaddizioni.

Polimerizzazioni radicaliche: studio cinetico, regolazione del peso molecolare. Aspetti tecnici della polimerizzazione radicalica, processi in massa, in sospensione, in soluzione e in emulsione. Polimeri di importanza industriale.

Polimerizzazioni anioniche e cationiche. Polimeri viventi, copolimeri a blocchi. Polimerizzazioni ioniche stereospecifiche.

Polimerizzazione Ziegler-Natta. Meccanismo di stereospecificità, catalizzatori eterogenei ed omogenei. Prodotti di interesse industriale: polietilene ad alta densità, polipropilene, copolimeri, terpolimeri, polibutadiene, polisoprene e polipentenamero.

Copolimerizzazione, rapporti di reattività, diagrammi  $F_1-f_1$ . Distribuzione delle sequenze di unità monomeriche. Previsione dei rapporti di reattività. Schema Q-e

Reazioni dei polimeri. Degradazione. Stabilizzazione.

#### 6) Tecnologia dei materiali polimerici

Impiego dei materiali polimerici e tecnologia della loro lavorazione. Fibre. Gomme. Vulcanizzazione. Importanza industriale dei materiali polimerici. Problemi di approvvigionamento e di produzione delle materie prime, degli intermedi e degli additivi.

#### 7) Biopolimeri

Aspetti macromolecolari delle sostanze naturali. Prodotti idrocarburici (gomma naturale). Polisaccaridi (amido e cellulosa). Proteine. Acidi nucleici. Struttura primaria, secondaria e terziaria.

#### Testo consigliato

J. M. G. Cowie, Polymers; Chemistry and Physics of modern material, in text books, Aylesbury, U. K.

### **CHIMICA DELLE SOSTANZE ORGANICHE NATURALI**

**Prof. Paolo Manitto**

Metabolismo primario e secondario.

Metodi di indagine nello studio della biosintesi delle sostanze naturali. Uso dei radioisotopi.

Processi enzimatici. Strutture degli enzimi. Il sito attivo. Classificazione degli enzimi. Cinetica delle reazioni enzimatiche. Regolazione dei processi enzimatici in vivo. Principali coenzimi e loro ruolo fisiologico. Aspetti meccanicistici e stereochimici delle reazioni biocatalizzate.

Fotosintesi clorofilliana. Ciclo di Calvin.

Via dei pentosofosfati. Glicolisi. Ciclo degli acidi tricarbossilici. Biosintesi degli acidi grassi.

Polichetidi. Naftochinoni e antrachinoni. Antibiotici.

Terpeni. Classificazione. Regola isoprenica strutturale. Regola

isoprenica biogenetica. Isoprene attivo. Acido mevalonico ed emiterpeni. Monoterpeni cicloesani ed iridoidi. Sesquiterpeni. Diterpeni. Triterpeni. Caroteni.

Trasformazione del lanosterolo in colesterolo. Steroidi naturali (fitosteroli, veleni cardiaci, saponine, ormoni degli insetti, corticosteroidi, progestinici, androgeni, estrogeni).

Metaboliti dell'acido scichimico. Biosintesi degli amminoacidi aromatici.

Derivati della fenilalanina via acido cinnamico. Fenilpropanoidi. Lignani. Lignine. Stilbeni. Neoflavonoidi. Flavonoidi. Isoflavonoidi.

Pigmenti pirrolici. Porfirine. Clorofille. Pigmenti biliari. Pterine.

#### Testi consigliati

J. D. Bu'Lock, The Biosynthesis of Natural Products, McGraw-Hill, London, 1965.

T. A. Geissman e D. H. Crout, Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism, Freeman Cooper and Company, San Francisco, 1969.

M. Luckner, Secondary Metabolism in Plants and Animals, Chapman and Hall, London, 1972.

J. Mann, Secondary Metabolism; Clarendon Press, Oxford, 1978.

### **CHIMICA TEORICA**

**Prof. Gabriele Morosi**

Struttura molecolare.

L'hamiltoniana classica e l'approssimazione di Born-Oppenheimer.

L'interazione tra materia e campo elettromagnetico.

I termini relativistici nell'hamiltoniana.

Il confronto tra valori calcolati e dati sperimentali.

I metodi per la soluzione dell'equazione di Schrodinger e l'approssimazione orbitale.

I metodi ab initio: i metodi del campo autoconsistente.

Il problema della correlazione elettronica e il metodo dell'interazione di configurazione; il metodo del legame di valenza.

I metodi semiempirici: il problema della costruzione dei metodi semiempirici; metodi che includono solo elettroni  $\pi$  e metodi che includono tutti gli elettroni di valenza.

La meccanica molecolare.

#### Testo consigliato

F. L. Pilar, Elementary quantum chemistry, McGraw-Hill.

## CORROSIONE E PROTEZIONE DEI METALLI

Prof. Francesco Mazza

### PARTE I - Generalità

Definizioni. Velocità di corrosione. Andamento della corrosione nel tempo. Significato tecnico ed economico della corrosione.

### PARTE II - Corrosione in ambiente acquoso

Generalità. Natura elettrochimica dei fenomeni di corrosione.

Forme di corrosione. Termodinamica dei processi di corrosione. Processi anodici e catodici. Diagrammi potenziali-pH. Cinetica dei processi di corrosione. Riduzione catodica dell'ossigeno. Evoluzione d'idrogeno. Processi catodici di depolarizzazione. Passività. Dissoluzione delle leghe. Teoria dei potenziali misti. Teoria degli elementi galvanici in corto circuito. Misura sperimentale del potenziale anodico, catodico e di corrosione. Misura della velocità di corrosione con metodi elettrochimici. Resistenza di polarizzazione. Processi controllanti. Protezione catodica ed anodica. Dipendenza dei fenomeni di corrosione dal tempo. Polarizzazione chimica, di concentrazione. Intervento di strati filmanti. Fattori termodinamici e cinetici di localizzazione della corrosione umida. Fattori che influenzano la velocità di corrosione umida, temperatura, pressione, turbolenza, fattori geometrici.

### PARTE III - Morfologia della corrosione umida e metodi di protezione

Corrosione per contatto, per violatura, interstiziale, per fatica, sotto sforzo, filiforme, per sfregamento, intergranulare. Danneggiamento da idrogeno. Corrosione delle strutture interrato. Corrosione biologica. Corrosione per correnti disperse. Metodi di protezione che interessano l'ambiente, inibitori anodici, catodici, di adsorbimento, da imballaggio, in fase vapore, metodi di protezione con strati ricoprenti, protezione passiva, protezione mista. Strati di conversione, ossidazione anodica, fosfatazione. Strati depositati a caldo. Strati depositati per via galvanica. Imperfezioni nei ricoprimenti metallici.

### PARTE IV - Corrosione secca

Generalità. Aspetti termodinamici e cinetici. Teoria di Wagner. Conduttori ionici ed elettronici. Semiconduttori. Fattori di velocità. Corrosione secca delle leghe. Ossidazione interna.

### PARTE V - Metodi di studio della corrosione

Generalità. Indagini sui casi pratici di corrosione. Prove di corrosione. Determinazione ed espressione dei risultati delle prove di corrosione. Prove fondamentali di laboratorio. Prove di controllo e di collaudo. Prove di servizio. Criteri di scelta dei materiali metallici. Riviste specializzate e fondamenti bibliografici. Corrosion Abstracts.

#### Libro di testo

C. Bianchi, F. Mazza, Corrosione e protezione dei metalli, Ed. Masson Italiana, Milano, 1978.

## SPETTROSCOPIA MOLECOLARE

Prof. Giorgio Favini

a) Quantizzazione energia. Interazioni radiazioni materia. Tipi di Spettroscopia Molecolare. Intensità d'assorbimento, probabilità di una transizione. Forza dell'oscillatore.

b) Spettroscopia rotazionale. Rotatori rigidi: molecole biatomiche, lineari, simmetriche. Molecole biatomiche come rotatori non rigidi. Effetto Stark e struttura fine spettri rotazionali.

c) Spettroscopia vibrazionale. Vibrazioni molecolari. Oscillatore armonico. Molecole biatomiche ed anarmonicità. Spettri vibro-rotazionali di molecole biatomiche. Vibrazioni nelle molecole poliatomiche. Spettri vibro-rotazionali di molecole poliatomiche.

d) Effetto Raman. Polarizzabilità. Spettri Raman rotazionali e vibrazionali. Polarizzazione delle radiazioni nell'effetto Raman.

e) Spettroscopia di risonanza magnetica. Spin elettronico e Spin nucleare. Spettri NMR: chemical shifts, interazioni Spin-Spin e costanti di accoppiamento. Spettri ESR: radicali organici, struttura iperfine e correlazioni costanti iperfini con densità di Spin.

f) Spettroscopia elettronica. Numeri quantici molecolari. Molecole biatomiche in fase gassosa. Analisi vibrazionale; progressioni e sequenze. Principio di Franck-Condon e intensità delle componenti vibroniche. Strutture fine rotazionale e parabole di Fortrat. Energie di dissociazione di molecole biatomiche. Configurazioni e stati elettronici. Spettri e transizioni elettroniche di composti organici. Regole di selezione. Separazioni singoletto/tripletto. Interazione di configurazione. Spettri elettronici di butadiene, benzene ed idrocarburi aromatici. Bande a trasferimento di carica. Effetto solvente.

g) Diagramma di Jablonski. Fluorescenza, fosforescenza, conversioni interne, intersystem crossing. Resa quantica di fluorescenza. Eclissi ed eclipsi. Stati di tripletto e fosforescenza. Fluorescenza ritardata.

h) Processi di ionizzazione. Effetto fotoelettrico. Spettroscopia fotoelettronica molecolare (UV-PES) e spettroscopia elettronica per analisi chimica (ESCA). Processi secondari (autoionizzazione, predissociazione, emissione Auger).

#### Testi di consultazione

G. M. Barrow, Introduction to molecular Spectroscopy, Ed. McGraw-Hill, 1962; C. N. Banwell, Fundamentals of molecular Spectroscopy, Ed. McGraw-Hill, 1966; H. Suzuki, Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules, Academic Press, 1967; B. P. Straughan e S. Walker, Spectroscopy, Vol. 3, Chapman and Hall, 1976.

Parte a) Banwell, cap. 1 fino a pag. 12; Suzuki, cap. 1 e cap. 4, pagg. 55-59. Parte b) Barrow, cap. 5; Banwell, cap. 2 fino a pag. 53.

- Parte c) Banwell, cap. 3 fino a pag. 97.  
 Parte d) Banwell, cap. 4 fino a pag. 140.  
 Parte e) Banwell, cap. 7 fino a pag. 263; Streitwieser, da pag. 150 a pag. 165.  
 Parte f) Straughan-Walker, cap. 1, pag. 1-8, 14-15; cap. 2, pag. 50-75, cap. 3, pag. 103-114; cap. 4, pag. 128-137, 144-145; Suzuki, cap. 6; cap. 10, pag. 189-200.  
 Parte g) Straughan-Walker, cap. 5, pag. 161-190.  
 Parte h) Straughan-Walker, cap. 7, pag. 240-244, 256-238 (parziale).

## CHIMICA COMPOSTI ELEMENTO ORGANICI.

Prof. Alfredo Musco

### Parte generale

Elementi di teoria dei gruppi. Gruppi di simmetria.

Costruzione di orbitali ibridi. Schemi di ibridizzazione per orbitali  $\sigma$  e  $\pi$ .

Aspetti di simmetria degli orbitali molecolari. Teoria del campo cristallino e del campo legante.

### Parte descrittiva

Complessi delle olefine con i metalli di transizione. Complessi alilici. Complessi del ciclobutadiene. Complessi ciclopentadienilici. Complessi arenici.

Di ogni classe di composti sarà illustrata la natura del legame con le cognizioni acquisite nella parte generale del Corso, si daranno dei metodi di preparazione, si illustrerà la reattività. Saranno anche fatti numerosi esempi di strutture molecolari e si confronterà la struttura allo stato solido con il comportamento in soluzione delle molecole metalloorganiche stericamente non rigide.

Complessi in cui un atomo di carbonio è legato  $\sigma$  al metallo (es.: metallo-alchili, metallo arili).

Metallo carbonili: natura del legame, strutture molecolari, analisi spettroscopiche (I. R., Raman, N. M. R. del C-13), metodi di preparazione.

Il legame metallo-carbonio nella catalisi (es. catalisi Ziegler-Natta, idroformilazione, reazioni di oligomerizzazione, etc.).

### Testi consigliati

- F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Interscience Publishers.  
 F. A. Cotton and G. Wilkins, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers.  
 G. E. Coates, M. L. H. Green, K. W. Wadi, Organometallic Compounds, Methuen.

## SPETTROSCOPIA

Prof. Stefania Polezzo

### Parte generale

Livelli energetici e spettroscopia. Regioni dello spettro e tipi di spettroscopia. Separazione dei moti nelle molecole e aspetto generale di uno spettro molecolare. Probabilità di transizione. Regole di selezione. Radiazione di dipolo. Assorbimento. Confronto con le grandezze sperimentali.

### Spettroscopia nell'infrarosso

Approssimazione di Born-Oppenheimer e vibrazioni molecolari.

La funzione energia potenziale per un legame chimico. Oscillatore armonico. Spettro di assorbimento vibrazionale delle molecole biatomiche. Vibrazioni delle molecole poliatomiche. Coordinate interne. Natura e calcolo delle coordinate normali. Simmetria molecolare. Trattazione quantomeccanica delle vibrazioni molecolari. Regole di selezione e intensità di una transizione. Anarmonicità. Esempi di spettri nell'infrarosso.

### Teoria dei gruppi

La teoria viene svolta in generale, ma con particolare riferimento alle vibrazioni molecolari.



Corso di Laurea in Chimica Industriale

PIANO DI STUDIO

La durata del corso degli studi per la laurea in Chimica Industriale è di cinque anni divisi in un biennio di studi propedeutici e in un triennio di studi di applicazione.

Per quanto riguarda l'esenzione delle tasse ed ogni altra provvidenza a favore degli studenti meritevoli, si stabilisce il piano di studio quantitativo seguente:

Non meno di 5 esami del I corso

Non meno di 11 esami al termine del II corso

Non meno di 17 esami al termine del III corso

Non meno di 24 esami al termine del IV corso

Per il conseguimento della laurea in chimica industriale lo studente deve superare 33 esami scelti tra gli insegnamenti impartiti nella Università degli Studi di Milano, tenendo conto delle norme qui di seguito riportate:

Nell'ordine vengono riportate:

- 1) Le norme valide per la compilazione del piano di studio secondo lo statuto dell'Università di Milano;
- 2) Le norme valide per la compilazione del piano di studio liberalizzato;
- 3) Le norme valide per la compilazione del piano di studio orientato.

Dopo la liberalizzazione queste norme rappresentano suggerimenti per un logico ed orientato curriculum.

1) NORME PER LA COMPILAZIONE DEL PIANO DI STUDIO SECONDO LO STATUTO

Biennio di studi propedeutici

CODICE | 1 ANNO

H 041	1 - Istituzioni di matematiche (I)
H 043	2 - Esercitazioni di matematiche (I)
H 045	3 - Fisica sperimentale (I)
H 047	4 - Chimica generale ed inorganica (I)
H 008	5 - Esercitazioni di preparazioni chimiche
H 006	6 - Mineralogia con esercitazioni pratiche.

CODICE II ANNO

H 042	1 - Istituzioni di matematiche (II)
H 044	2 - Esercitazioni di matematiche (II)
H 046	3 - Fisica sperimentale (II)
H 011	4 - Esercitazioni di fisica sperimentale
H 048	5 - Chimica generale ed inorganica (II)
H 049	6 - Chimica organica I)
H 010	7 - Esercitazioni di analisi chimica qualitativa
H 009	8 - Esercitazioni di disegno di elementi di macchine

**Triennio di studi di applicazione**

CODICE III ANNO

H 050	1 - Chimica organica (II)
H 051	2 - Chimica fisica (I)
H 004	3 - Chimica analitica
H 053	4 - Esercitazioni di chimica fisica (I)
H 013	5 - Fisica tecnica
H 015	6 - Esercitazioni di analisi chimica quantitativa
H 059	7 - Esercitazioni di chimica industriale (organica)
	8 ]
	9 ] Due insegnamenti complementari

IV ANNO

H 052	1 - Chimica fisica (II)
H 054	2 - Esercitazioni di chimica fisica (II)
H 055	3 - Impianti industriali chimici con elementi di disegno (I)
H 057	4 - Chimica industriale (organica)
H 060	5 - Esercitazioni di chimica industriale (inorganica)
	6 ]
	7 ] Due insegnamenti complementari

V ANNO

H 058	1 - Chimica industriale (inorganica)
H 056	2 - Impianti industriali chimici con elementi di disegno (II)
H 019	3 - Elementi di diritto di economia e di legislazione sociale.

Lo studente deve inoltre frequentare i laboratori per la preparazione della tesi di laurea.

**INSEGNAMENTI COMPLEMENTARI**

H 020	1 - Analisi matematica (biennale)
H 036	2 - Chimica delle materie plastiche
H 030	3 - Chimica metallurgica
H 025	4 - Chimica organica industriale
H 040	5 - Corrosione e protezione dei metalli
H 026	6 - Elettrochimica
H 021	7 - Geometria (I)
H 022	8 - Meccanica razionale
H 035	9 - Metallografia
H 034	10 - Misure elettriche
H 069	11 - Preparazioni di chimica organica

**Biennio di studi propedeutici**

I tre insegnamenti complementari di ANALISI MATEMATICA, di GEOMETRIA e di MECCANICA RAZIONALE, possono sostituire l'unico insegnamento fondamentale di ISTITUZIONI DI MATEMATICHE (biennale).

L'ammissione all'esame degli insegnamenti biennali implica il superamento dell'esame I.

L'ammissione all'esame di CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II e di ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA implica il superamento dell'esame di ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE.

L'ammissione al corso di ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA implica la frequenza al corso di ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE ed il superamento dell'esame di CHIMICA GENERALE ED INORGANICA I.

**Triennio di studi di applicazione**

L'ammissione al corso di ESERCITAZIONI DI CHIMICA ORGANICA E ANALISI ORGANICA implica il superamento dell'esame di CHIMICA ORGANICA I.

Per ciò che riguarda gli insegnamenti complementari, del triennio di applicazione, essi sono raggruppati nei seguenti indirizzi:

<u>Indirizzo inorganico-metallurgico</u>		<u>Indirizzo organico-petrochimico</u>	
Metallografia	(III a.)	Chimica organica ind.	(III a.)
Elettrochimica	(IV a.)	Elettrochimica	(IV a.)
Chimica metallurgica	(IV a.)	Chimica delle materie plastiche	(V a.)
Misure elettriche	(IV a.)	Misure elettriche	(IV a.)
Corrosione e protezione dei metalli	(IV a.)	Corrosione e protezione dei metalli	(V a.)

L'ammissione all'esame II degli insegnamenti biennali implica il superamento dell'esame I.

L'ammissione all'esame di IMPIANTI INDUSTRIALI CHIMICI CON ELEMENTI DI DISSEGNO I implica il superamento dell'esame di FISICA TECNICA.

Per essere ammesso al laboratorio di laurea lo studente deve aver superato almeno 28 esami previsti nel piano di studio ed aver frequentato i corsi con esercitazioni pratiche; il laureando deve presentare al "C. C. L." la domanda di ammissione all'Istituto o laboratorio chimico che intende scegliere, indicando il campo in cui desidera svolgere la propria ricerca.

Lo studente in via eccezionale, potrà, a giudizio del "C. C. L.", essere ammesso a svolgere la tesi presso Istituti di altri corsi di laurea o Istituti Superiori di Milano.

Per la validità della tesi lo studente dovrà frequentare l'Istituto o laboratorio prescelto almeno per la durata di un anno solare. Della frequenza ai laboratori per la preparazione della tesi non viene presa nota nella carriera scolastica dello studente. Detta frequenza, che può avvenire anche quando lo studente si trovi in posizione di fuori corso, viene accertata direttamente dai Docenti interessati.

La presentazione alla segreteria della Facoltà del testo della tesi di laurea, che consiste in una dissertazione scritta riguardante le ricerche originali eseguite nel periodo di tesi, dovrà avvenire 7 giorni prima della data fissata per la discussione, mentre il riassunto della tesi e il libretto 21 giorni prima.

La presentazione non è valida se lo studente non ha superato tutti gli esami richiesti per l'ammissione all'esame di laurea.

## 2) NORME PER LA COMPILAZIONE DEL PIANO DI STUDIO LIBERALIZZATO

Il corso di laurea in Chimica Industriale richiede il superamento di 33 esami. I relativi insegnamenti possono essere così suddivisi:

- A) Insegnamenti fisico-matematici
- B) Insegnamenti chimici di base
- C) Insegnamenti a scelta
- D) Insegnamenti liberi

Sul modulo del piano di studio è indicato l'anno consigliato per le frequenze di ciascun insegnamento. Eventuali spostamenti di anni sono consentiti purchè sia rispettata una logica propedeutica.

### A) Insegnamenti Fisico-matematici

L'insegnamento della matematica e della fisica viene impartito mediante i corsi di:

- Istituzioni di matematiche I e II (obbligatori)
- Esercitazioni di matematiche I e II (obbligatori)
- Fisica sperimentale I e II (obbligatori)
- Esercitazioni di fisica sperimentale.

I quattro corsi di matematica possono essere sostituiti con gli insegnamenti di: Analisi matematica I e II, Geometria e Meccanica razionale del corso di laurea in Matematica.

Il corso di Esercitazioni di fisica sperimentale può essere sostituito con un corso dei gruppi C o D.

### B) Insegnamenti Chimici di base

Gli insegnamenti del gruppo B, in numero di 19, costituiscono il nucleo centrale del corso di laurea e sono obbligatori. Essi sono:

- Chimica organica I e II
- Chimica generale ed inorganica I e II
- Chimica analitica
- Chimica fisica I e II
- Fisica tecnica
- Impianti industriali chimici I e II
- Chimica industriale (organica)
- Chimica industriale (inorganica)
- Esercitazioni di preparazioni chimiche
- Esercitazioni di analisi chimica qualitativa
- Esercitazioni di analisi chimica quantitativa
- Esercitazioni di chimica fisica I e II
- Esercitazioni di chimica industriale (organica)
- Esercitazioni di chimica industriale (inorganica)

Gli studenti in possesso di diploma di Istituto tecnico industriale ad indirizzo chimico possono sostituire il corso di Esercitazioni di analisi chimica quantitativa con un corso del gruppo C o D.

### C) Insegnamenti a scelta

Gli insegnamenti del gruppo C possono essere scelti dallo studente fra quelli attinenti il corso di laurea in Chimica Industriale.

L'elenco degli insegnamenti impartiti nell'anno accademico 80/81, è indicato nel modulo del piano di studio.

Possono essere proposti anche altri insegnamenti purchè di interesse per la laurea in Chimica Industriale.

La scelta di tali corsi dovrà essere motivata dal proponente nel piano di studio, nella parte riservata alle annotazioni dello studente.

Come criterio generale non può essere scelto un insegnamento del corso di laurea in Chimica se esiste un esame equivalente per il corso di laurea in Chimica Industriale. Analogamente un certo insegnamento non può essere scelto fra quelli di altri corsi di laurea se esiste un corso equivalente per i corsi di laurea in Chimica o Chimica Industriale, o fra quelli di altre facoltà se esiste un corso equivalente nella Facoltà di Scienze.

Eventuali deroghe saranno decise di volta in volta dalla Facoltà.

I seguenti insegnamenti del piano di studio consigliato dalla Facoltà:

- Esercitazioni di disegno di elementi di macchine
- Mineralogia con esercitazioni
- Esercitazioni di fisica sperimentale
- Elementi di diritto di economia e di legislazione sociale non sono ritenuti obbligatori e possono essere sostituiti con un ugual numero di corsi appartenenti ai gruppi C e D. Poichè il corso di "Esercitazioni di disegno di elementi di macchine" è un completamento del corso di "Chimica organica I", se ne consiglia vivamente la scelta.

#### D) Insegnamenti liberi

Nel piano di studio possono essere inseriti fino ad un massimo di due insegnamenti liberi (gruppo D), scelti dallo studente presso qualunque Facoltà dell'Università di Milano. Si raccomanda che almeno uno di essi sia un esame di lingua straniera.

A titolo riassuntivo, il numero degli insegnamenti del gruppo A) può variare da 6 a 7, i corsi del gruppo B sono 19 (oppure 18 per gli studenti diplomati in istituti industriali ad indirizzo Chimico che vogliono sostituire il corso di Esercitazioni di analisi chimica quantitativa), quelli del gruppo C possono variare da 5 a 8 (da 6 a 9 per gli studenti che si sono avvalsi della deroga qui sopra esposta) e quelli del gruppo D) possono variare da 0 a 2.

### 3) NORME PER LA COMPILAZIONE DEL PIANO DI STUDIO ORIENTATO

Per lo studente che si desideri essere indirizzato verso un particolare settore della Chimica Industriale, vengono consigliati i seguenti piani di studio. In alcuni di questi piani sono contenute deroghe parziali ai criteri delle note illustrative precedenti.

Si intende che tali deroghe valgono soltanto per gli studenti che scelgono integralmente uno dei piani proposti.

#### I - ORIENTAMENTO ORGANICO

Questo piano è orientato allo studio di problemi di base di Chimica organica e alla preparazione di tecnici con sbocchi professionali nel campo della Chimica fine.

Gruppo A) tutti gli insegnamenti fisico-matematici tranne Esercitazioni di fisica sperimentale (6 insegnamenti) indicati a pagina 84.

Gruppo B) tutti gli insegnamenti Chimici di base (19 insegnamenti) indicati a pagina 85 ed inoltre:

	anno
H 009 Esercitazioni di disegno di elementi di macchine	II
H 025 Chimica organica industriale	III
G 029 Chimica organica applicata	IV
G 106 Chimica de: composti eterociclici più quattro insegnamenti a scelta tra:	IV
H 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
H 036 Chimica delle materie plastiche	V
H 069 Preparazioni di chimica organica	IV
G 024 Esercitazioni di tecniche e sintesi speciali organiche	IV
G 025 Chimica organica superiore	IV
G 028 Chimica delle fermentazioni	V
G 032 Chimica delle sostanze organiche naturali	V
G 033 Complementi di chimica	V
G 056 Cinetica chimica	IV
N 056 Inglese scientifico 1 insegnamento libero per un totale di 33 insegnamenti.	

#### II - ORIENTAMENTO CHIMICO-FISICO

Questo piano è rivolto alla formazione di tecnici orientati verso gli aspetti chimico-fisici di base, con particolare riguardo ai fondamenti della catalisi e della scienza dei materiali.

Gruppo A) tutti gli insegnamenti fisico-matematici tranne Esercitazioni di fisica sperimentale (6 insegnamenti) indicati a pagina 84.

Gruppo B) tutti gli insegnamenti chimici di base (19 insegnamenti) indicati a pagina 85 ed inoltre:

	anno
H 025 Chimica organica industriale	III
H 026 Elettrochimica	IV
H 064 Scienza dei metalli	IV
G 034 Spettroscopia molecolare	V
G 053 Chimica fisica dello stato solido più tre insegnamenti a scelta tra:	V
H 006 Mineralogia	I
H 009 Esercitazioni di disegno di elem. di macchine	II
H 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
H 019 Elementi di diritto di econ. e legislazione sociale	V
H 036 Chimica delle materie plastiche	V
G 041 Chimica teorica	V
N 056 Inglese scientifico 1 insegnamento libero per un totale di 33 insegnamenti.	

### III - ORIENTAMENTO ELETTROCHIMICO-METALLURGICO

Questo piano è rivolto allo studio delle tecnologie elettrochimiche e dei problemi di preparazione e impiego dei materiali metallici con particolare riguardo ai fenomeni di corrosione. Sbocchi professionali nelle industrie metallurgiche, elettrochimiche, galvaniche e come specialisti dei problemi di corrosione.

Gruppo A) tutti gli insegnamenti fisico-matematici tranne Esercitazioni di fisica sperimentale (6 insegnamenti) indicati a pagina 84.

Gruppo B) tutti gli insegnamenti chimici di base tranne Chimica fisica II (18 insegnamenti) indicati a pagina 85 ed inoltre:

	anno
H 026 Elettrochimica	IV
H 030 Chimica metallurgica	IV
H 035 Metallografia	III
H 040 Corrosione e protezione dei metalli	V
H 038 Elettrochimica industriale (+) (+) oppure Scienza dei metalli in caso di mancata attivazione per quattro insegnamenti a scelta tra:	V
H 006 Mineralogia	I
H 009 Esercitazioni di disegno di elementi di macchine	II
H 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
H 019 Elementi di diritto di economia e di legislazione sociale	V
G 046 Chimica applicata ai materiali da costruzione	V
G 053 Chimica fisica dello stato solido	V
N 056 Inglese scientifico 1 insegnamento libero. per un totale di 33 insegnamenti.	

### IV - ORIENTAMENTO IMPIANTISTICO-PETROLCHIMICO

Questo piano è rivolto alla formazione di tecnici destinati alla ricerca e allo sviluppo di processi industriali e alla gestione di impianti chimici con particolare riguardo all'industria organica pesante.

Gruppo A) tutti gli insegnamenti fisico-matematici tranne Esercitazioni di fisica sperimentale (6 insegnamenti) indicati a pagine 84.

Gruppo B) tutti gli insegnamenti chimici di base, tranne Chimica fisica II (18 insegnamenti) indicati a pagina 85 ed inoltre:

	anno
H 009 Esercitazioni di disegno di elementi di macchine	II
H 025 Chimica organica industriale	III
H 026 Elettrochimica	IV
H 036 Chimica delle materie plastiche	V
G 046 Chimica applicata ai materiali da costruzione più quattro insegnamenti a scelta tra:	V

	anno
H 006 Mineralogia	I
H 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
H 019 Elementi di diritto di economia e di legislazione sociale	V
H 034 Misure elettriche	IV
H 038 Elettrochimica industriale	V
H 069 Preparazioni di chimica organica	IV
G 056 Cinetica chimica	IV
N 056 Inglese scientifico 1 insegnamento libero per un totale di 33 insegnamenti.	

### V - ORIENTAMENTO INORGANICO

Questo piano è orientato allo studio di problemi di base di Chimica inorganica.

Gruppo A) tutti gli insegnamenti Fisico-matematici tranne Esercitazioni di fisica sperimentale (6 insegnamenti) indicati a pagina 84.

Gruppo B) tutti gli insegnamenti chimici di base (19 insegnamenti) indicati a pagina 85 ed inoltre:

	anno
H 025 Chimica organica industriale	III
H 026 Elettrochimica	IV
H 030 Chimica metallurgica	IV
G 051 Chimica inorganica superiore più quattro insegnamenti a scelta tra:	III o IV
H 006 Mineralogia	I
H 009 Esercitazioni di disegno di elementi di macchine	II
H 011 Esercitazioni di fisica sperimentale	II
H 035 Metallografia	III
G 045 Strutturistica chimica	III
G 053 Chimica fisica dello stato solido	V
G 058 Chimica dei composti elemento-organici	V
N 056 Inglese scientifico 1 insegnamento libero per un totale di 33 insegnamenti.	

Si presertano pertanto agli studenti le seguenti possibilità:

- scelta del piano di studio secondo lo statuto;
- proposta di un piano di studi liberalizzato da sottoporre all'approvazione della Facoltà;
- proposta di uno dei cinque piani sopra illustrati da sottoporre all'approvazione della Facoltà.

Lo studente nel compilare lo stampato del piano di studio (da consegnare alla Segreteria della Facoltà entro il 31/12/1980) deve indicare alla voce "Indirizzo del corso" il tipo di piano di studio prescelto.

Il piano di studio diventa operativo, ai fini della validità degli esami superati, solo dopo approvazione della Facoltà.

Qualora il piano proposto non fosse accettato, lo studente verrà convocato dalla apposita Commissione per concordare le modifiche.

IL PRESIDE  
F. to Marco Cugiani

## PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI

### I ANNO

#### CHIMICA GENERALE ED INORGANICA I

Prof. Lamberto Malatesta

##### Struttura atomica della materia

Grandezza e massa degli atomi, numero atomico e di massa, isotopia, peso atomico relativo e assoluto, difetto di massa.

##### Struttura dell'atomo

Dai primi modelli atomici all'atomo di Bohr. La natura dualistica dell'elettrone e il principio di indeterminazione. Equazioni d'onda, numeri quantici e orbitali atomici dell'idrogeno e degli altri elementi. Distribuzione degli elettroni negli atomi e sistema periodico.

##### Legame chimico

Legame ionico: potenziale di ionizzazione, affinità elettronica, energia reticolare. Legame covalente: formalismo di van't Hoff e di Lewis, introduzione del concetto di mesomeria. Elettronegatività. Legame dativo, legame di idrogeno. Orbitali atomici, loro regole di combinazione e orbitali molecolari. Molecole diatomiche omo e eteronucleari. Molecole poliatomiche e ibridazione, in particolare  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Spiegazione del legame  $\pi$  nei composti del carbonio. Legami multipli delocalizzati nel benzene. Legame chimico nei metalli.

##### Stato gassoso

Leggi dei gas reali e perfetti. Teoria cinetica dei gas. Lo stato critico. Esercizi numerici sui gas perfetti.

##### Stato liquido

Tensione di vapore. Modo di esprimere le concentrazioni delle soluzioni. Tensione di vapore delle soluzioni. Legge di Raoult e dimostrazione logica della crioscopia e ebullioscopia in base ad essa. Pressione osmotica, concetto ed esercizi numerici. Lo stato colloidale, colloidi, liofili per dispersione, colloidi liofili per dispersione, micellari e molecolari.

##### Stato solido

Cristalli, reticoli cristallini. Cristalli molecolari, atomici, ionici. Raggi ionici, energia reticolare.

##### Le reazioni chimiche

Determinazione sperimentale del peso atomico, formula minima e molecolare e modo di ottenerle. Risoluzione dei calcoli stechiometrici. Calcolo dei coefficienti delle reazioni di ossidazione. Analisi volumetrica e ossidimetrica.

Velocità di reazione e equilibrio chimico. Ordine di una reazione. Interpretazione della velocità in base all'energia di attivazione. Reazioni fotochimiche. Catalisi e catalizzatori. Equilibrio chimico nella reazione omogenea. Costanti  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_x$  e loro interrelazioni. Equilibri simultanei. Spostamenti dell'equilibrio. Equilibrio chimico nelle reazioni eterogenee.

#### Acidi e basi

Prodotto ionico dell'acqua. Acidi e basi secondo Arrhenius. pH e suo calcolo, nei diversi casi, conoscendo la composizione della soluzione.

Soluzioni tampone e idrolisi.

Acidi e basi di Brønsted e Lewis. Indicatori. Curva di titolazione acidimetrica. Prodotto di solubilità. Spostamento reciproco di acidi e basi. Coefficienti di attività.

#### Elettrochimica

Proprietà dell'acqua. Conduttività specifica e molare degli elettroliti forti e deboli. Potenziale dei metalli, tensione normale, calcolo della tensione di una pila. Pile di concentrazione, potenziali di ossiriduzione dei non metalli e di coppie di ioni. Tensioni variabili col pH, misura potenziometrica del pH. Elettrolisi e suoi prodotti. Elettrolisi dell'acqua. Rapporto tra pile ed elettroliti. Raffinazione elettrolitica. Leggi dell'elettrolisi. Sovratensione.

#### Termodinamica

Sistemi. Funzioni di stato. Energia interna e entalpia. Condizioni standard. Calcolo dell'entalpia di formazione dei calori di combustione.

#### Diagrammi di stato

Regola delle fasi. Sistemi a un componente. Mono e enantiotropia. Sistemi a due componenti con fasi liquido-vapore e solido-liquido e diagrammi relativi.

#### Radioattività e chimica nucleare

Elementi radioattivi naturali e loro disintegrazione. Le tre grandi famiglie e le altre specie radioattive. Radioattività artificialmente provocata. Reazioni nucleari. Fissione nucleare e fusione nucleare. Elementi transuranici.

#### Chimica inorganica

Gli elementi in natura. Idrogeno, ossigeno. Gas nobili, alogeni, calcogeni con particolare riguardo allo zolfo, gruppo dell'azoto, del carbonio e del boro. Gruppo I A (alcalini) e II A (alcalino-terrosi). Sottogruppo I B e II B. Cenni al sottogruppo III A, IV A e V A.

Sottogruppo IV A con particolare riguardo al cromo e VII A con particolare riguardo al manganese. Gruppo VIII con particolare riguardo a ferro, cobalto e nichel.

Composti di coordinazione (dalla chimica generale). Definizione, cationi e anioni complessi. Leganti polidentati e chelanti. Leganti a ponte, complessi interni. Atomi accettori di classe, a e b e atomi donatori più comuni. Composti aventi legami coordinativi con l'ossigeno, lo zolfo, l'azoto, il carbonio. Teoria di Pauling sul legame e comportamento magnetico, teoria del campo dei leganti (cenni) e comportamento magnetico.

### **ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE (A)**

Prof. Mario Manassero

#### Parti fondamentali - Dettagli

##### Analisi dimensionale

Numeri puri. Cifre significative. Errore relativo, arrotondamento. Logaritmi, regolo.

##### Unità chimiche di massa

Unità relative. Grammo-atomo. Mole.

##### Formule chimiche

Significato delle formule chimiche; formula minima, molecolare e di struttura. Analisi percentuale.

##### Bilancio delle equazioni chimiche

Reazioni di ossido-riduzione: numero di ossidazione. Calcolo dei coefficienti. Reazioni elettrodiche. Rendimenti e bilanci ponderali.

##### Grammoequivalente degli acidi e delle basi, degli ossidanti e dei riducenti.

##### Soluzioni

Componenti e composizione delle soluzioni, molarità, normalità, osmolarità, molalità. Frazione molare, per cento in peso e in volume.

##### Analisi volumetrica

Soluzione titolata e titolazione. Calcoli sull'analisi volumetrica.

##### Dissociazione elettrolitica

Reazioni fra elettroliti. Elettroliti forti. Elettroliti deboli binari e polivalenti: sali complessi.

##### Equilibri ionici in soluzione acquosa

pH. Dissociazione dell' $H_2O$ : soluzioni neutre; acide e basiche. pH e pK. Acidi (e basi) deboli monoprotici. Soluzioni di due o più acidi: acidi poliprotici. Soluzioni di acidi in presenza di un eccesso del loro anione: soluzioni tampone.

### Equilibri simultanei

Idrolisi, solubilizzazione di sali poco solubili. Idrolisi di acetato di sodio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . Miscele di sali insolubili, solubilizzazione con formazione di complessi.

### Leggi dei gas

Equazione di stato. Legge di Avogadro. Miscugli gassosi: legge di Amagat. Peso molecolare medio. Gas saturi: umidità relativa percentuale. Densità dei gas: densità relativa.

### Soluzioni diluite

Solubilità gas nei liquidi: coeff. di Bunsen e di Ostwald. Legge di Raoult. Pressione osmotica.  $\Delta t_c$  e  $\Delta t_b$ . Deviazioni dalle leggi di soluzioni diluite: elettroliti forti e deboli. Attività e coefficiente di attività: cenno alla teoria Debye e Huckel. Coefficiente osmotico.

### Equilibrio chimico

Legge e costante dell'equilibrio chimico. Eq. in soluzione (non ionici):  $K_c$ . Eq. in fase gassosa:  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_n$ ,  $K_x$ . Eq. eterogeneo: ..... Legge di ripartizione.

### Elettrochimica

Leggi di Faraday, rendimento elettrochimico. Potenziali di ossidazione e f. e. m. delle pile.

### Termochimica

### Radiochimica

Durante le esercitazioni pratiche (8h settimanali pomeridiane) si apprenderanno alcune tecniche di laboratorio (preparazione e ricristallizzazione di semplici composti inorganici) con esercitazioni elementari di analisi qualitativa e quantitativa (analisi ponderali e volumetriche) ed alcune determinazioni chimico-fisiche (pesi molecolari crioscopici. Prodotti di solubilità. Curve di titolazione al pHmetro;  $K_a$ ).

### Festi consigliati

M. Freni, A. Sacco, Stechiometria.  
Rosenberg, Chimica generale, Collana Schaum.

Tutte le esercitazioni di laboratorio sono strettamente connesse alle relative esercitazioni numeriche.

Durante l'anno vengono svolti almeno 6 compiti che possono essere lo studente dallo scritto finale.

## **ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE (B)**

**Prof. Guido Banditelli**

### Programma del corso

#### Analisi dimensionale.

Numeri puri, cifre significative, arrotondamento. Regolo.

#### Unità chimiche di massa

Pesi atomici relativi e pesi molecolari. Mole, peso molare.

#### Formule chimiche

Formula minima, molecolare e di struttura. Percentuale degli elementi in un composto. Calcoli molari semplici e rapporti ponderali.

#### Bilancio delle equazioni chimiche

Reazioni tra ioni, cenni sulle reazioni acido-base. Reazioni di ossido-riduzione: numero di ossidazione, reazioni elettrodiche. Calcoli stechiometrici e rendimento delle reazioni.

#### Equivalenti

Equivalenti ossidimetrici e acidimetrici. Peso equivalente.

#### Soluzioni

Composizione. Modi di esprimere le concentrazioni.

#### Analisi volumetrica.

Soluzioni titolate. Titolazioni ossidimetriche e acido-base.

#### Gas.

Leggi dei gas ideali. Miscele di gas, gas saturi. Densità e peso molecolare. Cenni sui gas reali: equazione di Van der Waals.

#### Soluzioni diluite

Solubilità dei gas nei liquidi: coefficienti di Bunsen e di Ostwald. Legge di Raoult. Ebullioscopia, crioscopia e pressione osmotica.

#### Equilibrio chimico

Principi generali: influenza di temperatura, pressione e concentrazione. Sistemi in fase omogenea ed eterogenea. Legge di ripartizione.

#### Equilibri ionici in soluzione acquosa

Dissociazione elettrolitica, elettroliti forti e deboli. Prodotto ionico dell'acqua e pH. Acidi e basi secondo Arrhenius e Broensted, cenni su acidi di Lewis. Soluzioni di acidi (e basi) deboli monoprotici. Soluzioni di due o più acidi, acidi poliprotici. Soluzioni tampone. Idrolisi. Curve di titolazione e indicatori.

#### Equilibri eterogenei

Solubilità e prodotto di solubilità. Solubilizzazione per formazione di complessi.



### Elettrochimica

Leggi di Faraday, rendimento elettrochimico. Potenziali di ossido-riduzione e f. e. m. delle pile. Applicazioni.

### Termochimica

Reazioni eso-e endotermiche. Leggi di Hess. Funzioni di stato  $\Delta H$  di formazione e di combustione; cenni su  $\Delta G$  e  $\Delta S$ .

Esercitazioni pratiche (8 ore settimanali pomeridiane): comporta no l'acquisizione di semplici tecniche di laboratorio, quali la sintesi e purificazione di semplici composti inorganici, esercitazioni di analisi qualitativa e quantitativa (ponderale e volumetrica) e determinazioni chimico-fisiche come determinazione di pesi molecolari per crioscopia, di prodotti di solubilità, curve di titolazione con pHmetro etc.

Le esercitazioni di laboratorio sono strettamente connesse alle relative esercitazioni numeriche.

### Testi consigliati

M. Freni-A. Sacco, Stechiometria, Ed. Guadagni.  
Rosenberg, Chimica Generale, Collana Schaum.

## **ISTITUZIONI DI MATEMATICHE I**

Prof. Anacleto Spinelli

Insiemi e sottoinsiemi. Operazioni sugli insiemi. Leggi di composizione in un insieme. Proprietà formali delle leggi di composizione interne. Concetto generale di numero. L'insieme dei naturali e degli interi. Campo razionale. Sezioni del campo razionale. Definizione di numero reale. Confronto dei numeri reali. Operazioni con i numeri reali. Continuità del campo dei numeri reali. Il postulato della continuità della retta.

Insiemi di numeri reali. Estremo superiore ed inferiore di un insieme di numeri reali. Punti di accumulazione. Teorema di Bolzano. Insiemi aperti. Insiemi chiusi.

Concetto generale di funzione. Funzioni monotone. Funzioni composte. Funzione inversa. Teorema di Weierstrass. Definizione di limite. Limite sinistro e destro. Limite infinito e limite all'infinito.

Primi teoremi sui limiti. Operazioni sui limiti. Calcolo di alcuni limiti fondamentali

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} ; \lim_{x \rightarrow 0} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x$$

### Successioni di numeri

Definizioni e prime proprietà delle funzioni continue. Continuità delle funzioni di funzioni e delle funzioni diverse. Continuità uniforme. Punti di discontinuità per una funzione. Definizione, significato geometri-

co e teoremi delle derivate. Derivate di alcune funzioni elementari. Derivate di ordine superiore.

Teorema di Rolle. Teorema di Lagrange e sue conseguenze. Formula di Taylor e di Mac Laurin.

Regola di De l'Hospital.

Massimi e minimi delle funzioni derivabili. Flessi e assintoti.

Infinitesimi. Confronto e ordine di un infinitesimo. Parte principale di un infinitesimo. Infiniti. Confronto e ordine di un infinito. Differenziale. Significato geometrico del differenziale. Differenziali successivi.

Integrale indefinito di una funzione continua. Metodi di integrazione. Integrale definito. Condizioni di integrabilità di Riemann. Classi di funzioni integrabili. Proprietà dell'integrale definito. Teorema fondamentale del calcolo integrale per le funzioni continue. Integrali impropri.

Campo dei numeri complessi. Forma algebrica dei numeri complessi. Rappresentazione geometrica dei numeri complessi. Forma trigonometrica dei numeri complessi. Radici ennesime dell'unità.

Funzioni razionali. Principio d'identità delle funzioni razionali intere. Ordine di uno zero di una funzione razionale intera. Teorema fondamentale dell'algebra.

Decomposizione in fattori lineari e quadratici. Relazioni fra coefficienti e radici di una equazione algebrica. Calcolo approssimato delle radici di una equazione.

### Testi consigliati

Smirnov, Matematiche Superiori, vol. I  
Zwirner, Lezioni di Analisi, vol. I.

## **ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE**

Prof.ssa Viganoni - Muratore M.

### Spazio vettoriale su campo numerico

Definizione e prime proprietà. Dipendenza lineare. Sistemi di generatori e basi. Dimensione. Sottospazi di uno spazio vettoriale. Relazione tra dimensione-base di un sottospazio e dimensione-base dello spazio.

### Matrici su campo numerico

Somma, prodotto di matrici e loro proprietà. Inversa di una matrice. Determinante di una matrice quadrata. Teorema di Laplace e di Binet. Rango di una matrice.

### Sistemi lineari

Teorema di Cramer. Teorema di Raouché. Capelli sulla risolubilità di un sistema lineare. Soluzioni e grado di libertà di un sistema lineare. Sistemi omogenei.

## Geometria analitica del piano e dello spazio

### Coordinate cartesiane ortogonali

Vettori: somma, prodotto per un numero, prodotto scalare, vettoriale e misto.

### Cambiamento di coordinate

Rappresentazione della retta nel piano; parallelismo, perpendicolarità. Distanza di un punto da una retta. Coniche: definizione ed equazione in forma canonica. Equazione generale di una conica e classificazione. Centro, assi, asintoti. Irvarianti ortogonali. Rappresentazione di rette e piani nello spazio. Piano per tre punti. Fascio di piani. Equazioni generali, ridotte, parametriche e normali di una retta. Intersezione tra retta e piano e tra piani. Rette sghembe e complanari. Distanza di un punto da un piano.

### Testi consigliati

V. Zambelli, Appunti alle esercitazioni di matematiche I.  
Luisa Muratore-Viganoni, Appunti di geometria.

## **FISICA SPERIMENTALE I**

**Prof. Michelangelo Fazio**

### Misure fisiche

Grandezze fisiche. Unità di misura e campioni. Sistemi di unità di misura. Calcolo dimensionale. Calcolo vettoriale e le principali operazioni.

### Cinematica

Moto di un punto materiale, legge oraria, traiettoria, velocità, accelerazione, posizione. Studio del moto uniformemente accelerato, del moto circolare e del moto armonico. Grandezze lineari e rotatorie.

### Dinamica

Concetto di massa e di forza. Le tre leggi di Newton, unità di massa e di forza. Misura di masse e di forze. Forze centripete e reazioni centrifughe. Forze di attrito. Il pendolo semplice. Centro di massa. Quantità di moto. Forze impulsive e impulso. Urti e loro classificazione. Conservazione della quantità di moto. Lavoro ed energia. Teorema dell'energia cinetica. Energia potenziale elastica e di gravità. Legge di Hooke. Principio di conservazione dell'energia meccanica e sua estensione al caso di forze dissipative. Potenza. Equilibrio di un punto materiale. Baricentro. Corpi rigidi. Momento di una forza. Momento angolare e sua conservazione. Equazioni cardinali della dinamica dei corpi rigidi. Momento d'inerzia.

## Fluidi

Concetto di fluido perfetto (attrito interno, comprimibilità). Pressione e principio di isotropia, di Pascal, di Stevino e di Archimede. Misura della pressione, esperimento di Torricelli. Regime stazionario e principio di Bernoulli con relative applicazioni. Legge di Torricelli. Regime microvorticoso e leggi di Poiseuille.

## Termologia

Principio zero della termodinamica, concetto di calore e temperatura. Dilatazione termica. Scale empiriche di temperatura. Relazione fondamentale della termologia. Calore specifico e capacità termica. Propagazione del calore e conducibilità termica. Cambiamenti di stato fisico dei corpi. Punto triplo dell'acqua.

## Teoria cinetica dei gas

Modello di gas perfetto e legge di Joule-Clausius. Energia interna di un gas perfetto, principio di equipartizione dell'energia.

## Primo principio della termodinamica

Equilibrio termodinamico. Reversibilità. Lavoro termodinamico. Primo principio. Equivalenza calore-lavoro. Espansione libera di Joule. Calori specifici dei gas perfetti. Il primo principio per i gas perfetti.

## Secondo principio della termodinamica

Trasformazioni di calore in lavoro: macchine termiche e rendimento. Il ciclo di Carnot. Enunciato di Clausius e di Kelvin. Macchine frigorifere e loro rendimento. Scala termodinamica delle temperature. Teorema di Carnot.

## Entropia

Disuguaglianza di Clausius e il concetto di entropia. Variazioni di entropia di vari sistemi termodinamici. Rappresentazione nel piano di Gibbs. Entropia, lavoro, disordine, probabilità.

## Libri consigliati

M. Fazio, Fisica Generale, ed. Ambrosiana, Milano.  
M. Fazio, Termodinamica, ed. Ambrosiana, Milano.  
M. Fazio, Quesiti di fisica, ed. Ambrosiana, Milano.  
F. W. Sears, Meccanica, termodinamica, acustica, ed. Ambrosiana, Mi.  
M. Alonso, E. J. Finn, Addison-Wesley, Elementi di fisica, ed. Bilingue.

## **MINERALOGIA CON ESERCITAZIONI PRATICHE**

**Prof. Achille Blasi**

### Introduzione

La mineralogia e le sue parti. Rapporti con la chimica.

### Stato solido

Sostanze amorfe e cristalline. Nucleazione e crescita dei cristalli. Periodicità dell'edificio cristallino.

### Disposizioni periodiche

Disegni ornamentali periodici uni- e bidimensionali. Reticolo tridimensionale. Reticolo reciproco. Elementi di simmetria. Gruppi puntuali. Reticoli di Bravais. Gruppi spaziali.

### Cristallografia morfologica.

Leggi fondamentali. Simboli di facce, spigoli, forme. Classi e sistemi cristallini. Loro descrizione. Studio morfologico dei cristalli. Associazioni di cristalli.

### Cristallografia a raggi x

Equazioni di Laue e di Bragg. Sfera di Ewald. Diffrazione da polvere: camere Straumanis e Guinier, diffrattometro. Diffrazione da cristallo singolo: camera per cristallo rotante-oscillante, camere Weissenberg e Buerger, diffrattometro. Determinazione delle costanti reticolari e del gruppo spaziale. Schema per la determinazione delle strutture.

### Cristallochimica

Legami chimici. Raggi ionici e atomici. Numero di coordinazione. Raggi ionici di Shannon & Prewitt. Regole di Pauling. Tipi di soluzioni solide. Formule cristallografiche. Trasformazioni di fase. Tipi di trasformazioni polimorfe. Esempi di strutture.

### Proprietà fisiche

Proprietà non direzionali, direzionali continue e discontinue. Descrizione mediante scalari, vettori, tensori.

### Ottica cristallografica

Propagazione della luce nei cristalli. Indicatrici ottiche. Dispositivi polarizzanti. Microscopio da mineralogia. Osservazioni in luce parallela con il solo polarizzatore e a nicol incrociati. Osservazioni in luce convergente. Polarizzazione rotatoria. Indici di rifrazione. Controlli strutturali sulle proprietà ottiche. Tavolino universale. Microscopio da mineralogia.

### Ambiente chimico terrestre

Distribuzione geochimica degli elementi. Mineralogenesi e petrogenesi. Giacimenti minerali. Giacimenti di carboni e di idrocarburi. Processi industriali di arricchimento dei minerali utili. Produzione e riserve minerarie italiane e mondiali.

### Mineralogia descrittiva

Criteri di classificazione. Elementi nativi. Solfuri. Alogenuri. Ossidi e idrossidi. Nitrati, carbonati e borati. Solfati, cromati, molibdati

e wolframati. Fosfati, arseniati e vanadati. Silicati: nesosilicati, subnesosilicati, sorosilicati, ciclosilicati, inosilicati, fillosilicati, tectosilicati. Composti organici.

### Esercitazioni

Il corso teorico è integrato da esercitazioni pratiche di cristallografia morfologica e strutturale, di ottica cristallografica e di mineralogia descrittiva con elementi di petrografia e di giacimenti minerali.

### Testi consigliati

#### Appunti di lezione.

A. Bianchi, G. Schiavinato, Corso di Mineralogia. (Per allievi dei corsi di laurea in chimica e chimica industriale). XII edizione, Cedam, Padova, 1970.

G. Carobbi, Trattato di Mineralogia, vol. I e II, USES, Firenze, 1971.

## II ANNO

### **CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II**

**Prof. Paolo Chini**

#### Teoria elementare del legame covalente

Introduzione alla meccanica quantistica. Orbitali molecolari; la molecola H<sub>2</sub>. Altre molecole biatomiche omnucleari. La distribuzione delle coppie elettroniche nello spazio. Orbitali ibridi (o di legame). Il legame dativo. Ancora sulla forma geometrica delle molecole. Simmetria molecolare ed operazioni di simmetria. Momento dipolare e geometria molecolare. Le forze di Van der Waals. Molecole con orbitali non localizzabili. Molecole inorganiche delocalizzate. Molecole inorganiche lineari triatomiche a 16 elettroni. Molecole inorganiche triatomiche piegate a 18 elettroni. Molecole inorganiche tetraatomiche planari a 24 elettroni. Molecole inorganiche tetraedriche delocalizzate. Il legame metallico. Conclusioni. Esercizi.

#### L'energia del legame covalente

Entalpia. Entalpia standard di formazione. Entalpia (energia) di legame. Andamento periodico delle energie di legame covalente. Energie standard di atomizzazione. Reticoli covalenti. Considerazioni approssimate sulla spontaneità dei processi chimici. Esercizi.

#### Teoria elementare del legame ionico

Il ciclo di Born-Haber. I potenziali di ionizzazione. Le affinità elettroniche. L'energia di reticolo. L'influenza delle dimensioni degli io-

ni sul tipo di reticolo. Le dimensioni degli ioni e degli atomi neutri. Applicazioni dell'energia di reticolo: a) la combustione dei metalli alcalini; b) l'instabilità dei monoalogenuri dei metalli alcalino-terrosi. Legame ico o covalente? Elettronegatività. Polarizzazione. Ioni in soluzione. Critiche al modello del sale ionico. Esercizi.

#### Notizie introduttive sull'entropia

Il secondo principio della termodinamica. L'entropia configurazionale. L'entropia termica; i livelli energetici e la loro popolazione. Relazione tra popolazione dei livelli energetici e numero dei microstati. L'entropia termica assoluta. L'entropia degli ioni acquosi. Variazioni di entropia nei cambiamenti di stato. Calcolo delle variazioni di entropia. Esercizi.

#### L'equilibrio chimico

Spontaneità dei processi chimici. Energia libera. Energia libera e costante di equilibrio. Interpretazione statistica della costante di equilibrio. Il principio di Le Chatelier e Braun. Le costanti di dissociazione degli acidi. La solubilità dei sali ionici. Complicazioni e semplificazioni nell'andamento della solubilità. Esercizi.

#### I potenziali normali di ossidoriduzione

La pila. Scmosposizione termodinamica dei potenziali di ossidoriduzione. La legge di Nernst. I diagrammi di Latimer. Stabilità relativa dei vari stati di ossidazione nelle reazioni di ossidoriduzione. Decomposizione dell'acqua ed intervento dell'ossigeno. Esercizi.

#### Complementi di Chimica descrittiva degli elementi non di transizione; il sistema periodico

Suddivisione del sistema periodico. Caratteristiche generali degli elementi s e degli elementi p. Proprietà singolari degli elementi del secondo periodo.

#### Il primo ed il secondo gruppo del sistema periodico

I metalli. La formazione di nitruri. La dissoluzione dei metalli e la formazione di elettroni solvatati. La colorazione della fiamma. La stabilità termica dei nitrati e dei carbonati. Le proprietà degli alogenuri. Gli idrossidi. Gli idruri. I composti organometallici in generale. I composti organici del litio e del magnesio. Confronto delle proprietà dei metalli di post-transizione Zn, Cd e Hg con quelle dei metalli alcalino-terrosi. Le proprietà singolari del mercurio (II). Il mercurio (I) e le sue relazioni col mercurio (II). Esercizi.

#### Il terzo gruppo del sistema periodico

Caratteristiche generali. Gli alogenuri di boro. I tetrafluoroborati. Composti con legami boro-ossigeno. Sintesi e proprietà del diborano. Le sintesi degli idruri di alluminio. Composti con legami alluminio-ossigeno. Esercizi.

#### Il quarto gruppo del sistema periodico

Caratteristiche generali. Differenze di comportamento tra carbonio e silicio. Il carattere metallico negli elementi del quarto gruppo. La grafite e i suoi composti. La trasformazione grafite-diamante. I tetralogenuri. I composti bivalenti. Composti con legami carbonio-azoto: acido cianidrico, cianico e tiocianico. Carbammati e tiocarbammati. I siliconi. I silico-alluminati. Esercizi.

#### Il quinto gruppo del sistema periodico

Caratteristiche generali. Gli elementi. Acido azotidrico ed azidi. Idratzina ed idrossilammina. L'ammoniaca. Lo ione ammonio. L'ossidazione dell'ammoniaca. Gli ossidi d'azoto. L'acido nitroso e lo ione nitrosile. L'acido nitrico e lo ione nitronio. Le proprietà ossidanti dell'acido nitrico e dell'acido nitroso. La fosfina ed i suoi derivati. Ossidi di fosforo ed acido fosforoso. I polifosfati. Alogenuri di fosforo e di azoto. Solfuri degli elementi del V gruppo. Esercizi.

#### Il sesto gruppo del sistema periodico

Caratteristiche generali. Lo zolfo elementare. Polisolfuri e tiolsolfati. Ditioniti, ditionati e tetrationati.  $SO_2$ ,  $SO_3$  ed acido solforico. Alogenuri di zolfo. L'acqua ossigenata e la sua sintesi. Riclassificazione delle reazioni di ossidoriduzione. Gli idrossidi poco solubili. Esercizi.

#### Il settimo gruppo del sistema periodico

Le proprietà generali degli alogeni e degli alogenuri. La struttura degli elementi solidi. I complessi donatore-accettore. Le proprietà fisiche degli alogenuri. Lo ione bifluoruro ed il legame a ponte d'idrogeno. Altri esempi di legame a ponte d'idrogeno. Proprietà generali degli ossiacidi degli alogeni. La formazione degli anioni  $XO^-$ . Gli anioni  $XO_3^-$ . Gli anioni  $XO_4^-$ ; acido perclorico ed acido periodico. Biossido di cloro e cloriti. Esercizi.

#### Introduzione alla Chimica degli elementi di transizione

Caratteristiche generali degli elementi di transizione. La separazione energetica tra gli orbitali di valenza. Andamento dei potenziali di ionizzazione. Andamento delle dimensioni atomiche. Andamento delle proprietà chimiche. Classificazione dei composti dei metalli di transizione.

#### Lo stato metallico negli elementi di transizione

Principali caratteristiche fisiche dei metalli di transizione. Principali caratteristiche chimiche dei metalli del primo periodo di transizione. Generalità sui processi metallurgici. Proprietà e metallurgia del titanio. Proprietà e metallurgia del cromo. Metallurgia del ferro. Proprietà del ferro. Proprietà e metallurgia del rame. Esercizi.

#### Composti dei metalli di transizione nei bassi stati di ossidazione

Generalità. Cenni di spettroscopia infrarossa. Composti con l'ossido di carbonio. Sintesi e proprietà dei metallo-carbonili. Composti con

lo ione cianuro. Composti con gli isonitrili. Composti con l'ossido di azoto. Composti con fosfine ed arsine. Composti con o-fenartrolina ed  $\alpha, \alpha'$ -dipiridile. Derivati olefinici. Derivati acetilenici; l'attacco nucleofilo. Composti con le diolefine coniugate e con gli areni. Derivati  $\pi$ -enilici. Derivati  $\pi$ -dienilici. Derivati  $\sigma$ -alchilici ed idrurici; la reazione d'inserzione. La reazione di addizione ossidativa. Esercizi.

#### Gli stati di ossidazione intermedi e la formazione dei composti di coordinazione

La teoria del campo cristallino. Distorsioni geometriche. Effetto Jahn-Teller. Magnetismo nei composti di coordinazione. Spettri elettronici dei composti di coordinazione. Bande di trasferimento di carica. Coordinazione tetraedrica e quadro planare. I composti di coordinazione secondo il modello degli orbitali molecolari. Le costanti di equilibrio per la formazione dei composti di coordinazione. L'effetto chelante. Le coppie  $M^{3+}/M^{2+}$ . Formazione di complessi e potenziali di ossidoriduzione. Il comportamento acido-basico degli acquo e degli idrossi complessi. La velocità delle reazioni di sostituzione degli acquocomplessi. Processi associativi e dissociativi. Alcune considerazioni cinetiche di carattere generale. Effetto trans. Cenni sui meccanismi delle reazioni di ossidoriduzione. Preparazione dei cationi complessi. Preparazione dei complessi neutri. Preparazione degli anioni complessi. Esercizi.

#### Gli stati di ossidazione elevati e le loro relazioni con gli stati di ossidazione intermedi

Principali caratteristiche degli stati di ossidazione elevati. Gli ossiacidi di transizione. Andamento dei potenziali di ossidoriduzione lungo il primo periodo di transizione. Gli stati di ossidazione del titanio in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del vanadio in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del cromo in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del manganese in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del ferro in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del cobalto in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del nichel in soluzione acquosa. Gli stati di ossidazione del rame in soluzione acquosa. Generalità sui metodi di preparazione dei composti binari. Metodi generali di preparazione ed interconversione degli ossidi. Proprietà e preparazione degli ossidi di particolare importanza:  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $FeO$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ . Metodi generali di preparazione ed interconversione degli alogenuri. Proprietà e preparazione di alogenuri di particolare importanza:  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$ ,  $VCl_4$ ,  $VCl_3$ ,  $VCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $CcF_3$ ,  $CoF_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCl$ . Esercizi.

#### Testi consigliati

- G. C. Pimentel e R. D. Spratley, Chimica Generale, Zanichelli, 1976.  
J. E. Huheey, Chimica Inorganica, Piccin, 1977.  
F. A. Cotton e G. Wilkinson, Chimica Inorganica, II Ed. Ambrosiana, '74.

## **ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA (A)**

Prof. Elvira Cinniella-Finzi

### Lezioni

Nozioni introduttive sulla chimica analitica qualitativa. Acidi e basi forti. Acidi e basi deboli monoprotici. Acidi poliprotici. Idrolisi e pH delle soluzioni. Soluzioni tampone. Prodotto di solubilità. Solubilità di un sale e fattori che la influenzano (pH,  $P_s$ ,  $K_a$ , formazione di complessi). Solubilità di idrossidi e di solfuri. Precipitazione frazionata. Costanti di equilibrio. Potenziali di ossidoriduzione. Variazione dei potenziali di ossidoriduzione in funzione del pH e diagrammi relativi. Variazione dei potenziali di ossidoriduzione per formazione di complessi o di composti poco solubili. Costante di instabilità dei complessi. Disproporzionamento in funzione del pH. Comportamento del perossido di idrogeno. Solubilizzazione dei metalli.

Descrizione, reazioni analitiche di riconoscimento e separazione dei seguenti elementi: argento, mercurio, rame, piombo, cadmio, bismuto, arsenico, antimonio, stagno, alluminio, ferro, cromo, titanio, zinco, manganese, nichel, cobalto, calcio, stronzio, bario, sodio potassio, magnesio, ammonio.

Descrizione, reazioni analitiche di riconoscimento e di separazione dei seguenti anioni: fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri, nitrati, nitriti, solfuri, solfiti, tiosolfati, solfati, ossalati, carbonati, fosfati, borati, silicati, cianuri, cianocomplessi.

Descrizione, reazioni analitiche di riconoscimento e separazione di alcuni elementi meno comuni.

### Esercitazioni

Comprendono otto ore settimanali. Vengono eseguite reazioni sui singoli cationi ed anioni, poi gli studenti, a coppie, eseguono un'analisi che comprende il gruppo analitico in corso di studio (si incomincia dal VI gruppo) e qualche anione, più cationi ed anioni già studiati. Gli studenti hanno così modo di discutere fra di loro, col mio intervento i problemi che, trattati teoricamente, debbono essere applicati praticamente. A questa analisi "a coppie" ne segue un'altra eseguita singolarmente da ogni studente. La correzione delle analisi consiste in colloqui coi singoli studenti, colloqui durante i quali si spiegano gli eventuali errori e si completano, se necessario, le spiegazioni. Gli studenti vengono invitati a proporre altri metodi di separazione per i cationi e gli anioni trovati, al di fuori dello schema tradizionale.

### Testi consigliati

- G. Charlot, Analisi Chimica Qualitativa - Equilibri in soluzione, Piccin Ed.  
A. I. Vogel, Macro and semimicro qualitative inorganic analysis, Longman.  
A. Araneo, Chimica analitica qualitativa, ed. Ambrosiana, Milano.

## ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA (B)

Prof. Antonio Araneo

### Programma:

Proprietà e caratteristiche dei composti inorganici. L'analisi qualitativa e il Sistema periodico di Mendelejff. Le soluzioni. Equilibri chimici in soluzione. Acidità e basicità.

La precipitazione.

Prodotto di solubilità. Forza ionica. I colloidi. Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH.

Ossidoriduzione.

Attacco dei metalli. Influenza del pH sul potenziale redox. Il gruppo analitico degli idrossidi.

Dismutazione: gli alogeni e il perossido di idrogeno.

Composti di coordinazione.

Dissociazione dei complessi in funzione del pH. Dissoluzione dei composti poco solubili per formazione di complessi. Generalità sui gruppi analitici dell'arsenico, del piombo, dell'argento. Influenza della formazione di complessi sul potenziale redox.

### Laboratorio:

Gruppo analitico del sodio; del calcio; dello zinco; dell'alluminio; dell'arsenico; del piombo; del volframio, composti insolubili degli alogeni; dello zolfo; dell'azoto; del fosforo, ecc. Cenni sugli elementi meno comuni.

### Testo consigliato

A. Araneo, Chimica Analitica Qualitativa, Ed. C. E. A.

## CHIMICA ORGANICA I

Prof. Fernando Montanari

### 1) Struttura e reattività

Legami covalenti e legami ionici. Lunghezza e forza di legami. Direzionalità degli orbitali atomici, angoli di legame. Ibridazione  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  del carbonio. Polarità di legami covalenti e di molecole. Forze intermolecolari. Energie di legame. Risonanza. Struttura e proprietà fisiche. Isolamento, purificazione e analisi elementare dei composti organici. Classificazione delle reazioni organiche. Meccanismi di reazione. Controllo cinetico e controllo termodinamico delle reazioni.

### 2) Spettroscopia

Cenni ai principi elementari e alle applicazioni in chimica organica delle principali tecniche spettroscopiche (u. v., i. r., n. m. r.).

### 3) Idrocarburi

(Nomenclatura, proprietà fisiche, comportamento chimico e metodi di sintesi).

Alceni.

Alceni. Cicloalcani (cenni). Petrolio e gas naturali. Analisi conformazionale.

Alcheni. Isomeria geometrica. Orientamento, reattività e stereochimica nelle reazioni di eliminazione e di addizione. Confronto eliminazione-sostituzione.

Dieni, alleni, polieni, Aromatici (cenni). Effetti stereo-elettronici dei sostituenti.

### 4) Isomeria

Isomeria conformazionale, diastereoisomeria, isomeria ottica. Tautomeria.

### 5) Derivat. funzionali degli idrocarburi alifatici

(Nomenclatura, proprietà fisiche, comportamento chimico, metodi di sintesi).

Alogeno-derivati. Composti organo-metallici, carbanioni. Alcoli. Polialcoli. Eteri e epossidi. Aldeidi e chetoni. Chetoni. Acidi carbossilici e loro derivati funzionali. Grassi, cere, detergenti. Composti azotati. Acidi al carbonio. Composti solforati. Composti elemento-organici. Derivati organici dell'acido carbonico.

Il corso è strettamente collegato a quello di "Esercitazioni di disegno di elementi di macchine" (II semestre del II anno di Chimica Industriale) che comprende seminari, esercizi e ricerche bibliografiche di chimica organica. Nell'ambito del corso di Disegno si effettueranno inoltre circa 60 ore di esercitazioni pratiche per l'apprendimento di alcune tecniche elementari, metodi di sintesi e reazioni di riconoscimento di composti organici.

### Programma dettagliato secondo l'ordine cronologico delle lezioni

#### I - PRINCIPI GENERALI - IDROCARBURI

1) Breve cenno storico. Sviluppi attuali e futuri della chimica organica. Distribuzione e grado di avanzamento della scienza e della tecnologia chimica nei vari paesi. Le principali pubblicazioni periodiche scientifiche nel campo chimico e chimico organico.

2) Classificazione dei composti organici. Caratteristiche fisiche e chimiche generali.

3) Purificazione dei composti organici. Analisi elementare (microanalisi degli elementi, spettro di massa, identificazione e dosaggio dei gruppi funzionali).

4) Orbitali atomici e orbitali molecolari. Legami covalenti. Stati di risonanza. Ibridazione  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  degli orbitali del carbonio (riepilogo dei concetti già noti).

- 5) Lunghezza dei legami ionici e covalenti. Influenza dei fattori stereo-elettronici.
- 6) Forze intermolecolari: Raggi di Van der Waals. Associazione di dipoli. Legami idrogeno. Influenza sulle proprietà fisiche. (Punti di fusione e di ebollizione, solubilità, ecc. ...).
- 7) Alcani. Il concetto di omologia. Nomenclatura IUPAC. Nomi di uso. Proprietà fisiche. Fonti naturali. Il petrolio e i gas naturali.
- 8) Energia di legame. Energia di dissociazione e energia media di legame; calcolo del calore di formazione e del calore di combustione di una molecola.
- 9) Isomeria conformazionale. Concetto di configurazione e di conformazione.
- 10) Cicloalcani (cenni brevissimi): proprietà fisiche, fonti naturali, isomeria conformazionale.
- 11) Il concetto generale di acido e base. Acidi e basi secondo Lowry-Bronsted e secondo Lewis. Influenza del solvente sull'acidità e basicità.
- 12) Gruppi funzionali contenenti legami singoli, proprietà fisiche e nomenclatura: alchil-alogenuri, alcoli, mercaptani, eteri, tioeteri, ammine.
- 13) Le principali tecniche spettroscopiche in chimica organica: principi generali, lo spettro elettromagnetico.  
Spettroscopia u. v. e visibile. Legge di Lambert-Beer. Le principali transizioni elettroniche.  
Spettroscopia i. r. - Modi vibrazionali degli atomi nelle molecole. Spettri i. r. di idrocarburi e di gruppi funzionali.  
Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare. Spostamento chimico. Anisotropia di legami chimici. Accoppiamento spin-spin.
- 14) Stereoisomeria. Enantiomeria e diastereoisomeria. Isomeria geometrica.  
 Elementi e classi di simmetria. Asimmetria, disimmetria, chiralità. I gruppi puntuali e le condizioni per la presenza di attività ottica.  
 Polarimetria. Nomenclatura di molecole chirali. Notazione di Fischer e di Cahn-Ingold-Prelog. Le regole di sequenza. Nomenclatura di molecole diastereoisomere.  
 Isomeria ottica di difenili, alleni, spirani. Forme racemiche (conglomerati, racemati, soluzioni solide). Racemizzazione e epimerizzazione. Risoluzione di racemi. Configurazione assoluta. Correlazioni di configurazione.

- 15) Alcheni. Nomenclatura. Isomeria geometrica e sua determinazione. Regole di sequenza e notazioni configurazionali (isomeri Z e E). Proprietà fisiche e proprietà spettroscopiche i. r., u. v. e n. m. r.. Regola di Von Auwers-Skita.
- 16) Dieni isolati e coniugati. Nomenclatura.
- 17) Alleni (dieni cumulati). Natura dei legami. Isomeria ottica.
- 18) Dieni coniugati. Il concetto di risonanza. Regole e considerazioni sulla risonanza. Determinazione sperimentale dell'energia di risonanza. Ordine e lunghezza di legame.
- 19) Alchini. Nomenclatura. Proprietà fisiche e spettroscopiche (i. r., n. m. r.). Acidità.
- 20) Idrocarburi aromatici. Confronto con le proprietà chimiche degli alcheni; calori di idrogenazione e di combustione; proprietà geometriche.  
 Distribuzione degli elettroni di non-legame del benzene. Risonanza. Il "benzene di Dewar" (Van Tamelen, 1963). Il concetto di aromaticità. La regola di Hückel. Spettri elettronici di assorbimento dei sistemi aromatici. Spettro n. m. r. e i. r.
- 21) Cinetica e meccanismi di reazione in chimica organica. Caratteri distintivi e classificazione delle reazioni organiche. Significato di reattivo e di substrato. Forma cinetica, ordine e molecolarità di una reazione. Controllo cinetico e controllo termodinamico. Il principio di reversibilità microscopica. Equazione di Arrhenius. Intermedi e stati di transizione. Reazioni reversibili ed equilibrio chimico. Termodinamica chimica. Entalpia ed entropia. Teoria del complesso attivato. Parametri di attivazione  
 Catalisi. Effetti isotopi.
- 22) Intermedi di reazione. Ioni carbonio, carbanioni, carbeni, radicali.
- 23) Trasmissione intramolecolare di cariche elettriche. Effetti induttivi e coniugativi. Iperconiugazione.
- 24) Reattività chimica degli alcani. Ossidazione: sintesi di idroperossidi, metano, formaldeide, acido formico.  
 Alogenazione: meccanismo; reattività alcani primari, secondari e terziari; calcolo delle percentuali di isomeri in base ai rapporti di reattività.  
 Nitrazione e solfonazione.  
 Prolisi (cracking), isomerizzazione, alchilazione, deidrogenazione.

25) Sintesi degli alcani. Idrogenazione olefine; riduzione di alogenuri alchilici e di composti carbonilici; sintesi di Wurtz e di Kolbe; processo Fischer-Trops; alchilazione olefine.

Alcani di particolare interesse.

26) Reattività degli alcheni. Idrogenazione: catalitica, con diimmide, con  $BH_3$  e con  $LiAlH_4$ .

Addizioni elettrofile: meccanismo, stereochimica e orientazione; regola di Markownikoff; effetto Kharasch; trasposizioni. Addizione di  $Alg_2$ ,  $HAlg$ ,  $HOAlg$ ,  $H_2SC_4$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ , alcheni, alcani.

Alogenazione allilica.

Idroborazione. Ozonizzazione, ossidrilazione, e epossidazione di alcheni.

Ciclopropanazione (addizione di carbeni).

Polimerizzazione di alcheni: anionica, cationica, radicalica; polimerizzazioni stereospecifiche.

27) Sintesi degli alcheni. Fonti industriali (cracking termico e catalitico). Deidrogenazione e dealogenazione di alogeno-alcani; disidratazione di alcoli; pirolisi di esteri, xantogenati, N-ossidi, sali di ammonio e solfossidi; sintesi di Wittig e metodi vari di sintesi a partire da chetoni e aldeidi; riduzione alchini (cis e trans riduzioni).

Alcheni di particolare interesse.

28) Reattività chimica degli alchini. Reagibilità verso reattivi elettrofilii, nucleofili e radicalici; acidità; idrogenazione catalitica; idrogenazioni selettive ad olefine (cat. di Lindlar, Na e  $NH_3$  liq., dimide) e loro aspetto stereochimico; addizione di alogeni, idracidi alogenici, acqua, alcoli e mercaptani, borani, isomerizzazione.

29) Sintesi degli alchini. Dealogenazione di alogenuri alchilici e di alogeno-etileni; alchilazione di 1-alchini; sintesi industriali dell'acetilene.

Alchini di particolare interesse.

30) Dieni coniugati. Sintesi. Proprietà chimiche: 1,2- e 1,4- addizioni; 1,4- cicloaddizioni (sintesi dieniche e loro stereochimica); polimerizzazione.

31) Alleni. Sintesi, reattività, interconversione ad acetileni.

32) Polienei, poliini, alchenini (cenni).

33) Proprietà chimiche del benzene e dei composti aromatici (cenni). Meccanismo delle sostituzioni elettrofile aromatiche. Potere orientante dei sostituenti: effetti induttivi, coniugativi e sterici.

## II - DERIVATI FUNZIONALI DEGLI IDROCARBURI ALIFATICI

1) Alogeno-derivati. Proprietà fisiche, termini principali. Considerazioni generali sulle proprietà chimiche.

Reazioni di sostituzione e di eliminazione nucleofila alifatica. Meccanismi  $SN1$ ,  $SN2$ ,  $SNi$ . Stereochimica. Effetti strutturali e del solvente. Natura del gruppo uscente. Nucleofilicità e basicità. Natura del solvente. Solventi dipolari aprotici. Eteri corona e sistemi criptanti (cenni). Catalisi per trasferimento di fase (cenni). Trasposizioni. Partecipazione di gruppo vicino.

Meccanismi  $E1$  e  $E2$ ,  $E1cb$ . Orientamento e reattività (regole di Saytzev e di Hoffmann). Stereochimica. Confronto eliminazione-sostituzione.

Eliminazioni intramolecolari (esteri, kantati, N-ossidi, solfossidi): natura del substrato e stereochimica.

$\alpha$ -Eliminazioni (formazione di carbeni).

Proprietà chimiche: applicazioni pratiche delle sostituzioni e delle eliminazioni nucleofile; sintesi di derivati organo-metallici; riduzione ad alcani.

Sintesi: alogenazione di alcani, alcheni e alcoli; scambio di alogeni (r. di Finkelstein); reazione di Simonini-Hunsdiecker; reazione di Zeisel. Polialogeno-alcani. Alogeno-derivati di particolare interesse.

Fluorocomposti organici: importanza industriale e sintesi.

Alogenuri etilenici, allilici e acetilenici: meccanismo delle sostituzioni nucleofile viniliche e aromatiche (cenni). Reattività relativa degli alogeni nelle sostituzioni nucleofile alifatiche e aromatiche. Sistemi etilenici attivati.

2) Composti organo-metallici. Natura del legame carbonio-elemento. Proprietà fisiche e reattività.

Sintesi: metalli e alogenuri alchilici; interscambio metallo-alogeno; spostamento metallo-metallo; reazione tra composti organo-metallici e alogenuri metallici; reazione dei composti organo-metallici con idrocarburi a carattere acido.

I reattivi di Grignard: sintesi, struttura e comportamento chimico. Sodio- e litio-alchili. Alluminio-alchili.

Zinco e cadmio-alchili (reattore di Reformatsky e sintesi di chetoni alifatici).

3) Alcoli. Proprietà fisiche. Legami a idrogeno. Proprietà spettroscopiche (i. r., n. m. r.).

Proprietà chimiche: acidità e basicità; formazione di eteri (r. di



Williamson); esterificazione; formazione di alogenuri alchilici (meccanismo e stereochimica delle reazioni con idracidi e con alogenuri di fosforo e di zolfo); disidratazione; ossidazione ad aldeidi, chetoni, acidi carbossilici.

Sintesi industriali: idratazione di alcheni; fermentazione degli zuccheri; idrolisi alogeno-derivati alifatici; sintesi del metanolo; ossosintesi; riduzione catalitica di esteri e di acidi grassi; processo Alfol.

Metodi generali di sintesi: con reattivi di Grignard; idratazione e idroborazione di alcheni; idrogenazione catalitica e riduzione con idruri metallici dei derivati carbocilici; riduzione di Meerwein-Ponndorf-Verley (e ossidazione di Oppenauer); idrolisi di esteri; scissione di esteri; glicoli da alcheni; condensazione aldolica; sintesi di Reformatsky.

Termini principali (sintesi; proprietà; impieghi). Alcoli: poliossidrilati. Alcoli insaturi, aromatici e aliciclici. Cellosolve, carbitoli, polietilenglicoli.

4) Eteri. Proprietà fisiche e spettroscopiche.

Proprietà chimiche: basicità; sali di ossonio; scissione acida; formazione di perossidi.

Sintesi: processi industriali, sintesi di Williamson, addizione di alcoli agli alcheni.

Eteri di particolare interesse. Ossirani (sintesi e proprietà). Altri eteri ciclici.

5) Aldeidi e chetoni. Nomenclatura. Proprietà fisiche e spettroscopiche (i. r., u. v., n. m. r.).

Proprietà chimiche: polarità e polarizzabilità del legame C=O; tautomeria cheto-enolica; ossidazione di aldeidi ad acidi carbossilici (aria, reattivi di Tollens e di Fehling); ossidazione di chetoni (CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, r. di Bayer-Williger, r. aloformio); riduzione ad alcoli (riduzione catalitica, con idruri metallici, r. di Meerwein-Ponndorf-Verley); riduzione a pinacoli; riduzione a idrocarburi (r. di Clemmensen, r. di Wolff-Kishner, desolforazione dei tioacetali); addizione di acqua, addizione di alcoli, glicoli e ticalcoli (acetali); polimerizzazione; addizione di acido cianidrico e condensazione acilonica; addizione di bisolite; addizione di ammoniaca, ammine, idossiammina, idrazina, ecc. ... (ossime e loro isomeria, riduzione, ossidazione, disidratazione e idrolisi, trasposizione di Beckmann, enammine); conversione a diaogeno-derivati; addizione di composti organo-metallici; addizione di ilidi di fosfonio (r. di Wittig), di solfonio e di osso-solfonio; addizione di α-alogeno-carbanioni (r. di Darzens); addizione di acetileni; α-alogenazione; condensazione aldolica, crotonica, aldolica mista e reazioni analoghe (Perkin, Claisen, Doebner-Knoevenagel); r. di Cannizzaro e di Tishenko.

Chimismo di aldeidi e chetoni aromatici (cenno; confronti con la serie alifatica).

Sintesi delle aldeidi: ossidazione e deidrogenazione di alcoli primari (CrO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, r. di Oppenauer); scissione ossidativa dei glicoli (r. di Malaprade); ozonolisi di olefine; riduzione di cloruri acilici (r. di Rosenmund); riduzione di nitrili e di amidi; sintesi da ortoformiati alchilici e reattivi di Grignard; idrolisi di derivati funzionali e aldeidi (metodi di purificazione).

Sintesi dei chetoni: ossidazione e deidrogenazione di alcoli secondari; scissione ossidativa di glicoli; ozonolisi di olefine; scissione di β-cheto-esteri; decarbossilazione di acidi carbossilici; reazione dei reattivi di Grignard con i nitrili; reazione dei cadmio-alchili con i cloruri acilici; trasposizione pinacolonica di 1,2-glicoli; idratazione di alcheni.

Aldeidi e chetoni di particolare interesse.

6) Acidi carbossilici. Nomenclatura. Proprietà fisiche e spettroscopiche (i. r., n. m. r.).

Proprietà chimiche: acidità e basicità; conversione ad esteri, cloruri, ammidi, anidridi; riduzione ad alcoli; α-alogenazione (r. di Hell-Volhard-Zelinsky); decarbossilazioni (termica, r. di Kolbe, r. di Hunsdiecker, eliminazione decarbossilativa).

Sintesi: idrolisi di nitrili, esteri, cloruri acilici e ammidi, carboidratazione di derivati organo-metallici; sintesi: acetacetica e malonica; allungamento di catena di acidi carbossilici (r. di Arndt-Eistert); ossidazione di alcoli, aldeidi e alcheni; r. aloformio; r. di Bayer-Williger; degradazione di Barbier-Wieland; sintesi industriali.

Acidi carbossilici di particolare interesse.

Acidi carbossilici insaturi, α-alogeno-acidi, icrossiacidi, lattomi, cheto-acidi, acidi bicarbossilici.

Derivati funzionali di acidi carbossilici. Sostituzioni nucleofile alchiliche.

7) Alogenuri acilici, anidridi e ammidi (sintesi e proprietà).

8) Esteri. Proprietà fisiche e spettroscopiche.

Proprietà chimiche: idrolisi acida e alcalina, ammonolisi, transesterificazione, reazione con i derivati organo-metallici, riduzione, condensazioni di Claisen e Diekmann.

Sintesi: da acidi carbossilici e alcoli, da acidi carbossilici e diazometano, dai cloruri e dalle anidridi degli acidi, per transesterificazione.

Esteri di particolare interesse. Eteri di frutta. Cere.

9) Grassi Saponi. Detergenti sintetici.

10) Ammine. Proprietà fisiche e spettroscopiche. Stereochimica.

Proprietà chimiche: basicità e acidità; alchilazione; acilazione; reazioni con acido nitroso (diazo-composti alifatici): ossidazione (N-ossidi); alogenazione: conversione a carbilammine; reazioni con i derivati dell'acido carbonico; basi di Mannich; eliminazioni da composti quaternari (elim. di Hofmann e di Cope).

Sintesi: alchilazione ammoriaca e ammine; sintesi di Gabriel; sintesi di Ritter; riduzione di nitrocomposti, ossime, nitrili, ammidi, ecc.; amminazione riduttiva di derivati carbonilici; demolizioni di Hofmann, Curtius, Schmidt; trasposizione di Beckmann delle ossime; sintesi industriali.

Ammine di particolare interesse.

11) Immire, diimmidi, enammine (sintesi e proprietà).

12) Nitro-composti. Proprietà chimiche, fisiche e spettroscopiche. Sintesi. Tautomeria. Nitro-composti di particolare interesse. Confronto con i nitro-composti aromatici.

13) Nitroso-composti. Proprietà fisiche e spettroscopiche. Tautomeria. Dimerizzazione. Sintesi.

14) Ossime (sintesi e proprietà).

15) Nitrili (sintesi e proprietà).

16) Azo- e Diazo-alcani. Sintesi e proprietà. Confronto con i composti aromatici.

17) Azidi (sintesi e proprietà).

18) Composti solforati. Mercaptani e disolfuri; tioeteri, solfosidi e solfoni; sali di solfonio e di osso-solfonio; ilidi. Isomeria ottica di sali di solfonio e di solfosidi. Acidi solfonici, solfinici e solfenici.

19) Composti organici derivati da elementi del V gruppo B (P, As, Sb).

20) Esteri di acidi inorganici ossigenati.

21) Derivati dell'acido carbonico. Cloro-carbonati, carbonati alchilici, carbammati, uretani, urea e derivati, cianati e isocianati, cianammide, ditiocarbammati, xantogenati, tio- e isocianati, tiourea e derivati, guanidina.

Testi consigliati e di consultazione

R. Fusco, G. Bianchetti e V. Rosnati, Chimica Organica, I Vol., Ed. Guadagni, Milano, 1969.

N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel e C. L. Stevens, Chimica Organica, Ed. Zanichelli, Bologna, 1976.

J. D. Roberts, M. C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, Benjamin, New York, 1965.

R. T. Morrison, R. N. Boyd, Chimica Organica, Ed. Ambrosiana, Milano, II Ed., 1969.

## ISTITUZIONI DI MATEMATICHE II

Prof. Elena Prestini

### 1) Funzioni di più variabili reali

Lo spazio  $R^n$  e sue principali proprietà. Aperti, chiusi, connessi, limitati di  $R^n$ . Funzioni di  $n$  variabili reali: dominio, codominio, grafico. Limiti e loro proprietà. Continuità. Continuità della funzione composta di funzioni continue. Teorema di Weierstrass per le funzioni continue (\*). Uniforme continuità; teorema di Heine-Cantor (\*). Derivate direzionali. Derivabilità parziale e continuità. Funzioni differenziabili e loro proprietà. Criterio di differenziabilità (\*). Differenziabilità e continuità. Differenziale e sue proprietà. Derivabilità e differenziabilità delle funzioni composte. Invarianza formale del differenziale primo. Derivate direzionali d'ordine superiore al primo. Teorema di Schwarz sulla invertibilità dell'ordine di derivazione (\*). Funzioni  $k$  volte differenziabili. Differenziali d'ordine  $k$ . Formula di Taylor (\*). Funzioni positivamente omogenee. Teorema di Eulero. Funzioni con differenziale nullo. Massimi e minimi relativi. Condizioni necessarie per l'esistenza di un estremo. Condizione sufficiente per l'esistenza di un estremo espressa mediante il differenziale secondo. Forme quadratiche in  $R^n$  e loro segno. Condizione necessaria e sufficiente affinché una forma quadratica abbia segno positivo (negativo) (\*). Caratterizzazione di massimi e minimi relativi mediante lo studio della matrice hessiana. Definizione di funzione implicita vettoriale definita da un'equazione vettoriale. Il teorema di esistenza e unicità in grande per funzioni implicite definite da una equazione scalare e teorema di esistenza e unicità in piccolo. Il teorema del Dini per una equazione vettoriale (\*).

### 2) Equazioni differenziali ordinarie

Equazioni differenziali del primo ordine. Equazioni in forma normale. Definizione di soluzione. Il problema iniziale. Teorema di esistenza e unicità in piccolo; metodo delle approssimazioni successive di Picard. Teorema di esistenza e unicità in grande. Pencillo di Peano. Metodo di integrazione. Equazioni a variabili separabili. Equazioni omogenee. Equazioni lineari. Equazioni di Bernoulli, di Riccati, di d'Alambert. Sviluppo di una famiglia di curve e equazioni di Clairaut. Equazioni del tipo  $f(x, y') = 0$  e  $f(y, y') = 0$ . Equazioni differenziali esatte. Integrale secondo Riemann-Stieltjes. Definizione di curva in  $R^n$ . Integrale lungo una

curva. Integrazione delle forme differenziali. Domini semplicemente connessi e condizione necessaria e sufficiente affinché una forma differenziale sia esatta (\*). Integrazione delle equazioni differenziali esatte. Metodo del fattore integrante. Applicazioni della teoria delle equazioni differenziali del primo ordine. Reazione bimolecolare. Traiettorie ortogonali.

Equazioni differenziali di ordine  $n$ . Il problema iniziale. Teorema di esistenza e unicità. Equazioni lineari. Esistenza in grande delle soluzioni. Linearità dell'insieme delle soluzioni di una equazione lineare omogenea. Il teorema di Liouville sul Wronskiano. Sistema fondamentale di soluzioni per una equazione lineare omogenea. Integrazione delle equazioni lineari omogenee a coefficienti costanti: polinomio caratteristico, caso delle radici distinte e caso delle radici multiple. Equazioni differenziali lineari non omogenee. Metodo di variazione delle costanti arbitrarie di Lagrange. Integrazione dell'equazione di Eulero. Integrazione delle equazioni del secondo ordine del tipo  $f(x, y', y'') = 0$  e  $f(y, y', y'') = 0$ . Cambiamento di variabile indipendente nelle equazioni differenziali

N. B. Dei teoremi contrassegnati (\*) non è richiesta la dimostrazione

#### Testi consigliati

- 1) D. Roux, Analisi Matematica II
- 2) D. Roux, Analisi Matematica II

G. Stampacchia; Lezioni di Analisi Matematica, Vol. II  
L. Amerio; Analisi Matematica, Vol. II

#### ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE II

Prof. Enrico Barazzetti

Richiami sulle successioni numeriche di numeri reali. Successioni regolari e irregolari. Criterio generale di convergenza di Cauchy. Punto di accumulazione. Teorema di Bolzano-Weierstrass. Confronto di successioni, maggiorante, minorante. Le successioni infinitesime. Criteri sufficienti di convergenza: del confronto, della radice, del rapporto.

Le serie numeriche di numeri reali, Regolarità, irregolarità. Fondamento del termine generale di una serie convergente. Criterio generale di convergenza di Cauchy. Convergenza assoluta. Esempi di serie: serie geometrica; serie di Mengoli; serie armonica; serie coi termini di segno alterno e criterio sufficiente per la loro convergenza. Le serie a termini definitivamente positivi e loro proprietà principali: criterio generale di convergenza; criterio del confronto; criterio della radice; criterio del rapporto. Semplificazione del termine generale di una serie per determinarne il carattere. Le serie coi termini di segno qualunque e principali proprietà: prodotto di una serie per un numero; somma di serie; prodotto di serie secondo Cauchy; proprietà associativa e dissociativa per le

serie; proprietà commutativa e convergenza incondizionata. Il teorema di Dirichlet sulla convergenza incondizionata (senza dimostrazione). Teorema di Riemann-Dini sulle serie semplicemente convergenti (senza dimostrazione). Serie di funzioni. Campo di convergenza. Convergenza uniforme. Integrazione e derivazione per serie. Le serie di potenze. Intervallo di convergenza di una serie di potenze. Criterio sufficiente per il calcolo del raggio di convergenza. Sviluppo in serie di Taylor. Condizioni di sviluppabilità in serie di Taylor. Un criterio sufficiente di sviluppabilità. Sviluppo in serie di Taylor delle funzioni elementari: serie esponenziale; serie delle funzioni circolari; serie geometrica; serie logaritmica; serie dell'arco-tangente.

Nota - Gli argomenti sopra elencati sono reperibili sui seguenti testi:

Giovanni Ricci, Analisi Matematica.

Giuseppe Zvirner, Istituzioni di Matematiche (per chimici).

#### Altri argomenti in programma

Nozioni fondamentali di geometria analitica e calcolo vettoriale. Richiami sulle sezioni coniche. Elementi di geometria differenziale delle linee e della superficie. Estensioni del concetto di integrale definito: integrale curvilineo e integrali multipli. Forme differenziali lineari del primo ordine. Elementi di teoria dei campi.

Nota - Questi argomenti costituiscono il contenuto di un volume di dispense (rivolgersi al bidello dell'Istituto Matematico di via Saldini).

Avvertenza - Non sono ammessi a sostenere l'esame gli studenti che non abbiano superato entrambi gli esami di matematica del I anno.

#### ESERCITAZIONI DI DISEGNO DI ELEMENTI DI MACCHINE

Prof. Pierluigi Gariboldi

Il corso è strettamente collegato con quello di Chimica Organica I costituendone insieme commento ed esercitazione. Le lezioni consistono in problemi riguardanti gli argomenti principali del corso di Chimica Organica I che vengono risolti con l'attiva partecipazione degli studenti. Pertanto, per quanto riguarda gli argomenti del corso ed i testi consigliati, si faccia riferimento al programma di Chimica Organica I.

Durante il corso alcune lezioni vengono dedicate ad una panoramica della letteratura chimica mondiale ed al suo utilizzo.

Prima di sostenere l'esame gli studenti devono, a gruppi di 2 - 4 persone, frequentare un laboratorio di ricerca (a scelta fra quelli di Chimica Organica) per un numero limitato di giorni (in media una settimana), seguendo un lavoro sperimentale. Alla fine di questo periodo devono consegnare una relazione impostata come le attuali tesi di Laurea. L'esame

consiste in una discussione delle relazioni presentate.

## **FISICA SPERIMENTALE II**

Prof. Aldo Treves

### Campo Elettrostatico

Coordinate cartesiane, sferiche, cilindriche.

Il campo elettrostatico. Legge di Coulomb. Campo e potenziale elettrostatico. Teorema di Gauss.

Linee di forza.

Dipolo elettrico e suo campo.

Induzione totale, esperienze e applicazioni.

Campo dato da uno strato semplice e doppio di carica.

Campo di una sfera carica.

Campo alla superficie di un conduttore. Proprietà delle punte.

Condensatori piani, sferici, cilindrici. Condensatori in serie e in parallelo.

Energia immagazzinata in un condensatore. Energia di un campo elettrostatico.

I dielettrici. Dipoli indotti. Dipoli permanenti.

Polarizzazione elettrica e induzione elettrica.

Generalizzazione delle leggi elettrostatiche ai dielettrici omogenei.

### Elettromagnetismo

Intensità di corrente. Densità di corrente.

Legge di Ohm e sua generalizzazione.

Forza elettromotrice.

Resistenze in serie e in parallelo.

Leggi di Kirchoff.

Influenza della temperatura sulla resistenza. Superconduttività.

Effetti termici, chimici e magnetici delle correnti.

Trasformazione dell'energia elettrica in calore. Legge di Joule.

Il vettore induzione magnetica B.

Campo magnetico generato da una corrente.

Leggi di Laplace.

Legge di Biot e Savart.

Campo al centro di una spira percorsa da corrente.

Forza tra due elementi di filo percorsi da corrente.

Non conservatività del vettore B. Legge di circuitazione di Ampère e sue applicazioni.

Magneti naturali. Analogia tra il campo di una spira e di un dipolo.

Introduzione del mezzo nelle definizioni di B e H.

Permeabilità e suscettività magnetica.

Corpi dia, para e ferromagnetici. Ciclo di isteresi.

Campo B e H in un solenoide in presenza di un mezzo polarizzabile.

Dipendenza dal mezzo delle forze tra magneti, tra correnti e tra correnti e magneti.

Variazione di flusso di induzione concatenato con un circuito.

Induzione elettromagnetica.

Forza elettromotrice di induzione. Legge di Faraday. Sua forma differenziale.

Esperienze elementari di autoinduzione. Definizione di induttanza e sua misura.

Correnti di Foucault e loro conseguenze.

Chiusura ed apertura di un circuito con induttanza.

Energia del campo magnetico.

Mutua induzione. Cenni alla teoria del trasformatore.

Generazione di correnti alternate.

Valori efficaci e potenza di una corrente alternata. Corrente de-wattata.

Circuito con resistenza e induttanza, resistenza e capacità, resistenza induttanza e capacità.

Impedenza e reattanza.

Oscillazioni smorzate e forzate. Analogia meccanica.

Misura di correnti continue e alternate.

Equazioni di Maxwell.

Correnti di conduzione e di spostamento. Vettore di Poynting.

Soluzione delle equazioni di Maxwell per onde polarizzate piane in un dielettrico omogeneo.

Generalità sulle onde elettromagnetiche.

Teoria elettromagnetica della luce.

Formula di Larmor.

Cenni di teoria elettronica dei metalli. Effetto Volta. Catena metallica. Effetto Seebeck e termoelettrico. Coppie termoelettriche. Effetto termoelettrico e fotoelettrico.

Moto di una particella carica in campo elettrico e magnetico. Forza di Lorentz. Effetto Hall.

Determinazione della carica elementare. Esperienza di Millikan.

Determinazione del rapporto  $e/m$  dell'elettrone.

### Ottica

Descrizione delle varie radiazioni elettromagnetiche, loro sorgenti e rivelatori. Il laser.

Leggi dell'ottica geometrica. Riflessione e rifrazione.

Velocità di propagazione. Indice di rifrazione assoluto e relativo.

Angolo limite.

Cammino ottico. Principio di Fermat.

Prisma. Angolo di deviazione minima. Dispersione.

Specchi sferici.

Lenti sottili. Formula dei punti coniugati. Def. di diottria.

Interferenza luminosa. Esperienza di Young.

Teoria elementare dell'interferenza.

Diffrazione. Principio di Huygens-Fresnel. Sue applicazioni.

Diffrazione da una fenditura. Reticolo di diffrazione.

Polarizzazione della luce. Legge di Malus.

Polarizzatore a nicol.

Polarizzazione rettilinea reticolare ed ellittica.

Rotazione del piano di polarizzazione. Polarimetri.

Birifrangenza.

Cenni di ottica dei raggi X. Polarizzazione. Legge di Bragg.

#### Cenni di Struttura della Materia

Atomo e nucleo. Livelli quantici. Atomo di Bohr.

Radioattività  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Energia di legame. Isotopi. Fissione e fusione.

#### Unità di misura.

Durante il corso si farà uso principalmente del sistema di Gauss, ma è indispensabile la conoscenza dei sistemi (C. G. S.) es; (C. G. S.) em; (M. K. S. A.).

#### Libri di testo consigliati

La Fisica di Berkeley, Elettricità e Magnetismo, Zanichelli.

M. Alonso, E. J. Finn, Elementi di Fisica per l'Università, vol. II, Ed. Bilingua Addison Wesley Pub. Company.

N. Frank, Introduzione allo studio dell'elettromagnetismo e dell'ottica, Casa Editrice Ambrosiana. (Soprattutto la parte di ottica).

E. Amaldi, Fisica generale, parte II. Dispense Università di Roma.

B. Rossi, Ottica, Ed. Tamburini.

### **ESERCITAZIONI DI FISICA SPERIMENTALE**

**Prof. Zuffi Castignani Lina**

#### Parte I

Variabili statistiche e variabili casuali. Gli indici di posizione e di dispersione. Momenti e funzioni ad essi collegate. Le principali variabili casuali. Teoria della regressione e della correlazione. Funzioni e successioni di variabili casuali. Inferenza statistica: distribuzioni cam-  
pionarie; teoria della verifica delle ipotesi.

#### Parte II

Come programmare col linguaggio Fortran. Teoria ed applicazioni relative agli argomenti svolti nella Parte I del programma.

#### Parte III

Esecuzione, in Laboratorio, di alcune esperienze relative al programma di "Fisica Sperimentale II".

Ponte di Wheatstone. Determinazione del rapporto  $\epsilon/m$ . Determinazione di concentrazioni di soluzioni zuccherine col polarimetro. Determinazione dell'equivalente elettrochimico di un elemento col voltmetro. Interferenza e diffrazione col Laser. Misura della lunghezza d'onda delle componenti di uno spettro a righe col metodo del reticolo di diffrazione.

#### Testi consigliati

Fausto Ricci, Statistica ed elaborazione statistica delle informazioni, Ed. Zanichelli.

P. Ridolfi, H. Coen, Come programmare con il Fortran, Franco Angeli Editore.

### III ANNO

#### **CHIMICA ORGANICA II**

**Prof. Stefano Maiorina**

#### **CARBOIDRATI**

##### 1) Strutture e classificazioni

##### 2) Monosaccaridi

Proprietà degli aldosi e dei chetosi; mutarotazione. Reazioni degli zuccheri. Ossidazione. Reazioni con funilidrazina. Interconversione di aldosi per allungamento o degradazione della catena di atomi di carbonio. Formazione di acetali; glicosidi. Dimensioni dell'anello emiacetalico nel glucosio e negli altri aldosesi. Configurazione relativa dei centri di asimmetria negli aldosi e nei chetosi. Configurazione relativa degli atomi di carbonio C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> C<sub>4</sub> C<sub>5</sub> nel glucosio. Configurazione relativa del (-) fruttosio. Configurazione assoluta del (+) glucosio e degli altri zuccheri. Configurazione assoluta del carbonio C<sub>1</sub> negli aldosi e nei loro glicosidi. Formule prospettiche di Haworth. Conformazioni dei piranosidi. Monosaccaridi di particolare interesse.

##### 3) Disaccaridi

Maltosio. Cellobiosio. Lattosio. Saccarosio.

##### 4) Polisaccaridi

Amido. Amilosio. Amilopectina. Destrine. Cellulosa.

## AMMINOACIDI

Amminoacidi naturali. Gli  $\alpha$ -amminoacidi come elettroliti anfoteri. Proprietà spettroscopiche. Comportamento chimico. Sintesi di amminoacidi. Sintesi peptidiche.

## SISTEMI AROMATICI CARBOCICLICI

### 1) Considerazioni generali sui composti aromatici

Vedute classiche sulla struttura del benzene e dei sistemi benzenoidi.

### 2) Formule di Kekulé del benzene

### 3) Proprietà chimico-fisiche dei sistemi aromatici

Parametri molecolari del benzene. Dati termochimici, energia di risonanza. Suscettività diamagnetica. Proprietà spettrali.

### 4) Elementi della teoria degli orbitali molecolari

Impostazione generale. Applicazione all'etilene. Applicazione al butadiene. Applicazione al benzene.

### 5) Trattamento del benzene col metodo V. B.

### 6) Significati dell'energia di risonanza.

### 7) Aromaticità dei sistemi non benzenoidi. Regola di Hückel

Sistema ciclopropenilico. Sistema ciclopentadienilico. Metalloceeni. Sistemi cicloptatrienilico (tropilio). Azulene. Formazione e comportamento chimico dell'anello azulenico. Annuleni. L'annulene 1,6-metanocyclodecapentaene.

## REAZIONI DEI SISTEMI AROMATICI BENZENOIDI

### 1) Sostituzioni elettrofile sull'anello benzenico

Complessi  $\sigma$ . Complessi  $\pi$ . Nitrazione. Solforazione. Alogenazione. Alchilazione secondo Friedel-Crafts. Acilazione secondo Friedel-Crafts. Effetto dei sostituenti. Effetto induttivo. Effetto mesomero. Effetti orientati nelle disostituzioni. Effetto "orto". Rapporto tra sostituzioni orto e para. Effetti orientanti nelle sostituzioni di anelli benzenici disostituiti. Sostituzioni elettrofile di atomi o gruppi diversi dall'idrogeno.

### 2) Sostituzioni nucleofile aromatiche

Sostituzioni nucleofile con meccanismo  $S_N1$ . Sostituzioni nucleofile aromatiche bimolecolari. Sostituzioni nucleofile che procedono attraverso un meccanismo di eliminazione. Addizione.

### 3) Sostituzioni elettrofile e nucleofile sull'anello del naftalene

### 4) Sostituzioni radicaliche

### 5) Correlazioni quantitative tra struttura e reattività

Equazione di Hammett. Campo di applicazioni e limiti dell'equazione di Hammett.

## ARENI

### 1) Proprietà fisiche

### 2) Fonti naturali e fonti industriali

### 3) Metodi di ottenimento

Aromatizzazione di idrocarburi naftenici. Sintesi dell'anello. Alchilazione secondo Friedel-Crafts. Acilazione secondo Friedel-Crafts e successiva riduzione. Sintesi di Wurtz-Fittig. Eliminazione o modificazione di altre funzioni.

### 4) Comportamento chimico

Idrogenazione e riduzione. Ossidazione. Somma di alogeno nell'anello e alogenazione nella catena laterale.

### 5) Idrocarburi aromatici di particolare interesse.

## ALOGENODERIVATI

### 1) Proprietà fisiche

### 2) Comportamento chimico

Reazioni della funzione alogeno. Reazioni di sostituzione nucleofila diretta. Formazione di composti organometallici. Reazioni di accoppiamento: sintesi bifeniliche. Reazione di conversione in nitrili.

### 3) Metodi di preparazione

Alogenazione diretta. Alogenazione indiretta.

### 4) Alogenuri arilici per particolare interesse.

## ALOGENURI ARLALIFATICI

### 1) Alogenuri benzilici

Comportamento chimico. Metodi di preparazione.

### 2) Alogenuri $\beta$ -arililici.

## NITRODERIVATI AROMATICI

### 1) Proprietà fisiche

### 2) Comportamento chimico

Complessi a trasferimento di carica. Ossidazione. Riduzione. Reattività nelle sostituzioni elettrofile e nucleofile. Attivazione dell'idrogeno benzilico.

### 3) Metodi di preparazione

Nitrazione diretta. Introduzione indiretta del gruppo  $\text{NO}_2$ . Nitra-

zione diretta seguita da eliminazione di un'altra funzione.

4) Nitroderivati aromatici di particolare interesse.

AMMINE AROMATICHE

1) Proprietà fisiche

2) Basicità

3) Comportamento chimico

Reazioni di sostituzione sull'anello. Reazioni del gruppo amminico. Ossidazione.

4) Metodi di preparazione

Riduzione di nitroderivati. Amminazione di alogenuri arilici. Reazione di Bucherer. Trasposizione benzidinica degli idrazocomposti.

5) Ammine aromatiche di particolare interesse

6) Ammine arilalifatiche

DIAZOCOMPOSTI AROMATICI, SALI DI DIAZONIO E LORO DERIVATI

1) Metodi di ottenimento dei sali di diazonio: diazotazione

Meccanismo della reazione di diazotazione.

2) Struttura dei sali di diazonio

3) Comportamento chimico dei sali di diazonio

4) Reazione dei sali di arildiazonio

Reazioni di Sandmeyer. Copulazione. Formazione di diazosammoccomposti. Copulazione su composti a idrogeni mobili. Tautometria degli azoici.

5) Reazioni di arilazione

6) Riduzione

DERIVATI AROMATICI CON FUNZIONI: NITROSO-, IDROSSILAMMINO-, IDRAZO-, AZO- E AZOSSI-

1) Nitroso derivati aromatici

2) Arildrossilammine

3) Idrazocomposti aromatici

Comportamento chimico. Trasposizione benzidinica. Metodi di preparazione. Idrazocomposti aromatici di particolare interesse.

4) Azocomposti aromatici. Metodi di preparazione

5) Azossicomposti. Comportamento chimico. Metodi di preparazione.

FENOLI

1) Proprietà fisiche

2) Acidità

3) Comportamento chimico. Ossidazione. Alogenazione. Nitrazione. Copulazione con sali di diazonio. Solfonazione. Eteri ed esteri fenolici.

4) Metodi di preparazione

5) Fenoli di particolare interesse.

ACIDI ARILSOLFONICI E DERIVATI

1) Proprietà fisiche

2) Acidità

3) Comportamento chimico

4) Metodi di preparazione

Solfonazione del benzene. Solfonazione del naftalene. Solfonazione dell'antrachinone.

5) Acidi arilsolfonici di particolare interesse

6) Derivati funzionali degli acidi arilsolfonici

Arilsolfocloruri. Esteri arilsolfonici. Solfonammidi.

ACIDI SOLFINICI, ACIDI SOLFENICI, TIOFENOLI, SOLFURI, SOLFOSSIDI E SOLFONI

1) Acidi solfinici

2) Acidi solfenici

3) Tiofenoli

4) Solfuri e disolfuri aromatici

Comportamento chimico. Metodi di preparazione. Preparazione di solfuri arilalifatici. Preparazione di diarilsolfuri.

5) Solfoossidi e solfoni aromatici

Comportamento chimico. Metodi di preparazione.

ALDEIDI AROMATICHE

1) Proprietà fisiche

2) Comportamento chimico

Considerazione benzoinica. Reazione di Cannizzaro. Reazioni di condensazione del carbonile aldeidico con composti a idrogeni mobili.

3) Metodi di preparazione

Trasformazione di gruppi funzionali preesistenti. Metodi di formazione diretta.

4) Aldeidi aromatiche di particolare interesse.

CHETONI AROMATICI

1) Proprietà fisiche

2) Comportamento chimico

3) Metodi di preparazione

4) Chetoni aromatici di particolare interesse

ACIDI ARILCARBOSSILICI

1) Acidi arilcarbossilici

Proprietà fisiche. Acidità. Comportamento chimico. Metodi di preparazione. Acidi arilcarbossilici di particolare interesse.

2) Acidi arilalifatici

Acido fenilacetico. Acido cinnamico. Acido mandelico.

CHINONI

1) Proprietà chimico-fisiche

2) Comportamento chimico

Reazioni di ossidoriduzione. Reazioni di addizione in 1,4. Reazioni di Diels-Alder. Reazioni radicaliche.

3) Metodi di preparazione

4) Chinoni di particolare interesse.

Parte eterociclica

GENERALITÀ CLASSIFICAZIONE, NOMENCLATURA

1) Generalità

2) Classificazioni

3) Nomenclatura.

ETEROAROMATICITÀ

1) Analogie tra eterocicli semplici e composti aromatici carbociclici

2) Estensione del concetto di aromaticità agli eterocicli

3) Applicazione del metodo HMO al pirrolo

4) Densità elettronica e ordine di legame: calcolo dei coefficienti nelle combinazioni lineari

5) Densità di carica

Mappe di densità di carica e classificazione degli eterocicli in elettronpoveri e elettronricchi.

6) Ordine di legame

Percentuale di doppio legame.

7) Energia di localizzazione

BASICITÀ, ACIDITÀ E TAUTOMERIA NEI SISTEMI ETEROCICLICI AZOTATI

1) Sistemi eteroaromatici con carenza elettronica

Azine e benzoderivati. Diazine, poliazine e benzoderivati. Effetto dei sostituenti sulla basicità delle azine. Amminoderivati. Idrossiderivati. Mercaptoderivati.

2) Sistemi eteroaromatici con eccedenza elettronica

3) Basicità di eterocicli parzialmente o totalmente idrogenati

4) Basi ammoniche quaternarie

COMPORTEMENTO CHIMICO E REATTIVITÀ NEI SISTEMI ETEROAROMATICI

1) Reazioni specifiche della serie eterociclica

2) Sostituzioni elettrofile

3) Sostituzioni nucleofile

Sistemi elettronpoveri. Sistemi elettronricchi.

4) Reazioni dei gruppi alchilici nei sistemi elettronpoveri.

5) Reazioni dei gruppi carbossilici nei sistemi elettronpoveri.

CONSIDERAZIONI GENERALI SUI MODI DI FORMAZIONE DEI SISTEMI ETEROCICLICI

1) Reazioni di condensazione col gruppo carbonilico

Reazioni di condensazione coi gruppi carbossile, estere, ammidi, nitrile.

2) Reazioni di cicloaddizione

3) Reazioni di eteroaromatizzazione

4) Fattori strutturali che influenzano la formazione di anelli eterociclici.

5) Fattori che influenzano le cicloaddizioni 1,3-dipolari. Decorso sterico. Effetti elettronici e sterici.



## REAZIONI DI APERTURA DEGLI ANELLI ETEROICICLICI

- 1) Cause generali di distruzione della struttura eterociclica
- 2) Reazioni di apertura di derivati quaternari di eteroaromatici
- 3) Apertura dell'anello con rottura eterolitica di un legame azoto-ossigeno
- 4) Apertura dell'anello con rottura eterolitica di un legame azoto-azoto
- 5) Apertura dell'anello con scissione di un legame carbonio-ossigeno: sali di pirilio

## AZINE: PIRIDINA E BENZODERIVATI

- 1) Proprietà fisiche, parametri molecolari, struttura
- 2) Comportamento chimico  
Sostituzioni elettrofile. Sostituzioni elettrofile all'azoto nucleare. Sostituzioni elettrofile sugli atomi di carbonio dell'anello. Sostituzioni elettrofile sull'anello benzenico nei sistemi benzocondensati. Sostituzioni nucleofile. Sostituzioni radicaliche. Ossidazione. Riduzione. Derivati quaternari. N-ossidi.
- 3) Sintesi dell'anello piridinico  
Sintesi di Hantzsch. Sintesi di Guareschi.
- 4) Sintesi di piridine benzocondensate  
Sintesi dell'anello chinolinico. Sintesi dell'anello isochinolinico.
- 5) Alcune classi di azine sostituite  
Alogenoderivati. Amminoderivati. Idrossiderivati. Acidi carbosilici.

## SISTEMI ETEROAROMATICI ESATOMICI OSSIGENATI O SOLFORATI

- 1) Sali di pirilio e di tiapirilio

- 2) Metodi di sintesi

## PIRROLO E BENZODERIVATI

- 1) Proprietà fisiche, parametri molecolari, struttura

- 2) Comportamento chimico

- 3) Sintesi dell'anello pirrolico

Sintesi da composti 1,4-dicarbonilici. Sintesi di Knorr. Sintesi di Hantzsch. Sintesi da vinilchetoni.

- 4) Sintesi indoliche

## FURANO E BENZODERIVATI

- 1) Proprietà fisiche, parametri molecolari, struttura

- 2) Comportamento chimico

- 3) Sintesi dell'anello furanico

## TIOFENE E TIONAFTENE

- 1) Proprietà fisiche, parametri molecolari, struttura

- 2) Comportamento chimico

- 3) Metodi di sintesi

## IMIDAZOLO

- 1) Proprietà fisiche, parametri molecolari, struttura

- 2) Comportamento chimico

- 3) Metodi di sintesi

- 4) Purina

## PIRAZOLO

- 1) Proprietà fisiche, parametri molecolari, struttura

- 2) Comportamento chimico

- 3) Metodi di sintesi

## ISOSSAZOLO

- 1) Proprietà chimico fisiche e parametri molecolari

- 2) Comportamento chimico

- 3) Metodi di sintesi

## TIAZOLO E BENZOTIAZOLO

- 1) Proprietà fisiche, struttura

- 2) Comportamento chimico

- 3) Sintesi dell'anello tiazolico

- 4) Vitalina B<sub>1</sub>

- 5) Penicillina

**CHIMICA ANALITICA**  
Prof. Piercarlo Fantucci

1) La strumentazione in chimica analitica: una introduzione generale.

2) Introduzione alla spettroscopia atomica e molecolare e alle tecniche spettroscopiche

La natura dell'energia raggianti, la quantizzazione della energia, interazione radiazione materia, i differenti tipi di spettroscopia.

Le soluzioni strumentali: sorgenti di radiazione, selezione di lunghezze d'onda la rilevazione e determinazione della energia raggianti.

Cenni ai dettagli di costruzione di spettrofotometri e spettrografi, la strumentazione i. r. e visibile ultravioletta, le leggi dell'assorbimento.

3) La spettroscopia infrarossa

La teoria elementare delle vibrazioni molecolari; cenni alla anarmonicità ed agli spettri rotovibrazionali.

Gli spettri infrarossi di molecole poliatomiche ed i gruppi funzionali. Cenni ed effetti elettronici, di stato fisico, di solvente. Analisi qualitative e quantitative.

Esercitazioni di interpretazione di spettri infrarossi pari a circa 10 ore.

4) La spettroscopia visibile-ultravioletta

Introduzione ai fondamenti della spettroscopia molecolare elettronica. Gli spettri elettronici e le transizioni elettroniche più comuni.

Studio di cromofori semplici: butadienico, benzenico etc.

Applicazioni analitiche qualitative e quantitative.

Esercitazioni di lettura ed interpretazione di spettri elettronici di circa 10 ore.

5) La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

Le proprietà magnetiche dei nuclei.

L'interpretazione classica e quantomeccanica del fenomeno di risonanza magnetica nucleare.

La strumentazione. Cenni ai fenomeni di rilassamento nucleari e loro relazioni con intensità e larghezza di una banda.

Il Chemical Shift: parte isotropica ed anisotropica.

L'accoppiamento spin-spin di primo ordine e cenni all'ordine superiore.

Costante di accoppiamento e suo significato chimico.

Applicazioni analitiche qualitative e quantitative.

6) Introduzione alla spettrometria di massa

Il principio fisico.

La strumentazione in dettaglio.

Introduzione ai concetti elementari della frammentazione molecolare.

La determinazione del peso molecolare e della formula bruta. Applicazioni analitiche qualitative e quantitative.

7) Cenni sui metodi analitici industriali. Analisi in continuo.

Il corso si baserà su lezioni teoriche, su circa 28-35 ore di esercitazioni in gruppi di sette-otto persone su materiale già disponibile, l'esame consisterà in tre compiti scritti relativi all'interpretazione di spettri e in un esame orale finale. Si potrà a scelta sostenere anche un esame tradizionale.

Testo consigliato

R. Ugo, Analisi Chimica Strumentale, L'Editrice Scientifica

**CHIMICA FISICA I**  
Prof. Carlo Gramiccioli

Significato della chimica fisica. Primo principio della termodinamica e sue applicazioni alla chimica. Termochimica. Funzioni di stato: energia interna, entalpia e differenziali esatti. Calcolo dell'energia in varie condizioni; uso delle derivate corrispondenti e soprattutto dei  $c_p$  e  $c_v$ . Relazioni tra  $c_p$ ,  $c_v$  ed altre grandezze termodinamiche. Lo sviluppo in serie di potenze e discussione sul metodo dei minimi quadrati per ottenere i coefficienti più adeguati: significato numerico di queste approssimazioni. I gas reali e loro equazioni di stato (Van der Waals, etc.). Stati corrispondenti. Trasformazioni di un gas ideale.

Rendimento di una macchina termica e secondo principio. Ciclo di Carnot, entropia e condizioni di equilibrio di un sistema. Energia libera e calcolo di questa in varie condizioni. Derivate dell'entropia e loro relazioni con altre grandezze importanti. Equilibrio in sistemi gassosi ideali giustificazione della  $K_p$ . Fugacità ed equilibrio in sistemi di gas reali. Equilibrio in sistemi eterogenei: regola delle fasi, Clausius Clapeyron, potenziali chimici e costanti di equilibrio per questi sistemi. Terzo principio della termodinamica e sue applicazioni.

Soluzioni ideali e reali: loro proprietà. Grandezze parziali molari e problemi ad esse relativi: loro determinazione. Equazione di Gibbs-Duhem. Crioscopia. Determinazione dell'attività e costanti di equilibrio in soluzione.

Termodinamica statistica e suo significato. Configurazioni e microstati. Entropia e microstati. Configurazione di massima probabilità: distribuzione di Boltzmann. Funzione di ripartizione e sua fattorizzazione. Calcolo della funzione di ripartizione del sistema e sue applicazioni alla determinazione delle grandezze termodinamiche. Applicazioni ai solidi e teoria di Eyring come applicazioni alla cinetica.

**ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA (A)**  
Prof. Michele Gullotti

**ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA (B)**  
Prof.ssa Franca Moazzoni

Il corso di Esercitazioni di Analisi Chimica Quantitativa si articola in due sezioni, sviluppate contemporaneamente, riguardanti principi e metodologie dell'analisi quantitativa gravimetrica e volumetrica, e principi e metodologie dell'analisi quantitativa strumentale.

Trattandosi di un corso di esercitazioni, queste ne costituiscono la parte preponderante. Le esercitazioni comprendono quelle eseguite in laboratorio e quelle a carattere istituzionale (a completamento delle lezioni).

Le esercitazioni di laboratorio sono articolate in due fasi:

a) esercitazioni individuali aventi per tema alcuni tra i procedimenti più elementari dell'analisi quantitativa;

b) esercitazioni a gruppi riguardanti metodologie di analisi specifiche comprensive di varie tecniche di laboratorio. Queste analisi, i cui temi verranno suggeriti dai docenti, hanno lo scopo di caratterizzare differenti metodi di analisi specifici dell'industria. Agli studenti è fornita la possibilità di scegliere tra vari temi di interesse industriale, differenziati a seconda che le metodologie riguardino l'industria pesante (metallurgia, petrolchimica, ecc.), la chimica fine (chimica degli intermedi di industria), l'analisi delle acque di scarico, e quanto altro sembri di interesse attuale.

Gli studenti prenderanno in visione i temi con ragionevole anticipo in modo da rendere programmabile l'esecuzione di tali esperienze a gruppi.

Le esercitazioni verranno guidate dai docenti e dai loro coadiutori, che sono scelti, nei limiti del possibile, comuni al corso di Chimica Analitica.

Schema dettagliato degli argomenti trattati nel corso di Esercitazioni di Analisi Chimica Quantitativa

1) Introduzione all'analisi quantitativa: a) metodi chimici; b) metodi fisici e chimico fisici.

2) Operazioni principali dell'analisi quantitativa: a) prelievo del campione; b) attacco e dissoluzione del campione; c) separazione del costituente da dosare; d) misura, calcolo, interpretazione dei dati, valutazione degli errori.

3) Analisi gravimetrica: a) precipitazione; b) filtrazione e lavaggio

dei precipitati; c) essiccamento calcinazione e pesata; d) esempi di analisi gravimetrica.

4) Analisi volumetrica: a) soluzioni standard; b) indicatori; c) curve di titolazione; d) titolazione diretta e inversa; e) calcoli e valutazione degli errori.

5) Analisi volumetrica per neutralizzazione: a) equilibrio acido base; b) teoria di Brønsted; c) titolazioni in ambiente acquoso; d) forze di acidità e basi, pH in soluzione acquosa; e) curve di titolazione di acidi diversi con basi forti; f) indicatori; g) titolazione per neutralizzazione in solventi non acquosi.

6) Analisi volumetrica per precipitazione: a) curve di titolazione; b) titolazione degli alogenuri secondo Volhard, Mohr, Fajans.

7) Analisi volumetrica per ossidoriduzione: a) potenziali di ossidoriduzione; b) curve di titolazione: punto finale; c) soluzioni standard riducenti ed ossidanti; d) iodometria; e) esempi di titolazione per ossidoriduzione.

8) Analisi volumetrica per formazione di complessi: a) reazioni di formazione di complessi. Costanti di instabilità; b) l'acido etilendiamminotetracetico ed il suo impiego; c) titolazioni complessometriche; d) selettività delle reazioni complessometriche.

9) Metodi spettroscopici: a) assorbimento: spettrofotometria di assorbimento i. r. visibile u. v., spettroscopia atomica di assorbimento, assorbimento di raggi X; b) Fotoluminescenza: diffusione di Rayleigh e di Mie (nefelometria e turbidimetria), fluorescenza, effetto Raman; c) Emissione: spettroscopia atomica di emissione, emissione di raggi X (fluorescenza); d) Variazione delle caratteristiche di un raggio luminoso: rifrattometria, polarimetria.

10) Metodi elettroanalitici: a) potenziometria: acido-base, di precipitazione e formazione di complessi, di ossidoriduzione, con elettrodi ionosensibili; b) conduttimetria: acido-base, di precipitazione; c) polarografia.

11) Metodi termometrici: a) termogravimetria; b) analisi termica differenziale.

12) Metodi cromatografici: a) cromatografia su colonna; b) cromatografia su carta e strato sottile; c) cromatografia di scambio ionico; d) cromatografia in fase gassosa.

Valutazione finale

Il giudizio finale sull'attività dello studente si vale degli elementi emersi da tre prove: prova scritta, prova di laboratorio e prova orale.

La prova scritta è articolata in compiti svolti durante l'A. A. e sottopone allo studente un problema di analisi quantitativa, allo scopo di valutarne la conoscenza dei principi dei metodi e la capacità di rilevamenti ed elaborazione dei dati sperimentali.

La prova di laboratorio si avvarrà dei risultati delle esercitazioni svolte durante l'anno.

La prova orale consiste in una discussione dei metodi applicati nelle analisi di gruppo e riassuntivi dei principi di impostazione ed esecuzione delle analisi, fermo restando che i concetti propedeutici, anche derivanti dalla chimica analitica, si intendono noti.

Qualora lo studente non intenda avvalersi dei risultati delle prove svolte durante l'anno, gli è possibile sostenere la prova d'esame in appelli mensili.

#### Testi consigliati

Treadwell, Chimica Analitica (Analisi Quantitativa), Ed. Vallardi  
Catelani, Corbella, Principi di Chimica Analitica Quantitativa, Ed. Guadagni.

Malatesta, Araneo, Chimica Analitica Quantitativa, Ed. Vallardi  
D. A. Skog, D. M. West, Principles of Instrumental Analysis, Ed. Holt, Rinehart-Winston, 1971.

Kolthoff, Sandell, Meehan, Bruckenstein, Analisi Chimica Quantitativa, Ed. Piccin.

R. Ugo, Analisi Chimica Strumentale, Ed. Guadagni.

Hamilton, Simpson, Ellis, Calcoli stechiometrici e problemi di Chimica Analitica, Ed. Piccin.

A. I. Vogel, a textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Ed. Longmans, 1968.

R. Morassi, G. P. Speroni, Tecniche sperimentali moderne del laboratorio chimico, Ed. Scuola Universitaria, Firenze.

### **ESERCITAZIONI DI CHIMICA-FISICA I**

Prof. Cesare Oliva

#### Termochimica

Calore specifico, calore atomico, capacità termica molare, entalpia molare. Calore scambiato da miscela gassosa. Entalpia di reazione. Legge di Hess. Legge di Kirchoff. Bilancio entalpico.

#### Gas perfetti

Trasformazioni isobare, isoterme (reversibili e irreversibili), isocore. Equazione di Gibbs-Helmholtz. Trasformazioni adiabatiche reversibili e irreversibili. Dipendenza di calore e lavoro dal cammino di trasformazione. Processi ciclici.

#### Potenziale chimico, grandezze parziali molari e gas reali

Calcolo di entalpia parziale molare e di volume parziale molare

con metodi grafici e numerici. Determinazione numerica del II coefficiente del viriale. Determinazione della pressione e della temperatura di un gas reale mediante il coefficiente di comprimibilità. Metodo dello pseudo-punto critico e metodo di Dalton-Amagat per il calcolo del volume occupato da una miscela di gas reali. Calcolo della fugacità di un gas puro.

#### Equilibrio chimico: sistemi a un componente

Applicazione dell'equazione di Gibbs-Helmholtz al riconoscimento delle conformazioni più stabili. Metodi grafici e numerici basati sulla equazione di Clausius-Clapeyron per la valutazione del calore di fusione e di evaporazione e della variazione del punto di fusione e di ebollizione con la pressione.

#### Equilibri in soluzione

Calcolo dell'energia libera di mescolamento e dell'entropia di mescolamento di una miscela gassosa perfetta. Equilibrio tra soluzione ideale binaria liquida e la corrispondente miscela gassosa perfetta. Calcolo della solubilità dei gas in liquidi e di solidi in liquidi. Calcolo del calore di soluzione dalla dipendenza della costante di Henry dalla temperatura. Crioscopia ed Ebulloscopia. Comportamento di un soluto in due solventi parzialmente immiscibili. Calcolo dell'attività e del coefficiente di attività che rappresenta il discostarsi dalle leggi di Raoult e di Henry.

#### Equilibri di reazione

Calcolo della costante di equilibrio mediante l'equazione di Vanthoff. Calcolo di entalpia e entropia di reazione nota la variazione con la temperatura della costante di equilibrio (metodo grafico e numerico). Calcolo della composizione all'equilibrio in reazioni con resa inferiore al 100%. Calcolo della costante di equilibrio in reazioni che avvengono in soluzioni ideali di gas reali. Equilibri eterogenei e combinati.

#### Metodi numerici

Cenni di algebra delle matrici. Metodo dei minimi quadrati per una retta, per una retta passante per l'origine e generalizzato. Risoluzione di un'equazione qualsiasi con il metodo iterativo di Newton-Raphson. Metodo di interpolazione con i polinomiali di Lagrange. Cenni al linguaggio Fortran applicato ai metodi numerici incontrati.

Cenni di termodinamica statistica

Calcolo della funzione di ripartizione. Calcolo delle funzioni termodinamiche di un gas monoatomico e di un gas poliatomico.

### **ESERCITAZIONI DI CHIMICA INDUSTRIALE (ORGANICA)**

Prof. Rita Annunziata e Francesco Sannicolò

Il corso si prefigge i seguenti obiettivi:

- 1) Apprendimento da parte dello studente delle principali operazioni

ni del laboratorio di Chimica Organica;

2) Verifica sperimentale da parte dello studente di quanto appreso in via teorica nei corsi di Chimica Organica I e II;

3) Acquisizione da parte dello studente delle basi teoriche e delle capacità sperimentali necessarie a condurre correttamente reazioni organiche semplici e a riconoscerne i prodotti.

Gli scopi proposti si realizzano rispettivamente attraverso tre distinte fasi di lavoro:

1) Esecuzione da parte dello studente delle operazioni fondamentali del laboratorio di Chimica Organica quali la cristallizzazione, la distillazione (a pressione atmosferica, ridotta e in corrente di vapore), la estrazione con solventi, la purificazione di composti organici e la determinazione della loro purezza, utilizzando anche tecniche cromatografiche quali la cromatografia su strato sottile e la gascromatografia.

2) Esecuzione da parte dello studente di alcune delle più comuni reazioni ricorrenti nelle sintesi organiche: reazioni di sostituzione elettrofila su substrati aromatici (Friedel-Crafts, nitratura, alogenazione, solfonazione); reazioni di sostituzione nucleofila all'atomo di carbonio saturo (confronto della reattività di substrati che reagiscono tramite meccanismi  $S_N1$  e  $S_N2$ ); reazioni di sostituzione nucleofila su substrati aromatici (reazioni su alogeno areni attivati; sostituzione del diazograppo); reazioni di ossidazione (cromica, nitrica); reazioni di riduzione di sostanze ossigenate o azotate (con idruri e altri riducenti inorganici quali il  $FeSO_4$  in ambiente alcalino o metalli in ambiente acido); reazioni coinvolgenti carbonioni (condensazione di Claisen, reazioni dei composti di Grignard); reazioni di diazocopolazione; reazioni in condizioni di trasferimento di fase (alchilazione di un gruppo metilenico attivo).

In tutte le preparazioni svolte viene dato particolare rilievo ai problemi relativi alla sicurezza e allo smaltimento o al recupero dei sottoprodotti delle reazioni.

3) Riconoscimento di sostanze organiche tramite reazioni semplici e studio della loro reattività chimica.

Sono programmate visite a impianti di produzione di intermedi organici su media scala, e seminari sui problemi connessi con l'attività del chimico organico.

La durata del corso è orientativamente compresa tra 45 e 50 pomeriggi (4, 5 ore) includendo in tale tempo sia le lezioni teoriche sia le esercitazioni di laboratorio.

## FISICA TECNICA

Prof. Lucio Forni

### FENOMENI DI TRASPORTO

#### Introduzione

Scopo del Corso e sue correlazioni con gli altri Corsi tecnologici (Impianti Industriali Chimici I e II). Il Sistema SI. Fattori di conversione delle principali unità di misura nei vari sistemi. Cenni di nomografia.

#### I fenomeni di trasporto

Trasporto molecolare e diffusione. Forze intermolecolari. Teoria cinetica dei processi di trasporto nei gas. Influenza delle forze intermolecolari sui processi di trasporto. Processi di trasporto nei liquidi.

#### Trasferimento di quantità di moto

Proprietà fisiche dei fluidi, densità, coefficiente di comprimibilità, viscosità e loro misura. Processi fluenti stazionari, equazione del bilancio energetico. Equazioni generali del moto dei fluidi, equazione di continuità, equazioni di Navier-Stokes, di Eulero, di Bernoulli, dissipazione dell'energia. Moto dei fluidi nei condotti, equazione del bilancio meccanico, analisi dimensionale, resistenza al moto, equazione di Fanning. Moto laminare. Moto turbolento. Misure relative al moto dei fluidi. Ugelli, moto isoterma di gas viscoso. Moto di fluidi attraverso masse porose, caduta di pressione, equazioni di Blake-Kozeny, di Burke-Plummer, di Ergun, filtrazione. Moto di solidi attraverso fluidi, tempo di caduta, moto laminare e turbolento, effetto di forma del solido, classificazione idraulica, fluidizzazione. Pompe per industria chimica, volumetriche, cinetiche, speciali. Compressione dei gas, ciclo ideale, compressione isoterma, adiabatica, politropica, effetto dello spazio nocivo, compressori multistadio.

#### Trasferimento di calore

Conduzione stazionaria, legge di Fourier, es. di conduzione stazionaria, tecnica di rilassamento. Conduzione non stazionaria, equazione generale, esempi, grafici di Gurney-Lurie, raffreddamento di lastre sottili. Trasmissione di calore nei fluidi, coefficienti limitari e loro valutazione. Scambiatori di calore, U costante e variabile, scambiatori a fascio tubiero, scambiatori compatti. Evaporazione, evaporatori, evaporatori a multiplo effetto, a termocompressione, accessori. Proprietà termodinamiche del vapore d'acqua. Irraggiamento, leggi fisiche, corpo nero, emissività, trasmissione di energia radiante fra varie superfici, irraggiamento di gas e vapori.

#### Trasferimento di massa

Diffusione, leggi di Fick. Equazione di continuità. Diffusione stazionaria. Diffusione non stazionaria in un fluido seminfinito. Diffusione e moto turbolento. Il coefficiente di trasferimento di massa. Determinazio

ne del coefficiente di trasferimento di massa mediante correlazione di dati empirici. Analogia di Colburn. Trasferimento simultaneo di massa e calore. Trasferimento di massa tra due fasi fluide a contatto, teoria del doppio film, della penetrazione, del film-penetrazione. Trasferimento di massa con reazioni chimiche. Trasferimento di massa e calore all'interno di masse solide porose. Psicrometria, misure di umidità. Concizionamento dell'aria. Torri di raffreddamento dell'acqua.

#### NOTA

Le lezioni teoriche sono alternate ad esercitazioni numeriche; alla fine del Corso vengono proposti e risolti problemi d'esame proposti in sessioni precedenti. Le ore totali sono circa 70, suddivise in circa 50 lezioni e circa 20 esercitazioni. L'esame finale di profitto consiste in due prove: uno scritto, costituito da un problema inerente gli argomenti trattati, seguito da un orale.

#### Elenco libri consigliati

##### a) per l'esame

L. Forni, Fisica Tecnica, Tamburini, Milano, 1974.

S. Carrà, V. Ragaini, L. Zanderighi, Operazioni di trasferimento di massa, Manfredi, Milano, 1969.

R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport Phenomena, Wiley, London, 1960.

C. O. Bennet, J. E. Myers, Momentum, heat and mass transfer, McGraw-Hill, New York, 1962.

##### b) per consultazione

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, Wiley, London, 1954.

R. C. Reid, T. K. Sherwood, The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, New York, II ed., 1966.

J. M. Coulson, J. F. Richardson, Chemical engineering, 3 voll., Pergamon, Oxford, 1965-1971.

J. G. Knudsen, D. L. Katz, Fluid dynamics and heat transfer, McGraw-Hill, New York, 1958.

R. E. Treybal, Mass-transfer operations, McGraw-Hill, New York, II ed., 1968.

W. H. McAdams, Heat transmission, McGraw-Hill, New York, III ed., '54.

J. F. Lee, F. W. Sears, Thermodynamics, Addison-Wesley, London, II ed., 1964.

D. Q. Kern, Process heat transfer, McGraw-Hill, 1947.

#### CHIMICA ORGANICA INDUSTRIALE

Prof. Gianfranco Pregelgia

#### Caratteri dell'industria chimica

Sviluppo storico industria chimica (salti di qualità). La carboc-

mica e la petrolchimica. Che cosa, come e per chi produrre. I fattori di produzione (natura, lavoro e capitale). Efficienza tecnica ed economica. Elementi caratterizzanti l'industria primaria e secondaria (capitale, ricerca, mercato, ecc.). Il mercato. La domanda e l'offerta. Brevetti e know-how. Analisi di un brevetto.

#### Economia delle produzioni

Utilità delle valutazioni economiche nella scelta di un processo. Costi di produzione e loro analisi. Costi variabili e costi fissi. Incidenza di materie prime, servizi ausiliari, manodopera, manutenzione ed investimento. Metodi di ammortamento. Profittogramma (calcolo del punto di break-even). Effetto di scala sugli investimenti. Costi marginali. Margine di contribuzioni.

#### Il processo chimico

Esempi di flow-sheets. Individuazione delle operazioni necessarie per un processo. Stechiometria industriale. Rese, selettività e conversioni. Bilancio di materia. Criteri diversi per impostare il bilancio. Individuazione dei componenti chiave. Calcolo del riciclo e dello spurgo. Quesiti di base nello sviluppo di un processo.

A) Analisi termodinamica (come orientare le reazioni verso la massima conversione: temperatura, pressione totale, rapporto di alimentazione dei reagenti). Giustificazione dei parametri di processo nella sintesi industriale di etanolo e di stirene. Limiti dell'analisi termodinamica.

B) Analisi cinetica. Influenza dei fenomeni di trasferimento di materia e di calore.

C) Operazioni di separazione dei prodotti di reazione.

#### Catalisi omogenea

1) Caratteristiche distintive della catalisi omogenea rispetto a quella eterogenea.

2) Catalizzatori acido-base. Esempio: esterificazione di acidi, termodinamica e cinetica del processo.

3) Ioni o sali metallici. Esempio: ossidazione di cumene o di acetaldeide. Termodinamica e cinetica dei processi.

4) Complessi dei metalli di transizione. Esempio: idroformilazione e carbonilazione. Attivazione del CO. Idroformilazione del propilene e carbonilazione del metanolo. Riciclo del catalizzatore nei due processi.

Lavoro di gruppo su un processo chimico (2-3 studenti per gruppo).

#### Testo

Dispense del corso (Clued) e altro materiale fornito durante le lezioni.

**METALLOGRAFIA**  
Prof. Enrico Sivieri

Programma

**PARTE I: Brevi nozioni di fisica dei metalli**  
I metalli e le leghe allo stato liquido.  
I reticoli cristallini.  
Trasformazioni allo stato solido.  
Cenni sulla teoria delle dislocazioni.

**PARTE II: Diagrammi di stato delle leghe metalliche**  
Regole generali per l'interpretazione dei diagrammi.  
Tracciamento dei diagrammi di stato.  
Studio approfondito dei diagrammi di stato.  
Interpretazione metallografica dei diagrammi di stato.  
Diagrammi di particolare interesse.  
Diagramma di stato ferro-carbonio.

**PARTE III: Trattamenti termici**  
Generalità sui trattamenti termici.  
Punti critici.  
Influenza della velocità di raffreddamento.  
Le curve di Bain.  
La temprabilità degli acciai.  
Trattamento con riscaldamento al di sopra del punto A<sub>3</sub>  
Trattamenti che avvengono senza cambiamento di fase.  
Trattamenti termochimici di diffusione.

**PARTE IV: Leghe del Ferro**  
Proprietà del ferro ed influenza degli elementi aggiunti.  
Gli acciai.  
Categorie e classi degli acciai.  
Le ghise.

**PARTE V: Metalli e leghe non ferrose**  
Alluminio.  
Rame.  
Nichel.  
Titanio.  
Elementi fondamentali della metallurgia delle polveri.

Testo  
W. Nicodemi, R. Zoia, Metallurgia applicata, Tamburini, Milano.

IV ANNO

**CHIMICA FISICA II**  
Prof. Massimo Simonetta

Programma

- 1) Struttura della Materia.
- 2) Principi di Meccanica Quantistica.
- 3) Atomi monoelettrici.
- 4) Atomi a più elettroni.
- 5) Il legame chimico.
- 6) Molecole Biatomiche.
- 7) Molecole Poliatomiche.

**CHIMICA INDUSTRIALE ORGANICA**  
Prof. Raffaello Fusco

Petrolio

Composizione. Classificazione. Distillazione industriale dei grezzi. Cracking termico e catalitico. Meccanismi. Aspetti termodinamici. Tecnologia del Cracking termico. Parametri. Applicazioni attuali. Tecnologia del Cracking catalitico. Forme di applicazione (letto fisso, mobile, fluido). Reforming catalitico. Reazioni principali. Tecnologia. Processi di polimerizzazione e di alchilazione per benzine. Processi di idrogenazione di tagli di petrolio. Benzine: trattamenti (addolcimento, blending, antedetonanti, ecc.). Lubrificanti. Tecnologia.

Petrochimica

Processi di separazione degli idrocarburi (distillazione azeotropica ed estrattiva, assorbimento, iperadsorbimento, setacci molecolari, addotti con urea ecc.). Cracking gasificante. Tecnologia. Olefine gassose e liquide. Separazione. Butadiene e altri dieni. Aromatici da petrolio. Oligomeri da Olefine. Alluminio alchili. Dimeri e trimeri del butadiene. Chimica delle olefine: clorurazione. Idratazione; ossidazione; idroformilazione, ecc.

Processi relativi all'impiego di idrocarburi aromatici (stirolo, a nidride maleica e ftalica, acidi ftalici). Alcoli e glicoli. Aldeidi e chetoni.

Tecnologia e chimica dell'acetilene.

Libri di testo

Dispense presso la Segreteria dell'Istituto.

**ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA II**

Prof. Angelo Gavezzotti

Cinetica chimica elementare

Classificazione delle reazioni. Velocità di reazione. Reazioni omogenee: reazioni elementari e non elementari. Ordine di reazione e molteplicità. Costante di velocità ed equazione della velocità. Integrazione: equazioni del primo e secondo ordine, con e senza inversa, tempo di dimezzamento. Reazioni in serie ed in parallelo. Metodo differenziale. Reattore a volume variabile. Dipendenza della velocità dalla temperatura. Equazione di Arrhenius, teoria dello stato di transizione, teoria delle collisioni. Adattamento di dati sperimentali a curve. Ricerca e conferma di meccanismi. Reazioni ed equilibri. Ipotesi dello stato stazionario.

Esercitazioni di cinetica chimica

Determinazioni di costanti di velocità con metodi spettrofotometrici: (IR, UV-vis, NMR), conduttimetrici, polarimetrici, pHmetrici.

**ESERCITAZIONI DI CHIMICA INDUSTRIALE INORGANICA**

Prof. Giorgio Fiori

Premessa

Struttura della grande industria chimica inorganica.

**PRODUZIONE DELL'AMMONIACA**

Ottenimento del gas di sintesi

Reforming. con vapore. Ossidazione parziale. Altri metodi per la produzione di idrogeno. La reazione di water-shift.

Purificazione del gas di sintesi

Assorbimento della  $CC_2$ . Lavaggio cupro-ammoniacale. Metanazione. Lavaggio criogenico.

Sintesi della ammoniaca

Variabili operative. Il ciclo di sintesi. Il reattore.

**PRODUZIONE DELL'ACIDO NITRICO**

Produzione di  $HNO_3$  diluito. Produzione di  $HNO_3$  concentrato. Produzione combinata di  $HNO_3$  di varia concentrazione.

**PRODUZIONE DI CLORO ED IDROSSIDO DI SODIO**

Generalità sulla elettrolisi di una soluzione di NaCl. Celle a diaframma. Celle ad amalgama. Elettrolisi di acido cloridrico. Prodotti minori dell'industria elettrolitica del cloruro di sodio.

Il corso illustra gli aspetti chimici e chimico-fisici di alcune produzioni qualificanti della Chimica Industriale Inorganica che, unitamente agli elementi di Impiantistica permettono di arrivare alla elaborazione critica di un processo (vedi corso di Chimica Industriale Inorganica).

**PREPARAZIONI DI CHIMICA ORGANICA**

Prof. Dario Landini

1) Le materie prime: dalla Petrochimica e dal Carbone (cenni).

2) Operazioni unitarie: Alchilazioni, agenti alchilanti; condensazioni; nitrurazione; solfonazione; alogenazione; ossidazione; riduzione; amminolisi; (per riduzione e amminolisi).

In tutte le operazioni verrà dato un particolare rilievo ai problemi relativi alla sicurezza e all'ecologia dei vari processi.

3) La Chimica fine e secondaria: principali industrie.

Testi consigliati

P. H. Groggins: Unit Processes in Organic Synthesis; McGraw-Hill, 1958.  
G. Cook: Survey of Modern Industrial Chemistry; John Wiley and Sons Ltd., 1976.

**IMPIANTI INDUSTRIALI CHIMICI CON ELEMENTI DI DISEGNO**

Prof. Vittorio Ragani

1 Parte del Corso. Parte teorica e propedeutica

Introduzione al corso

Gli Impianti Chimici in generale. Impostazione del corso per i Chi



mic: Industriali. Rapporti con corsi affini (Fisica Tecnica, Impianti 2). Organizzazione delle lezioni teoriche ed esercitazioni. Il problema della reperibilità dei dati. Testi consigliati per il corso e per consultazione generale.

#### Termodinamica Applicata

Equazione di Gibbs-Duhem. Criteri per l'equilibrio di sistemi a più fasi e più componenti. Tensione di vapore e calore di evaporazione; equazioni relative. Fugacità. Calcolo della fugacità per un gas puro e in miscela. Equilibrio liquido-Vapore (ELV). Criteri di equilibrio in termini di fugacità. Variazione dei coefficienti di attività e fugacità con la temperatura. Fugacità di un liquido in equilibrio con un vapore. Relazioni di equilibrio. Tipi di diagrammi per l'ELV: sistemi binari e ternari. Metodi sperimentali per lo studio dell'ELV. Consistenza termodinamica locale e generale. Le funzioni di eccesso. Modelli generali per il calcolo dei coefficienti di attività in fase liquida per soluzioni binarie e a più componenti (Wohl, Wilson, NRTL, UNI-FAC). Previsione dell'ELV in condizioni reali per sistemi a più componenti; schemi a blocchi per i programmi automatici di calcolo. Valutazione dei parametri delle equazioni per il calcolo dei coefficienti di attività. Solubilità dei gas nei liquidi. Stabilità di una miscela liquida rispetto allo smiscelamento: curve binodali e spinodali. Termodinamica dell'equilibrio liquido-liquido (ELL). Diagrammi binari e ternari per l'ELL; tie-lines; sulotropia. Correlazioni per la determinazione delle rette coniugate (tie-lines) e del punto piatto.

#### Proprietà di trasporto molecolare nei fluidi.

##### Processi di diffusione.

##### Trasferimento di massa nei fluidi.

Richiami dal corso di Fisica Tecnica.

#### II Parte del Corso. Parte Tecnologica.

##### Assorbimento dei gas.

Introduzione. Bilancio materiale di una colonna di assorbimento (CA). Bilancio entalpico di una CA. Condizioni limite di assorbimento: assorbimento e desorbimento (stripping). Altezza del riempimento in una CA. L'unità di trasferimento di massa. Calcolo dei coefficienti di trasferimento di massa per colonne a riempimento. Colonne a piatti per l'assorbimento: calcolo del numero dei piatti. Efficienza dei piatti. Sezione di una colonna a piatti. Condizioni di ingorgo per torri a riempimento.

##### La Distillazione

Introduzione e definizioni. Distillazione continua ad uno stadio (flash). Distillazione continua a stadi (rettifica). Bilancio materiale e termico di una colonna di rettifica. Calcolo del numero di stadi per una co-

lonna di rettifica per sistemi a due componenti (metodi di Ponchon-Savarit e Mac-Cabe-Thiele; metodi analitici; correlazioni empiriche). Rapporto di riflusso: minimo, massimo, ottimo. Calcolo del calore da fornire in caldaia e da sottrarre nel condensatore in una colonna di rettifica. Condensazione parziale e totale. Distillazione di sistemi a più componenti: calcolo del numero di stadi per una colonna di rettifica (metodi dei componenti chiave; di Lewis-Matheson; della matrice tridiagonale). Efficienza dei piatti. Colonne di rettifica a riempimento. Distillazione estrattiva e azeotropica. Distillazione discontinua. Rettifica discontinua. Distillazione molecolare.

##### Estrazione liquido-liquido.

Introduzione. Predizione dell'equilibrio liquido-liquido e scelta del solvente. Operazioni estrattive. Cinetica del processo di trasferimento di massa tra le fasi liquide. Estrazione a stadi, metodi di calcolo: a) estrazione con solvente immiscibile (a singolo o a più stadi, in equi e in controcorrente); b) estrazione con solvente parzialmente miscibile (a singolo o a più stadi, in equi e controcorrente, a singola o doppia alimentazione). Efficienza degli stadi di estrazione. Estrazione a contatto continuo. Potenza degli agitatori.

Totale ore di lezione ed ore di esercitazioni: 60.

#### **CHIMICA METALLURGICA**

**Prof. Paolo Longhi**

##### PARTE I

##### Termodinamica dei processi metallurgici

Energie libere di formazione e diagrammi di Ellingham.

Equilibrio di Boudouard e riduzione carbotermica degli ossidi.

Aspetti termodinamici dei processi da minerali solforati.

Composti diversi dagli ossidi e solfuri.

##### Preparazione dei minerali

Frantumazione e macinazione. Classificazione per grandezza e con metodi idrogravimetrici. Concentrazione magnetica.

Flottazione.

Arrostimento desolforante.

Arrostimento solfatante, arrostitimento clorurante, calcinazione.

Descrizione della struttura, modalità operative e campi di impiego dei forni a soole, a iniezione, a letto fluido, Dwight-Lloyd, rotativo.

Pelletizzazione e bricchettatura.

### Processi pirometallurgici

Apparecchiature usate. Descrizione del forno soffiato, del forno a riverbero, del forno ad arco.

Processi carbotermici.

Metallurgia delle metalline.

Processi metallotermici.

### Principi della raffinazione termica

Ossidazione e scorificazione.

Liquazione.

Distillazione.

Ultraraffinazione per fusione a zone.

Scorie. Refrattari.

### Idrometallurgia

Liscivazione, con descrizione delle apparecchiature.

Decantazione e filtrazione, con descrizione dei diversi tipi di apparecchiature, modalità e campi di impiego.

Estrazione con solvente e scambio ionico (esempi di applicazione in metallurgia estrattiva).

### Processi elettrochimici

Richiamo di alcuni concetti (tensione reversibile, tensione di cella, processi concorrenti, sovratensione, polarizzazione di concentrazione, cadute ohmiche, rendimenti faradico, di tensione, energetico, ecc.).

Processi estrattivi per elettrolisi acquosa.

Processi estrattivi per elettrolisi ignea.

Raffinazione elettrolitica.

Cementazione.

Criteria di scelta del tipo di processo estrattivo.

### PARTE II

Ghisa.

Processi di riduzione diretta (spugna di ferro).

Acciai.

Rame: pirometallurgia, raffinazione termica, raffinazione elettrolitica, idrometallurgia.

Zinco: riduzione carbotermica (storta verticale, processo termoelettrolitico), estrazione elettrolitica.

Alluminio: produzione, raffinazione.

Titanio.

### Testi consigliati

T. Rosenquist, Principles of extractive metallurgy, McGraw-Hill, 1974.

G. Violi, Processi siderurgici, Etas Kompass, 1972.

### ELETTROCHIMICA

Prof. Giuseppe Bianchi

### Programma

#### PARTE I

##### Generalità e definizioni

Pile e generatori. Elettrolizzatori. Rendimenti di corrente. Fattori che determinano i rendimenti di corrente. Voltometri e coulombometri. Polarizzazione chimica. Polarizzazione di concentrazione.

#### PARTE II

##### Elettroliti

Varie classi di elettroliti. Mobilità ioniche, conducibilità elettrica, numero di trasporto ionico. Trasporto di materia nelle soluzioni elettrolitiche in seguito al passaggio di corrente. Elettroliti solidi. Sali fusi. Soluzioni elettrolitiche. Soluti ionofori e soluti ionogeni. Teoria di Arrhenius. Meccanismi di trasporto degli ioni nelle soluzioni elettrolitiche. Meccanismi a salto. Moto viscoso. Conducibilità specifica e conducibilità equivalente. Metodi e risultati sperimentali. Mobilità ioniche. Numeri di trasporto. Conducibilità specifica. Variazioni alla conducibilità con la concentrazione. Variazione della conducibilità con la temperatura e la pressione. Interazioni soluto-solvente. Interazioni con scambio di protoni. Interazioni elettrostatiche ione-dipolo. Energie di idratazione degli ioni. Numero di idratazione. Interazioni ione-ione. Interazioni elettrostatiche. Proprietà di trasporto in presenza di interazioni elettrostatiche. Potenziale chimico degli ioni in soluzione. Stato standard per il solvente. Stato standard per il soluto. Coefficienti di attività ionica media. Dipendenza dei coefficienti d'attività ionica media dalla concentrazione. Determinazione non elettrochimica dei coefficienti d'attività ionica media.

#### PARTE III

##### Energica elettrochimica

Equilibri elettrochimici. Convenzioni di segno. Misure di forze elettromotrici non dipendenti dalla concentrazione dell'elettrolita. Energie libere di formazione. Energie libere di reazione. Energie libere di trasporto. Misure di F. E. M. dipendenti dalla composizione della soluzione. Determinazione di F. E. M. standard ( $E^0$ ) di pile e di coefficienti d'attività ionica media ( $\gamma_{\pm}$ ) di elettroliti. Potenziali di diffusione (potenziali in terliquiso) e loro segnatura. Minimizzazione del potenziale interliquiso; pile con "ponte salino". Pile con trasporto. Metodo di F. E. M. per la determinazione dei numeri di trasporto ionico.

#### PARTE IV

##### Semielementi galvanici

Classificazione dei semielementi galvanici. F. E. M. dei semielementi

menti galvanici in condizioni standard. Serie elettrochimica e convenzioni di segno. Coefficienti di temperatura. Convenzioni termodinamiche elettrochimiche per i semielementi galvanici. Entropia degli ioni: scala termodinamica, scala elettrochimica, scala assoluta. Alcune considerazioni sulla serie elettrochimica dei potenziali standard ( $E^\circ$ ). Potenziale di semielementi galvanici: dipendenza dalla concentrazione. Misura del potenziale di un semielemento galvanico. Determinazione dei coefficienti di temperatura "assoluti" dei potenziali standard. Determinazione di potenziali standard di semielementi galvanici implicanti incompatibilità di varia natura. Membrane e fenomeni elettrochimici di membrana. Rappresentazione grafica dell'equilibrio elettrochimico dei semielementi galvanici. Diagrammi potenziale-pH (Diagrammi di Pourbaix).

## PARTE V

### Doppio strato elettrico

Equilibri eterogeni in presenza di specie cariche mobili. Struttura dell'interfase, e doppio strato elettrico. Stato standard degli elettroni, e lavoro di trasporto degli elettroni in un metallo. Potenziale elettrochimico e lavoro di estrazione elettronica. Equilibrio metallo-metallo. Potenziale di contatto. Equilibrio soluzione-soluzione. Potenziale elettrochimico degli ioni. Equilibrio metallo soluzione. Valutazione dei potenziali assoluti. Equilibrio in una catena galvanica regolarmente aperta. Termodinamica dell'interfase. Elettrodi polarizzabili e non polarizzabili. L'equazione elettrocapillare. Metodi sperimentali per lo studio dell'interfase. Misura della tensione interfacciale. Misura della capacità differenziali. Struttura del doppio strato. Modello del doppio strato all'interfase elettrodo soluzione elettrolitica. Moto relativo delle due fasi. Fenomeni elettrocinetici.

## PARTE VI

### Cinetica elettrochimica

Dissipazione all'interfase. Sovratensione di trasporto materiale. Sovratensione di trasporto di carica. Sovratensione di barriera. Sovratensione di reazione. Misura della sovratensione e bilancio di tensione di un sistema elettrochimico. Controllo cinetico misto. Processi catodici, sovratensione d'idrogeno. Processi anodici. Reazioni successive e concorrenti. Elementi galvanici in corto circuito, e potenziali misti: diagrammi di Evans. Passività e traspassività.

### Testo

G. Bianchi, T. Mussini, Elettrochimica, Tamburini-Masson, Milano, 1976

## MISURE ELETTRICHE

Prof. Sandra Rondinini

### Generalità

Classificazione strumenti di misura. Errori di misura. Richiami di elettrologia.

Amperometri a più portate.

Voltmetri a più portate.

Ohmmetri a più portate.

Il tester.

Raddrizzatori di corrente.

Circuiti moltiplicatori di tensione.

Misure di resistenza con dispositivi a ponte

Ponti di Wheatstone e di Thompson. Ponti di Schering e di Kohlrausch.

Misure di resistenza con altri metodi.

Il volmetro elettronico; il pHmetro.

Il potenziometro.

Misure di temperatura con termometri a resistenza

Generalità. Ohmmetro a bobine incrociate. Centralini di misura con l'ohmmetro a bobine incrociate: standardizzazione delle linee a 2 e a 3 fili. Misure con dispositivi a ponte di Wheatstone: standardizzazione delle linee a 2 e a 3 fili.

Misure di temperatura con termocoppie

Generalità. Cavi di compensazione e standardizzazione delle linee. Installazione e controllo delle polarità dei cavi di compensazione. Circuiti per la compensazione automatica delle variazioni di temperatura ambiente. Strumenti indicatori elettromagnetici e resistenza di linea. Lettura con strumenti potenziometrici: tarature.

Misure di temperatura con pirometri ottici

Generalità. Pirometri a confronto di luminosità. Pirometri e radiazione totale.

Misure di temperatura con termometri a bimetallo.

Misure di pressione.

Manometri non elettrici. Manometri elettrici e traduttori di pressione.

### Misure di vuoto

Vuotometri non elettrici. Vuotometri elettrici.

### Oscillografia

Oscillografo magnetoelettrico. Oscillografo a raggi catodici: generalità. Formazione dell'immagine: aberrazioni. Figure di Lissajous. Misure di angolo di fase. Misure di frequenza. Altre applicazioni dell'oscillografo a raggi catodici.

### Strumenti registratori

Generalità. Strumenti a registrazione diretta a più tracce: proiezioni e dimostrazioni pratiche. Strumenti a registrazione indiretta a più tracce: proiezioni e dimostrazioni pratiche.

Regolazioni di temperatura e di pressione.

### Misure di portata.

### Misure di livello.

N. B. - Del Corso di Misure Elettriche non esistono dispense. Può essere utilmente consultato il volume M. Douglas CONSIDINE - Process Instrumentation and Controls Handbcok (reperibile presso la Biblioteca Chimica di Via Saldini, 50) per parte degli argomenti contemplati nel presente programma. Ogni settimana vengono forniti agli studenti appunti, depliant, disegni di circuit, ecc., a copertura degli argomenti trattati.

## V ANNO

### **CHIMICA INDUSTRIALE INORGANICA**

**Prof. Giuseppe Faita**

#### PARTE I

##### Analisi del costo di un prodotto chimico

Voci costituenti il costo di un prodotto.

Costi fissi e costi variabili.

Ammortamento e manutenzione.

Economia di scala.

Problemi connessi ai maxi-plants.

#### PARTE II

##### Sintesi di NH<sub>3</sub>. Esempio di impianto tipicamente ad una linea

Produzione di H<sub>2</sub> via reforming a vapore e via ossidazione parziale.

Conversione di CO.

Assorbimento di CO<sub>2</sub>.

Purificazione di H<sub>2</sub> da tracce di CO e CO<sub>2</sub>.

Compressione con macchine alternative e rotanti.

Sintesi, spurgo e stoccaggio.

#### PARTE III

##### Sintesi di HNO<sub>2</sub>. Esempio di impianti ibrido, parzialmente a più linee.

Processo.

Valutazione economica dei 3 tipi di impianto attualmente disponibili.

#### PARTE IV

##### Produzione elettrolitica di Cl<sub>2</sub>. Esempio di impianto a più linee.

Processo.

Discussione dell'ottimizzazione economica dell'impianto.

#### Riferimenti

J. Chem. Educ., 46 (II), 725, 1969.

Economic Comparison of Overseas Manufacture and Importation of Anhydrous Ammonia, TVA, Marzo, 1969.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology.

Principles of HNO<sub>3</sub> process technology, European Chemical News, 30 Gennaio, 1970.

R. Noyes, Ammonia & Synthesis gas, Noyes Data Corporation, 1967.

R. Powell, Chlorine and Caustic Soda Manufacture, Noyes Data Corporation, 1969.

### **ELEMENTI DI DIRITTO DI ECONOMIA E LEGISLAZIONE SOCIALE**

**Prof. Alberto Maggior**

- 1) Nozioni giuridiche basilari (fonti del diritto e formazione della legge, persone giuridiche, i codici, la magistratura).
- 2) Contratti e titoli di credito.
- 3) Brevetti e marchi.
- 4) Concetti generali di economia politica (i beni economici, utilità, valore, prezzi, costi, produzione, distribuzione o circolazione, consumo, risparmio, moneta, mercato, borsa, banca).
- 5) Economia aziendale e macroeconomia.
- 6) Le Società Commerciali in Italia e i progetti della CEE di legislazione dell'impresa.
- 7) Il bilancio aziendale.
- 8) Costi fissi e costi variabili.
- 9) Elementi di contabilità industriale (costi standard e budget).
- 10) La gestione operativa in un'industria chimica "Marketing oriented".
- 11) La pianificazione aziendale.
- 12) Elementi di organizzazione aziendale.

- 13) L'azienda come sistema socioeconomico.
- 14) Grandi aziende e piccole imprese nel Paese.
- 15) Le compagnie multinazionali.
- 16) La Comunità Economica Europea (interventi nel settore chimico).
- 17) Struttura dell'Industria Chimica in Italia e nel mondo.
- 18) Un caso di programmazione nazionale in Italia: Il Piano Chimico.
- 19) La ricerca industriale e l'innovazione.
- 20) Regolamentazione degli inquinamenti.
- 21) La salute e la sicurezza sul lavoro.
- 22) Elementi di legislazione sociale.
- 23) Elementi di diritto del lavoro (in particolare la contrattazione collettiva e lo Statuto dei Lavoratori); le cause di lavoro.
- 24) La "partecipazione" dei lavoratori nell'impresa.

#### Bibliografia

Hoeppli, Codice Civile, Ed. Minor.

Mario Zaccagnini, Elementi di diritto e di economia politica, Ed. La Tribuna.

Aries, Zignoli, I costi nell'industria Chimica, Ed. Hoepli.

Vian, Dini, La previsione economica nell'Industria Chimica, Ed. Edipem.

Enciclopedia della Chimica, Isedi Editore.

G. P. Casadio, Nozioni di Legislazione Sociale, Ed. Calderini.

#### **IMPIANTI INDUSTRIALI CHIMICI II**

**Prof. Paolo Beltrame**

#### Cinetica applicata

Richiami di cinetica chimica. Reazioni opposte, parallele e consecutive. Stato stazionario. Stato lento di un processo complesso. Reazioni a catena.

Catalisi acido-basica. Catalisi enzimatica. Adsorbimento fisico. Isooterma BET. Misura delle aree superficiali. Adsorbimento chimico. Isooterme di Langmuir, Temkin, Freundlich. Catalizzatori metallici supportati: area superficiale del metallo, dimensioni delle particelle. Solidi porosi: distribuzione del volume dei pori. Cinetica di reazioni a catalisi eterogenea. Diffusione esterna e interna. Efficacia dei catalizzatori: particelle isoterme e non-isoterme. Reazioni tra gas e solidi non catalitici: modelli cinetici.

#### Reattori chimici e processi

Reattori discontinui. Reattori continui tubolari ideali (isotermi, con scambio termico, adiabatici; reazioni in fase omogenea e a catalisi eterogenea; reazioni semplici e multiple). Reattori continui e completo mescolamento (singoli e in serie; questione termiche). Reattore continuo tubolare laminare. Reattore continuo tubolare con riciclo. Distribuzione dei tempi di residenza nei reattori continui. Modelli di reattori a mescolamento

parziale. Ottimazione: resa e selettività, volume minimo del reattore, con fronte tra reattori tubolari e a mescolamento. Scelta ottimale del reattore e del modo di operare, anche in relazione ai problemi della sicurezza.

Esempi di calcolo (alchilazione del benzene; scissione dell'idroperossido di cumene; sintesi del metanolo).

#### Testi consigliati

S. Carrà, L. Forni, Aspetti cinetici della teoria del reattore chimico, Tamburini, Milano, 1974.

O. Levenspiel, Ingegneria delle reazioni chimiche, Ambrosiana, Milano, 1978.

J. J. Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, New York, 1976.

H. F. Rase, Chemical Reactor Design for Process Plants, Wiley, New York, 1977.

#### **CHIMICA DELLE MATERIE PLASTICHE (Chimica Macromolecolare)**

**Prof. Mario Farina**

#### 1) Introduzione

Nozioni fondamentali. Criteri statistici in chimica macromolecolare. Polimeri lineari, ramificati, reticolati. Omopolimeri e copolimeri. Peso molecolare e grado di polimerizzazione. Diversi tipi di medie nella determinazione dei pesi molecolari. Indice di polidispersità. Nozioni preliminari sulla sintesi di macromolecole. Policondensazione. Poliadizione di monomeri vinilici e dienici. Polimerizzazioni con apertura di anello e con isomerizzazione.

#### 2) Struttura dei polimeri

Richiami di stereochimica. Analisi configurazionale di composti a catena con due o più atomi asimmetrici. Analisi conformazionale di molecole lineari e ramificate con più di cinque atomi di carbonio. Trattazione quantitativa dell'analisi conformazionale (metodo di Westheimer).

Stereochimica macromolecolare. Problemi conformazionali: disposizione a zigzag, ad elica e a gomito. Problemi configurazionali: polimeri isotattici, sindiotattici, atattici e a stereoblocchi, cis e trans tattici. Cristallinità di polimeri. Uso di metodi spettroscopici nello studio delle strutture macromolecolari. Microtatticità.

#### 3) Proprietà in soluzione e misura del peso molecolare

Aspetti fenomenologici della dissoluzione dei polimeri. Parametri di solubilità. Cenni sulla termodinamica delle soluzioni macromolecolari. Teoria di Flory-Huggins, temperatura  $\theta$ . Osmometria e altri metodi colligativi per la misura del peso molecolare medio numerale.

Determinazione del peso molecolare medio ponderale mediante diffusione della luce: caso della particella puntiforme e della particella estesa, diagramma di Zimm. Cenni sull'ultracentrifugazione.

Viscosimetria: aspetti sperimentali e teorici. Teoria di Flory-Fox. Dimensioni non perturbate: relazione fra proprietà idrodinamiche e conformazionali delle macromolecole. Calcolo del rapporto caratteristico. Frazionamento dei polimeri. Tecniche GPC e HPLC.

#### 4) Proprietà in massa dei polimeri.

Morfologia di polimeri cristallini, orientamento dei cristalliti sotto stiro. Temperatura di fusione ( $T_f$ ), storia termica dei polimeri. Stato vetroso, temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). Dipendenza di  $T_f$  e  $T_g$  dalla struttura dei polimeri, modifica di dette temperature.

Proprietà meccaniche dei polimeri. Curve sforzo-allungamento di polimeri amorfi (sopra e sotto  $T_g$ ) e di polimeri cristallini. Cenni sul comportamento elastico delle gomme. Viscoelasticità: rilassamento e scorrimento. Modifica delle proprietà meccaniche: uso di cariche, materiali composti.

#### 5) Sintesi e reazioni di macromolecole

Policondensazione: principali tipi di monomeri e di reazioni. Cinetica di policondensazione. Distribuzione e regolazione dei pesi molecolari. Policondensati lineari e reticolari e loro importanza industriale. Punto di gel.

Considerazioni termodinamiche sulle poliaddizioni.

Polimerizzazioni radicaliche: studio cinetico, regolazione del peso molecolare. Aspetti tecnici della polimerizzazione radicalica, processi in massa, in sospensione, in soluzione e in emulsione. Polimeri di importanza industriale.

Polimerizzazioni anioniche e cationiche. Polimeri viventi, copolimeri a blocchi. Polimerizzazioni ioniche stereospecifiche.

Polimerizzazione Ziegler-Natta. Meccanismo e stereospecificità, catalizzatori eterogenei ed omogenei. Prodotti di interesse industriale: polietilene ad alta densità, polipropilene, copolimeri, terpolimeri, polibutadiene, poliisoprene e polipentenamero.

Copolimerizzazione, rapporti di reattività, diagrammi  $F_1-f_1$ . Distribuzione delle sequenze di unità monomeriche. Previsione dei rapporti di reattività. Schema Q-e.

Reazioni dei polimeri. Degradazione. Stabilizzazione.

#### 6) Tecnologia dei materiali polimerici

Impiego dei materiali polimerici e tecnologia della loro lavorazione. Fibre. Gomme. Vulcanizzazione. Importanza industriale dei materiali polimerici. Problemi di approvvigionamento e di produzione delle materie prime, degli intermedi e degli additivi.

#### 7) Biopolimeri

Aspetti macromolecolari delle sostanze naturali. Prodotti idrocarburi (gomma naturale). Polisaccaridi (amido e cellulosa). Proteine. Acidi nucleici, struttura primaria, secondaria e terziaria.

#### Libro

J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of modern material*, Intertext books, Aylesbury, U. K.

### **CORROSIONE E PROTEZIONE DEI METALLI**

**Prof. Francesco Mazza**

#### PARTE I

##### Generalità

Definizioni. Velocità di corrosione. Andamento della corrosione nel tempo. Significato tecnico ed economico della corrosione.

#### PARTE II

##### Corrosione in ambiente acquoso

Generalità. Natura elettrochimica dei fenomeni di corrosione. Forme di corrosione. Termodinamica dei processi di corrosione. Processi anodici e catodici. Diagrammi potenziale-pH. Cinetica dei processi di corrosione. Riduzione catodica dell'ossigeno. Evoluzione d'idrogeno. Processi catodici di depolarizzazione. Passività Dissoluzione delle leghe. Teoria dei potenziali misti. Teoria degli elementi galvanici in corto circuito. Misura sperimentale del potenziale anodico, catodico e di corrosione. Misura della velocità di corrosione con metodi elettrochimici. Resistenza di polarizzazione. Processi controllanti. Protezione catodica ed anodica. Dipendenza dei fenomeni di corrosione dal tempo. Polarizzazione chimica, di concentrazione. Intervento di strati filmanti. Fattori termodinamici e cinetici di localizzazione della corrosione umida. Fattori che influenzano la velocità di corrosione umida, temperatura, pressione, turbolenza, fattori geometrici.

#### PARTE III

##### Morfologia della corrosione umida e metodi di protezione

Corrosione per contatto, per vasatura, interstiziale, per fatica, sotto sforzo, filiforme, per sfregamento, intergranulare. Danneggiamento da idrogeno. Corrosione delle strutture interrato. Corrosione biologica. Corrosione per correnti disperse. Metodi di protezione che interessano l'ambiente, inibitori anodici, catodici, di adsorbimento, da imballaggio, in fase vapore, metodi di protezione con strati ricoprenti, protezione passiva, protezione mista. Strati di conversione, ossidazione anodica, fosfatizzazione. Strati depositati a caldo. Strati depositati per via galvanica. Imperfezioni nei ricoprimenti metallici.

#### PARTE IV

##### Corrosione secca

Generalità. Aspetti termodinamici e cinetici. Teoria di Wagner. Conduttori ionici ed elettronici. Semiconduttori. Fattori di velocità. Corrosione secca delle leghe. Ossidazione interna.

## PARTE V

### Metodi di studio della corrosione

Generalità. Indagini sui casi pratici di corrosione. Prove di corrosione. Determinazione ed espressione dei risultati delle prove di corrosione. Prove fondamentali di laboratorio. Prove di controllo e di collaudo. Prove di servizio. Criteri di scelta dei materiali metallici. Riviste specializzate e fondamenti bibliografici. Corrosion Abstracts.

### Libro di testo

G. Bianchi, F. Mazza, Corrosione e protezione dei metalli, Ed. Masson Italiana, Milano, 1978.

## ESTRATTO DEL REGOLAMENTO PER LO SVOLGIMENTO DELLE TESI DI LAUREA IN CHIMICA E IN CHIMICA INDUSTRIALE

Per essere ammessi allo svolgimento delle tesi di laurea in Chimica e in Chimica Industriale, gli studenti devono presentare comanda alla Segreteria degli Istituti Chimici (sede attuale Via Venezian, 21 presso l'Istituto di Chimica Generale) entro i termini di volta in volta indicati.

Possono fare domanda di ammissione gli studenti dei corsi di laurea in Chimica e in Chimica Industriale che abbiano superato rispettivamente 25 e 28 esami del proprio piano di studi, e abbiano frequentato tutti i corsi con esercitazioni pratiche.

Le tesi di laurea si distinguono in: a) tesi sperimentali interne; b) tesi sperimentali esterne; c) tesi compilative.

La tesi di laurea sperimentale consiste in una dissertazione scritta sulle ricerche originali compiute dallo studente nel laboratorio precisato nella domanda e sotto la guida del relatore o del correlatore ivi indicato.

Sono considerate tesi sperimentali interne quelle tesi che si svolgono presso gli Istituti e i Laboratori della Facoltà di Scienze dell'Università di Milano che fanno capo al gruppo chimico di detta Facoltà (d'ora innanzi chiamati Istituti Chimici).

Sono considerate tesi sperimentali esterne quelle tesi che si svolgono presso altri Istituti della Facoltà di Scienze o presso Istituti di carattere chimico di altre Facoltà dell'Università di Milano, o di altre Università o Istituti Superiori e presso i laboratori di ricerca a carattere chimico di Enti pubblici di ricerca.

La tesi di laurea compilativa consiste in una dissertazione scritta di carattere critico sulle ricerche bibliografiche compiute dallo studente su argomento chimico precisato nella domanda e sotto la guida del relatore ivi indicato.

Il tempo richiesto per lo svolgimento della tesi di laurea è un anno solare.

Gli argomenti di ricerca sui quali è possibile svolgere una tesi di laurea intera sono a disposizione degli studenti presso la Biblioteca degli Istituti Chimici. Si raccomanda che la scelta dell'argomento di tesi sia coerente con il curriculum di studio.

Il regolamento dettagliato per lo svolgimento delle tesi di laurea è a disposizione presso la Segreteria e la Biblioteca degli Istituti Chimici.

## INDICE

### Corso di Laurea in Chimica

PIANO DI STUDIO . . . . .	pag. 3
Norme per la compilazione del piano di studio secondo lo statuto . . . . .	" 3
Norme per la compilazione del piano di studio liberalizzato . . . . .	" 7
Norme per la compilazione del piano di studio orientato . . . . .	" 9
PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI . . . . .	" 15
I ANNO	
Chimica generale ed Inorganica I . . . . .	" 15
Esercitazioni di preparazioni chimiche . . . . .	" 17
Istituzioni di matematiche I . . . . .	" 18
Esercitazioni di matematiche I . . . . .	" 19
Fisica sperimentale I . . . . .	" 20
Mineralogia con esercitazioni pratiche . . . . .	" 22
I o II ANNO	
Chimica organica I . . . . .	" 23
Esercitazioni di disegno di elementi di macchine . . . . .	" 26
II ANNO	
Chimica generale ed Inorganica II . . . . .	" 26
Esercitazioni di analisi chimica qualitativa . . . . .	" 28
Istituzioni di matematiche II . . . . .	" 28
Esercitazioni di matematiche II . . . . .	" 29
Fisica sperimentale II . . . . .	" 30
Esercitazioni di fisica sperimentale . . . . .	" 34
II o III ANNO	
Chimica organica II . . . . .	" 35
III ANNO	
Chimica analitica - Esercitazioni di analisi chimica quantitativa . . . . .	" 37
Chimica Analitica . . . . .	" 38
Esercitazioni di analisi chimica quantitativa . . . . .	" 39
Chimica fisica I . . . . .	" 41
Chimica organica applicata . . . . .	" 43
Chimica dei composti eterociclici . . . . .	" 46
Complementi di matematica . . . . .	" 46
Esercitazioni di chimica fisica I . . . . .	" 46
Esercitazioni di chimica organica e di analisi organica . . . . .	" 48
Metallografia . . . . .	" 49
Strutturistica chimica . . . . .	" 49



III o IV ANNO

Chimica inorganica superiore . . . . . pag. 50

IV ANNO

Chimica fisica II . . . . .	"	52
Chimica fisica organica . . . . .	"	52
Chimica metallurgica . . . . .	"	53
Chimica organica superiore . . . . .	"	55
Chimica quantistica . . . . .	"	56
Elettrochimica . . . . .	"	56
Elettrochimica organica . . . . .	"	58
Esercitazioni di analisi chimica applicata . . . . .	"	60
Esercitazioni di chimica fisica II . . . . .	"	61
Scienza dei metalli . . . . .	"	62
Esercitazioni di preparazioni chimiche - IV anno . . . . .	"	63
Cinetica chimica . . . . .	"	64
Esercitazioni di tecnica e sintesi speciali organiche . . . . .	"	66

V ANNO

Chimica fisica dello stato solido . . . . .	"	68
Cristallochimica inorganica . . . . .	"	69
Chimica applicata ai materiali di costruzione . . . . .	"	70
Chimica delle fermentazioni . . . . .	"	71
Complementi di chimica . . . . .	"	72
Chimica macromolecolare . . . . .	"	72
Chimica delle sostanze organiche naturali . . . . .	"	74
Chimica teorica . . . . .	"	75
Corrosione e protezione dei metalli . . . . .	"	76
Spettroscopia molecolare . . . . .	"	77
Chimica composti elemento organici . . . . .	"	78
Spettroscopia . . . . .	"	79

Corso di Laurea in Chimica Industriale

PIANO DI STUDIO . . . . . pag

Norme per la compilazione del piano di studio secondo lo statuto " "  
 Norme per la compilazione del piano di studio liberalizzato " "  
 Norme per la compilazione del piano di studio orientato " "

PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI . . . . . "

I ANNO

Chimica generale ed Inorganica I . . . . .	"
Esercitazioni di preparazioni chimiche (A) . . . . .	"
Esercitazioni di preparazioni chimiche (B) . . . . .	"
Istituzioni di matematiche I . . . . .	"
Esercitazioni di matematiche . . . . .	"
Fisica sperimentale I . . . . .	"
Mineralogia con esercitazioni pratiche . . . . .	"

II ANNO

Chimica generale ed Inorganica II . . . . .	"
Esercitazioni di analisi chimica qualitativa (A) . . . . .	"
Esercitazioni di analisi chimica qualitativa (B) . . . . .	"
Chimica organica I . . . . .	"
Istituzioni di matematiche II . . . . .	"
Esercitazioni di matematiche II . . . . .	"
Esercitazioni di disegno di elementi di macchine . . . . .	"
Fisica sperimentale II . . . . .	"
Esercitazioni di fisica sperimentale . . . . .	"

III ANNO

Chimica organica II . . . . .	"	1
Chimica analitica . . . . .	"	1
Chimica fisica I . . . . .	"	1
Esercitazioni di analisi chimica quantitativa (A) . . . . .	"	1
Esercitazioni di analisi chimica quantitativa (B) . . . . .	"	1
Esercitazioni di chimica-fisica I . . . . .	"	13
Esercitazioni di chimica industriale (organica) . . . . .	"	13
Fisica tecnica . . . . .	"	13
Chimica organica industriale . . . . .	"	13
Metallografia . . . . .	"	14

#### IV ANNO

Chimica fisica II . . . . .	pag.141
Chimica industriale (organica) . . . . .	" 141
Esercitazioni di chimica fisica II . . . . .	" 142
Esercitazioni di chimica industriale (inorganica) . . . . .	" 142
Preparazioni di chimica organica . . . . .	" 143
Impianti industriali chimici con elementi di disegno . . . . .	" 143
Chimica metallurgica . . . . .	" 145
Elettrochimica . . . . .	" 147
Misure elettriche . . . . .	" 149

#### V ANNO

Chimica industriale (inorganica) . . . . .	" 150
Elementi di diritto di economia e legislazione sociale . . . . .	" 151
Impianti industriali chimici II . . . . .	" 152
Chimica delle materie plastiche (Chimica macromolecolare) . . . . .	" 153
Corrosione e protezione dei metalli . . . . .	" 155
Estratto del regolamento per lo svolgimento delle tesi di laurea in Chimica e in Chimica Industriale . . . . .	" 157