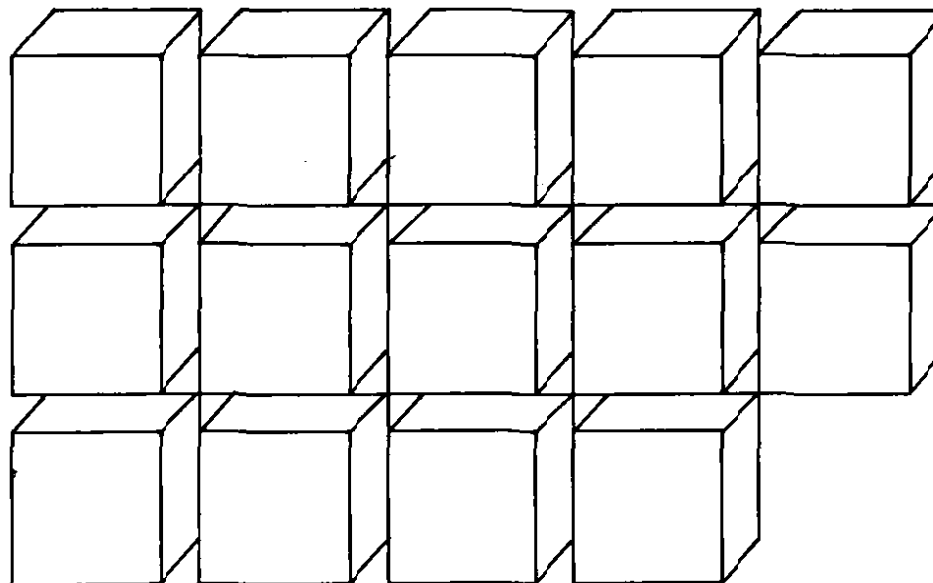
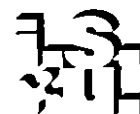


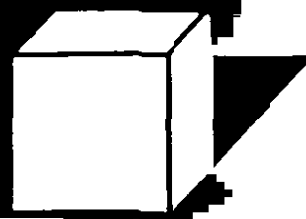


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



PIANI DEGLI STUDI
E PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI
DEI CORSI DI LAUREA IN

CHIMICA



anno accademico 1986-87 - 87/88

PROGRAMMI DEGLI INSEGNAMENTI
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

1. CHIMICA GENERALE ED INORGANICA I

PROF. SERGIO CENINI

Atomi e loro struttura

Individui chimici e miscele. Particelle elementari presenti nell'atomo. Isotopi, 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 ψ 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. Entropia e secondo principio della termodinamica. Terzo principio della termodinamica. Energia libera. Energia libera e costante di equilibrio. Dipendenza della costante di equilibrio della temperatura. Dipendenza dalla temperatura di H , ΔS e ΔG .

Diagrammi di stato. Stato liquido e soluzioni

Regola delle fasi e proprietà fisiche dei liquidi. Tensione di vapore delle soluzioni e leggi di Raoult. Punto di ebollizione e punto di congelamento di una soluzione. Soluzioni ideali di due componenti volatili. La distillazione. Soluzio-

ni 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 variabile col pH. Potenziali di ossido-riduzione degli ioni complessi. Inversione della pila. Ioni 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 cianometallati. Complessi π . Composti di coordinazione e catalisi omogenea. Isomeria nei composti di coordinazione.

Radioattività e chimica nucleare

Stabilità nucleare e radioattività. Radiazioni α , β^- , e γ . Riconoscimento 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.

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 lantanoidica. Gruppo I A dei metalli alcalini. Sottogruppo I B del rame: rame, cenni a argento e oro. Gruppo II A del berillo. Sottogruppo II B dello zinco. Il cromo. Il manganese (nelle sue applicazioni analitiche). Il ferro.

Tesii consigliati

L. Malatesta, S. Cenini, principi di *Chimica Generale*, L.G. Guadagni, 1980.
L. Malatesta, *Chimica Inorganica*, L.G. Guadagni, 1979.

2. ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE I

PROF. FRANCESCA PORTA in ALICANTE

PROF. ALESSANDRO CERIOTTI

Cenni sulle unità di misura, cifre significative ed errore.

Pesi atomici relativi e assoluti. Peso molecolare. Mole e peso molare. Percentuale degli elementi in un composto. Formula minima e formula reale. Calcoli molarli e rapporti ponderali.

Cenni sul legame chimico. Reazioni chimiche e calcolo dei coefficienti di reazione; reazioni tra ioni e cenni sulle reazioni acido-base. Numeri di ossidazione di composti organici e inorganici. Reazioni di ossido-riduzione inorganiche e organiche. Calcoli stechiometrici in reazioni chimiche e rendimento di una reazione.

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

Gas: gas ideale. Applicazione delle leggi dei gas ideali. Miscele di gas ideali. Densità e peso molecolare di miscele gassose.

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

Applicazioni delle proprietà colligative delle soluzioni: tensione di vapore, legge di Raoult, ebullioscopia, crioscopia. Pressione osmotica.

Applicazioni di funzioni di stato: calcoli di ΔH . Entalpie di formazione e di combustione.

Applicazione dei principi generali dell'equilibrio chimico: variazione delle funzioni di stato nelle reazioni chimiche e della costante di equilibrio a diverse temperature mediante l'equazione di Van't Hoff. Influenza della pressione e della concentrazione. Sistemi in fase eterogenea. Equilibri combinati.

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: solubilità e prodotto di solubilità.

Elettrochimica: Applicazione dei potenziali di ossido-riduzione, delle leggi di Faraday, della legge di Nerst.

Testi consigliati:

M. Freni, A. Sacco, *Stechiometria* Ed. L.G. Guadagni (Milano).

J.L. Rosenberg, *Teoria ed Applicazioni di Chimica Generale* Collana Schaum, Ed. Etas-Libri (Milano).

3. CHIMICA ORGANICA I

PROF. GIOVANNI RUSSO

PARTE I - STRUTTURA DEI COMPOSTI ORGANICI

Gli atomi più importanti della Chimica Organica e loro corredo elettronico. Orbitali atomici e molecolari. Orbitali ibridi. Strutture di Lewis. Legame covalente e covalente polare. Proprietà del legame chimico. Struttura, forze intermolecolari e proprietà fisiche. Acidi e basi.

ALCANI. Struttura, nomenclatura, rappresentazione. Isomeria. Analisi conformazionale. Cicloalcani: anelli piccoli, medi e grandi, sistemi condensati; isomeria, analisi conformazionale.

GRUPPI FUNZIONALI CONTENENTI LEGAMI SEMPLICI. Alogenoderivati, composti organometallici, alcoli, eteri, tioli, tioeteri, ammine e sali di ammonio: struttura, nomenclatura, proprietà.

STEREOCHIMICA. Vari tipi di isomeria: classificazione classica e secondo Mislow, chiralità, rappresentazione. Enantiomeri e diastereoisomeri. Configurazione e convenzioni relative. Stereoselettività, stereospecificità, prochiralità. Stereochimica degli eteroatomi.

GRUPPI FUNZIONALI CON LEGAMI MULTIPLI C-C. Alcheni, alchini, dieni. Struttura, nomenclatura, proprietà. Stabilità relative negli alcheni e isomeria E/Z. Alleni e loro stereoisomeria. Dieni coniugati e sistemi allilici; risonanza e orbitali molecolari.

BENZENE E AROMATICITÀ. Struttura del benzene. Composti aromatici benzenoidi ed eterociclici. Aromaticità.

GRUPPI FUNZIONALI CON LEGAMI MULTIPLI C-ETEROATOMO. Aldeidi e chetoni. Struttura, nomenclatura e proprietà. Tautomeria cheto-enolica. Acidi carbossilici e loro derivati: alogenuri, anidridi, esteri, ammidi, cheteni: struttura, nomenclatura, proprietà. Nitrili, immine, nitroderivati, altri gruppi funzionali meno frequenti.

INTERMEDI DI REAZIONE. Carbocationi, carbanioni, radicali, carbeni.

PARTE II - REATTIVITÀ DEI COMPOSTI ORGANICI

ASPETTI ENERGETICI E CINETICI DELLE REAZIONI ORGANICHE. Equilibri. Grandezze termodinamiche. Cinetica chimica, energia di attivazione, stato di transizione, catalisi, meccanismi di reazione e loro studio, reazioni a controllo cinetico e a controllo termodinamico.

INFLUENZA DEI GRUPPI SULLA REATTIVITÀ CHIMICA. Effetti induttivi, mesomeri, sterici e stereoelettronici.

REAZIONI E SINTESI DEGLI ALCANI. Clorurazione radicalica, combustione, pirolisi, cracking.

REAZIONI E SINTESI DEGLI ALCHENI E DEGLI ALCHINI. Idrogenazione. Addizioni elettrofile. Addizioni radicaliche. Idroborazione, epossidazione, idrossilazione, ozonolisi, addizione di carbeni. Polimerizzazione. Riduzioni degli alchini. Alleni. Dieni coniugati, sistemi allilici, addizioni 1,2 e 1,4.

REAZIONI DEI COMPOSTI AROMATICI. Sostituzione elettrofila aromatica. Reazioni di Friedel-Crafts. Ossidazione a chinoni. Sostituzione nucleofila aromatica.

REAZIONI E SINTESI DEGLI ALOGENODERIVATI. Nucleofili ed elettrofili, gruppi uscenti. Sostituzione nucleofila S_N1 e S_N2, eliminazioni E1, E2 ed E1c_b: meccanismo, stereochimica, regiochimica, carbeni. Preparazioni e reazioni dei composti organometallici.

REAZIONI E SINTESI DI ALDEIDI E CHETONI. Addizione al carbonile di nucleofili ossigenati, azotati, solforati e al carbonio, somma di ilidi, alogenazione. Reazioni della posizione α , reazioni di ossidazione e riduzione. Carbonilici α,β -insaturi, composti dicarbonilici e idrossicarbonilici.

REAZIONI E SINTESI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DEI LORO DERIVATI. Cloruri, anidridi, esteri, ammidi, nitrili: sintesi e reazioni di addizione-eliminazione con acqua, alcoli, derivati azotati, reagenti organometallici. α -Alogenazione, riduzione, cheteni, eliminazioni pirolitiche di esteri e xantati. Acidi bicarbossilici e loro reazioni. Idrossiacidi, chetoacidi, acidi α,β -insaturi, amminoacidi, lattoni e lattami.

COMPOSTI AZOTATI E PRINCIPALI COMPOSTI ORGANICI DEL FOSFORO E DELLO ZOLFO. Ammine, sali di ammonio, N-ossidi, immine, enammine, isocianati, nitroderivati, ossime, azoderivati, sali di diazonio. Reazioni di alchilazione delle ammine, di trasposizione delle ossime, di eliminazione degli N-ossidi e dei sali di ammonio, di riduzione di ammidi, ossime, nitrili. Tioli, solfuri, solfossidi, solfoni, acidi solforati. Chimica dei composti fosforo-organici.

PARTE III - ARGOMENTI SPECIALI

CARBOIDRATI. Classificazione. Struttura semiacetalica. Stereochimica. Reazioni di allungamento e accorciamento della catena. Glicosidi, effetto anomero, oligosaccaridi. Polisaccaridi principali.

α -AMMINOACIDI E PEPTIDI. Struttura, proprietà, sintesi e reazioni degli amminoacidi. Peptidi: sintesi e determinazione della struttura. Proteine: struttura primaria, secondaria e terziaria.

ESERCITAZIONI. Esercizi sulla struttura, sintesi e reattività dei principali gruppi funzionali.

Testi consigliati:

A. Streitwieser, Jr., C.H. Heathcock, *Introduzione alla Chimica Organica*, Ed. Piccin.

N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.H. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, *Chimica Organica*, Ed. Zanichelli.

R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chimica Organica*, Ed. Ambrosiana.

A.L. Ternay, Jr., *Chimica Organica Contemporanea*, Ed. Ambrosiana.

T.W.G. Solomons, *Chimica Organica*, Ed. Grassi.

4. ISTITUZIONI DI MATEMATICHE I

PROF. LUCIA DE BIASE

Insiemi e corrispondenze. Elementi di teoria degli insiemi. Relazioni tra insiemi: il concetto di applicazione.

Elementi di calcolo combinatorio, campi numerici. Disposizioni semplici. Permutazioni. Combinazioni semplici. Simbolo di sommatoria. Principio di induzione. Potenza naturale del binomio.

Insiemi numerici: i successivi ampliamenti. Sezioni nell'insieme dei numeri naturali. I numeri irrazionali. I numeri reali, loro ordinamento. Rappresentazione geometrica dei numeri reali. Operazioni tra numeri reali. Sezione nell'insieme dei numeri reali: completezza di \mathbb{R} . Estremo inferiore e superiore di un insieme di numeri reali. Intervalli. Intorno di un punto. Insiemi numerabili: successioni. Potenza del continuo.

Funzioni reali di una variabile reale. Il concetto di funzione. Grafico. Simmetrie e periodicità. Funzioni monotone. Funzioni convesse e concave. Funzioni limitate. Massimo e minimo assoluto di una funzione. Operazioni sulle funzioni. Funzioni composte e funzioni inverse.

Funzioni elementari: retta, parabola, iperbole; funzioni potenza, esponenziali e logaritmiche; funzioni trigonometriche e loro inverse; funzioni iperboliche. Diagrammi deducibili da quelli delle funzioni elementari. Cenno alle funzioni reali di più variabili reali.

Teoria dei limiti e funzioni continue. Definizione di limiti. Limiti per difetto e per eccesso. Limiti di successioni. Teoremi di unicità del limite e permanenza del segno. Teoremi di esistenza del limite (*).

Operazioni sui limiti. Continuità di una funzione. Punti di discontinuità. Proprietà delle funzioni continue su un insieme chiuso e limitato. Continuità uniforme. La classe delle funzioni continue. I limiti notevoli: $\lim_{x \rightarrow \infty} (1 + 1/x)^x$ e quelli che ne derivano. Infinitesimi e infiniti: confronto, ordine, parte principale. I simboli "o" (o piccolo) e " \sim " (di equivalenza).

Elementi di calcolo differenziale. La nozione di derivata. Significato geometrico. Derivabilità e continuità (*). Derivate successive. Derivate delle funzioni elementari. Regole di derivazione: derivata di una somma (*), di un prodotto, di un quoziente; derivata delle funzioni composte (*) e delle funzioni inverse (*). Una condizione sufficiente per la derivabilità. Differenziale: definizione e significato geometrico. Differenziali di ordine superiore. Principio di invarianza formale del differenziale primo. Derivate parziali.

Applicazioni del calcolo differenziale. Teoremi di Rolle (*), Lagrange (*), Cauchy. Conseguenze del teorema di Lagrange. Forme indeterminate: regola di de L'Hospital. La formula di Taylor e di MacLaurin; resto di Lagrange e di Peano. Polinomi che approssimano alcune funzioni elementari; maggiorazione dell'errore. Massimi e minimi relativi delle funzioni derivabili: criterio sufficiente (*). Funzioni crescenti o decrescenti in un intervallo: criterio sufficiente (*). Funzioni convesse e concave. Punti di flesso. Asintoti (*). Studio di fun-

zioni. Ricerca delle soluzioni di un'equazione e di una disequazione: procedimento grafico.

Integrale e sue applicazioni. Integrale definito. Significato geometrico. Teorema di Riemann (*). Condizioni sufficienti di integrabilità. Proprietà dell'integrale definito. Il teorema del valor medio del calcolo integrale (*). La funzione integrale. Il teorema fondamentale del calcolo integrale (*). L'integrale indefinito. Integrali immediati. Metodi di integrazione: per parti (*), per sostituzione. Cambiamento di variabile nell'integrale definito. Integrale di funzioni razionali fratte. Integrali impropri: funzione integranda illimitata in (a, b) ; intervallo di integrazione illimitato. Criteri sufficienti per l'esistenza dell'integrale improprio nei due casi. Calcolo delle aree piane.

N.B. Lo studente è tenuto a conoscere l'enunciato di tutti i teoremi del programma, esempi, controesempi ed eventuali applicazioni; deve inoltre conoscere le dimostrazioni dei teoremi seguiti da (*).

Testi ed esercizi consigliati:

G. Avondo Bodino, A. Guerraggio: *Lezioni di Matematica generale*, Ed. Giappichelli, Torino.

A. Squellati-Marinoni: *Esercizi svolti di Matematica generale*, Ed. UNICOPLI, Milano.

L. De Biase, R. Fumagalli, C. Zarco: *Esercizi e complementi di Analisi Matematica*, Ed. Giappichelli, Torino.

Programma svolto nell'a.a. 1985/86.

5. ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE I

PROF. MASSIMO GALLUZZI

1. I numeri complessi

Rappresentazione in forma algebrica e in forma trigonometrica dei numeri complessi. Esistenza e rappresentazione delle n radici ennesime di un numero complesso.

2. Algebra Vettoriale

Vettori nella meccanica e nella fisica, vettori geometrici. Retta, piano e spazio della geometria cartesiana. Problemi di geometria analitica nel piano e nello spazio cartesiano. Prodotto vettoriale e prodotto misto in \mathbb{R}^3 . Lo spazio euclideo \mathbb{R}^n : prodotto scalare, norma di un vettore, distanza, proiezioni, ortogonalità di vettori, angolo fra vettori. Spazio lineare generato da un insieme di vettori: indipendenza lineare, basi e dimensioni in \mathbb{R}^n (con dimostrazioni). Lo spazio euclideo complesso \mathbb{C}^n . Disuguaglianza di Cauchy-Schwarz e disuguaglianza triangolare in \mathbb{R}^n e in \mathbb{C}^n .

3. Spazi vettoriali astratti

Assiomi, proprietà che sono conseguenza degli assiomi, esempi. Sottospazi. Insiemi dipendenti e indipendenti. Sistemi di generatori, basi, dimensione. Coordinate di un vettore rispetto a una base (con dimostrazione). Gli spazi vettoriali di nuple di scalari come "modello" per gli spazi vettoriali di dimensione finita.

4. Applicazioni lineari e matrici

Definizioni ed esempi; proprietà elementari. Nucleo ed immagine di un'applicazione lineare; teorema della "Nullità più rango" (con dimostrazioni). Operazioni sulle matrici.

Matrice associata ad un'applicazione lineare fra spazi di dimensione finita rispetto a basi assegnate; matrici simili, matrici che rappresentano la stessa applicazione lineare rispetto a basi diverse (con dimostrazioni). Prodotto di applicazioni lineari e prodotto delle matrici associate.

5. (Senza dimostrazioni). Determinanti

Proprietà dei determinanti. Formula di Laplace per lo sviluppo del determinante. Determinante del prodotto di matrici, determinante della matrice trasposta. Esistenza dell'inversa di una matrice quadrata con determinante non nullo.

6. Sistemi di equazioni lineari

Interpretazione del problema in termini di matrici e applicazioni lineari; conseguente nomenclatura. Descrizione dell'insieme delle soluzioni nel caso omogeneo e non omogeneo.

Senza dimostrazioni: rango di una matrice; calcolo del rango mediante il procedimento del minor orlato; teorema di Rouché-Capelli; regola di Cramer; cenno al metodo di Gauss.

7. Autovalori - Autovettori

Autovalori e autovettori di un'applicazione lineare. Il caso di dimensione finita: polinomio caratteristico di una matrice: ricerca degli autovalori e degli autovettori di un operatore.

Il problema della diagonalizzabilità di un operatore: condizione necessaria e sufficiente per la diagonalizzabilità, condizione sufficiente (caso degli autovalori distinti); matrici diagonalizzanti (con dimostrazioni).

Cenni agli operatori su spazi euclidei

Prodotto scalare e norma in uno spazio euclideo reale o complesso. Cenni sugli operatori hermitiani e simmetrici.

Senza dimostrazioni: diagonalizzazione di operatori hermitiani e simmetrici su spazi euclidei di dimensione finita, mediante matrici unitarie (ortogonali nel caso reale). Operatori simmetrici e forma quadratiche reali. Riduzione di una forma quadratica reale alla forma diagonale. Riconoscimento di una conica mediante riduzione a forma canonica della forma quadratica associata; determinazione di centro e assi di simmetria.

Programma svolto nell'AA. 1985/86

6. FISICA SPERIMENTALE I

PROF. MICHELANGELO FAZIO

Misure fisiche

Grandezze fisiche. Unità di misura e campioni. Campione di lunghezza, tempo e massa. Sistema Internazionale e sistema cgs. Dimensioni di una grandezza. Criterio di omogeneità dimensionale e controllo dimensionale.

Calcolo vettoriale

Scalari e vettori. Principali operazioni tra vettori. Versori. Prodotto scalare e vettoriale.

Teoria degli errori

Tipi di errori. Valore medio. Distribuzione di Gauss e interpretazione grafica della gaussiana. Deviazione standard. Attendibilità di una serie di misure. Errori assoluto, relativo e percentuale. Propagazione degli errori.

Cinematica

Moto di un punto materiale. Vettore posizione, legge oraria, equazioni parametriche e traiettoria. Velocità media e istantanea. Accelerazione media e istantanea. Studio dei moti rettilineo uniforme, uniformemente accelerato. Caduta dei gravi e leggi di Galileo. Moto del proiettile. Moto circolare uniforme e uniformemente accelerato. Moto armonico semplice.

Dinamica del punto materiale e dei sistemi

Punto materiale. Concetto di massa e di forza. La legge fondamentale della dinamica secondo Macj. Principio di inerzia. Terzo principio della dinamica: azione e reazione. Unità di massa e di forza. Forze centrifughe e centripete reali. Forza di attrito. Pendolo semplice. Meccanica relativa: sistemi inerziali e non; teorema di Coriolis e applicazioni a casi particolari. Centro di massa. Quantità di moto e teorema di conservazione. Moto del centro di massa. Nuova forma della legge fondamentale della dinamica. Lavoro ed energia cinetica. Teorema dell'energia cinetica. Unità di lavoro e di energia. Energia potenziale e forze conservative. Conservazione dell'energia. Calcoli di energia potenziale. Estensione della conservazione dell'energia al caso di forze dissipative. Potenza e relative unità di misura. Equilibrio stabile, instabile e indifferente. Baricentro. Impulso e quantità di moto e relativo teorema. Urti e loro classificazione; esempi. Forze impulsive. Corpi rigidi. Momento meccanico di una forza. Momento angolare. Momento d'inerzia e calcoli relativi in alcuni casi semplici. Energia cinetica, lavoro e potenza nei moti rotatori. Moti assiali e moti polari. Teorema di Huygens. Steiner. Sistemi isolati e relativi principi di conservazione. Equazioni cardinali della dinamica dei corpi rigidi.

Oscillazioni

Moto armonico del sistema massa-molla. Energia nei moti armonici. Moto armonico smorzato. Moto armonico forzato e risonanza*. Pendolo composto. Oscillatori accoppiati.

Gravitazione

Legge di gravitazione universale. Campo gravitazionale. Accelerazione di gravità in funzione della distanza. Leggi di Keplero. Energia potenziale gravitazionale e moto per attrazione gravitazionale. Energia totale gravitazionale. Leggi di conservazione nel moto dei pianeti. Andamento del campo gravitazionale terrestre. Massa ridotta.

Meccanica dei fluidi

Modello di fluido perfetto. Legge di viscosità. Legge di comprimibilità. Pressione. Principio di isotropia. Equazioni di Eulero. Principio di Stevino. Principio di Archimede. Esperimento di Torricelli. Paradossi idrostatici e vasi comunicanti. Torchio idraulico e conservazione dell'energia. Regimi di moto dei fluidi. Portata di massa e di volume. Equazione di continuità. Principio di Bernoulli e applicazioni. Legge di Torricelli. Le due leggi di Poiseuille. Legge di Stokes. Fenomeni superficiali nei liquidi. Tensione superficiale come lavoro. Formula di Laplace. I menischi. Capillarità. Legge di Jurin-Borelli.

Termodinamica

Che cos'è il calore. Calore e temperatura. Fonti di calore. Conduttori e isolanti termici; equilibrio termico. Temperatura e scale termometriche. Dilatazione termica. Termometri. Relazione fondamentale della termologia. Calore specifico e capacità termica. Unità di calore. Equivalenza calore-lavoro. Propagazione del calore per convezione, conduzione e irraggiamento; legge di Fourier e conducibilità termica. I gas perfetti e le loro leggi. Scala Kelvin e zero assoluto. Modello di gas perfetto. Legge di Joule-Clausius. Equipartizione dell'energia. Cambiamenti di stato e relativi scambi di calore. Punto triplo dell'acqua. Equilibrio termodinamico. Trasformazioni reversibili, irreversibili e quasistatiche. Lavoro in termodinamica. Primo principio della termodinamica. Caso del gas perfetto. Energia interna. Esperimento di Joule. Calori specifici molari dei gas perfetti e l'equipartizione dell'energia. Trasformazioni termodinamiche isoterme, isobare, adiabatiche, isometriche, isocoriche, isodinamiche e loro equazioni nel piano (p. V). Equazioni di Poisson. Moto perpetuo di specie. Trasformazione di calore in lavoro. Macchine termiche e frigorifere e rendimenti. Secondo principio della termodinamica secondo Kelvin Planck e secondo Clausius. Moto perpetuo di II specie. Reversibilità e secondo principio. Ciclo di Carnot termico e frigorifero e rendimenti-Relazione tra rendimento termico e frigorifero. Relazione di Mayer. Nuova definizione dello zero assoluto. Teorema di Carnot*. Ciclo di Carnot per i cambiamenti di stato. Equazione di Clausius. Clapeyron e applicazioni allo studio dell'influenza della pressione sui cambiamenti di stato. Dipendenza della tensione di vapore della temperatura. Disuguaglianza di Clausius e integrali di Clausius. Entropia. Variazioni di entropia nelle principali trasformazioni. Variazioni di entropia nelle trasformazioni irreversibili. Entropia e reversibilità. Entropia e lavoro. Entropia e disordine. Variazioni di entropia nella conduzione del calore e nel miscelamento. Piano di Gibbs e il ciclo di Carnot. Coordinate macroscopiche rappresentative e criteri di scelta.

*Gli argomenti seguiti da * non prevedono la dimostrazione.*

Testi consigliati:

M. Fazio, *Fisica Generale*, vol. I, 3^a Ed., C.E.A., Milano.

M. Fazio, *Quesiti di Fisica*, C.E.A., Milano.

M. Fazio, P. Guazzoni, *Problemi di Fisica Generale*, C.E.A., Milano.

M. Fazio, *Dispense di Termodinamica* (raccolte dagli studenti).

7. MINERALOGIA CON ESERCITAZIONI PRATICHE

PROF. GUSTAVO FAGNANI

Introduzione

La mineralogia: le sue parti e la sua evoluzione storica. Rapporti della mineralogia con la chimica.

Stato solido

Definizione di minerale e di stato solido cristallino. Periodicità dell'edificio cristallino.

Cristallografia strutturale

L'omogeneo periodico mono e bidimensionale. Reticolo tridimensionale. Operazioni di simmetria nel discontinuo (semplici e composte). Gruppi puntuali. Reticoli di Bravais. Gruppi spaziali.

Cristallografia morfologica

Leggi fondamentali. Simboli di facce, spigoli, forme. Descrizione dei sistemi cristallini e delle classi di simmetria. Esame morfologico dei cristallini.

Cristallografia a raggi x

Generalità sui raggi x. Diffrazione dei raggi x nei reticoli cristallini. Equazioni di Laue e di Bragg. Metodologie sperimentali della cristallografia a raggi x: a) metodi a cristallo singolo; b) metodi con polveri.

Cristallochimica

Tipi di legame chimico. Raggi ionici e numero di coordinazione. Regole di Pauling. Cristalli molecolari. Strutture cristalline non molecolari metalliche, covalenti e ioniche. Isomorfismo e soluzioni solide. Interpretazione strutturale dell'isomorfismo. Condizione per la vicinanza fra ioni. Solubilità parziale allo stato solido. Polimorfismo: sistemi monotropi e enantiotropi. Rapporti tra polimorfismo e struttura.

Cristallografia fisica

Proprietà fisiche non direzionali e direzionali. Generalità sulla luce e sui fenomeni luminosi nei mezzi isotropi e anisotropi. Il microscopio polarizzante. Metodi di misura degli indici di rifrazione. Osservazioni in luce parallela e in luce convergente. Polarizzazione rotatoria.

Genesi dei minerali

Gli ambienti naturali. Distribuzione degli elementi nella litosfera. Nozioni di petrografia, petrologia e giacimenti minerali.

Mineralogia sistematica

Criteri di classificazione dei minerali. Elementi nativi. Solfuri. Alogenuri. Ossidi e idrossidi. Carbonati, nitrati e borati. Solfati, cromati e molibdati. Fosfati. Silicati. Composti organici.

Esercitazioni

Le lezioni sono integrate da esercitazioni pratiche di cristallografia morfologica e strutturale, di ottica cristallografica e di mineralogia descrittiva.

Testi consigliati:

A. Bianchi, Corso di Mineralogia (per allievi dei corsi di Laurea in Chimica e Chimica Industriale), XII Ed., CEDAM, Padova (1970).

G. Carobbi, Trattato di Mineralogia (Vol. I e II), Ed., USES, Firenze (1971). Programma svolto nell'a.a. 1985/86.

8. CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II

PROF. VLADIMIRO SCATTURIN

Le particelle fondamentali secondo la meccanica classica e ondulatoria
Moto traslazionale, 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 degli 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. Elettonegatività 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. Neutralizzazione 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. (Traduzione Italiana Piccin Editore);

F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Ed. Interscience Publishers (Traduzione Italiana Casa Editrice Ambrosiana);

R.B. Hepler, P.L. Robinson, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Pub. Co. (Traduzione Italiana Piccin Editore);

F. Basolo, R. Johnson, *Coordination Chemistry*, Ed. Benjamin Inc. (Traduzione Italiana Zanichelli).

9. ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

PROF. UGO SARTORELLI

Parte generale

pH delle soluzioni acquose di acidi, basi e sali

Solubilità e prodotto di solubilità

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

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

Complessi

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

Ossidanti e riducenti

Variazione del potenziale di ossidoriduzione in funzione della concentrazione, del pH, delle K_a e per formazione di composti poco solubili o di complessi.

Parte specifica

Descrizione degli elementi secondo il seguente schema; stati di ossidazione; stabilità degli ioni in funzione del pH; composti poco solubili; complessi; reazioni di ossidoriduzione.

Suddivisione degli anioni in base alla posizione occupata dai rispettivi elementi nel sistema periodico.

Suddivisione dei cationi in sei gruppi analitici.

Separazione e reazioni specifiche degli anioni e dei cationi.

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 del sistema periodico o ad uno stesso gruppo analitico, quindi vengono eseguite analisi di soluzioni, di composti o di miscele di composti, allo scopo di riconoscerne i componenti.

Testi consigliati:

G. Charlot, *Analisi Chimica Qualitativa - Equilibri in soluzione*, Editore Piccin, Padova.

F.P. Treadwell, *Chimica Analitica*, Vol. I *Analisi Qualitativa*, Editore Vallardi, Milano.

A.I. Vogel, *Macro and semimicro qualitative inorganic analysis*, Editore Longmans, London.

10. CHIMICA ORGANICA II

PROF. GIANCARLO JOMMI

Carboidrati

Chimica dei monosaccaridi: determinazione della struttura del glucosio. Problemi configurazionali e conformazionali di mono- e polisaccaridi. Glicosidi. Problemi termodinamici nella formazione e idrolisi di acetali, chetali e lattoni. Oligosaccaridi. Polisaccaridi.

Cicloalcani e derivati

Conformazioni di idrocarburi aciclici. Conformazioni di idrocarburi aliciclici: anelli piccoli, medi e grandi. Conformazioni di decaline e di sistemi tricyclici. Problemi configurazionali in semplici derivati dei cicloalcani. Atropoisometria. Sintesi di cicloalcani e di loro derivati semplici. Termodinamica dei processi di chiusura ed apertura di anelli. Proprietà di carbeni e di ciclopropani. Proprietà di ciclobutani, ciclopentani e cicloesani.

Reazioni elettrocicliche e regole di Hofmann e Woodward. Cenni sulla chimica dei radicali. Cenni di fotochimica organica.

Reazioni di trasposizione in derivati cicloalcanici. Reazioni transanulari. Reazioni di deidrogenazione e idrogenolisi.

Sintesi e proprietà di sistemi bi-e policiclici.

Composti aromatici

a) Struttura del benzene. Aromaticità ed antiaromaticità. Cationi ed anioni

aromatici. Annuleni. Bifenile e derivati. Idrocarburi aromatici a due o più anelli condensati: naftalene, fenantrene, antracene e sistemi più complessi. Composti eterociclici aromatici.

- 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, nitratura, 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 solvanti sulle velocità di sostituzioni elettrofile e nucleofile aromatiche e sulla natura dei prodotti. Reazioni con benzene come intermedio labile. 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 polifenoli della serie del benzene. Acidi solfonici della serie del benzene e 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. Aldeide benzoica e derivati. Chetoni diarilici ed arilalchilici. Acido benzoico e derivati. Acido cinnamico. Stirene e polimeri. Difenil- e trifenilmetano. Composti aromatici polifunzionali.
- g) Riduzione di nitrocomposti aromatici. Ammine aromatiche e loro proprietà fisiche e chimiche. Derivati di ammine aromatiche e loro comportamento chimico. Nitro-composti aromatici. Aril-idrossiammine. Azo-, idrazo- ed azoossi-derivati aromatici. Azidi.
- h) Diazoderivati e sali di diazonio. Sintesi, proprietà fisiche, reazioni radicaliche e ioniche dei sali di diazonio. Copulazione dei sali di diazonio e cenni sui coloranti organici.
- i) Acidi solfonici aromatici. Tiofenoli e tioteri aromatici. Acidi solfenici, acidi solfinici, solfosolfoni, solfoni e sali di solfonio. Solfocloruri e solfonammidi. Carbanioni stabilizzati dallo zolfo. Preparazioni e reazioni di ilidi.
- l) Derivati organici del fosforo. Derivati del fosforo come nucleofili. Reazioni dei sali di fosfonio. Esteri dell'acido fosforoso e dell'acido fosforico. Acidi fosfonici. Ilidi del fosforo e reazione di Willig. Derivati organici del silicio. Preparazioni e proprietà. Derivati organici del boro. Idruri di boro e loro impiego nella sintesi organica.
- m) Riassistenti molecolari. Reazioni di Meerwein, Hofmann, Beckmann, Baeyer-Villiger, Wittig, Stevens, Favorskij, ecc. Riassistenti di fenilidrossilammine, fenilidrazine, del benzile, ecc.
- n) Uso di dati spettroscopici nella risoluzione di semplici problemi organici.

Testo:

A. Streitwieser, Jr. C.H. Heathcock, *Introduzione alla chimica organica*, Piccin Editore, Padova.

Testi da consultare:

N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Le.
R.T. Morrison e R.N. Boyd, *Chimica Organica*, Ed. Ambrosiana;
T.W.C. Solomon, *Organic Chemistry*, Wiley International Edition;
R.O.C. Norman, *Principi di sintesi organica*, Ed. Faccin;
P. Sikes, *Guida ai meccanismi delle reazioni organiche*, Ed. Martello;
R.D. Woodward, R. Hofmann, *Conservazione della simmetria degli orbitali*, Ed. Ambrosiana.
G. Hal'as, *Stereochimica Organica*, Ed. Martello.

Testi di esercizi

C. Hansch e G. Helmkamp, *Organic Chemistry. An outline: Problems and Answers*, Mc Graw Hill, Inc.;
Herderson, Goldish, Harris, Mayfield, Osborne, *Problems in Organic Chemistry*, Prentice Hall, Inc.;
S. Turner, *The Design of Organic Synthesis*, Elsevier Scient. Company;
P.W.G. Solomons, G.E. Fernandez, *La chimica organica attraverso gli esercizi*, Ed. Grasso.

11. ISTITUZIONI DI MATEMATICHE II

PROF. FLAVIA DE TISI

Programma d'esame

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, proprietà. Forme differenziali, differenziali esatti. Integrali di campo piano, proprietà. Legame fra integrali curvilinei e integrali di campo: teorema di Green e di Gauss.

Equazioni differenziali ordinarie del primo ordine

Teoremi di esistenza e di unicità. Integrali particolari, singolari, integrale generale. Integrazione di alcuni tipi di equazioni differenziali: equazioni differenziali esatte, a variabili separate, a variabili separabili, del tipo $y' = f(ax, by)$, lineari, omogenee, di Bernoulli. Ricerca del fattore integrante. Integrazione di alcuni tipi di equazioni differenziali del primo ordine in forma non normale.

Equazioni differenziali ordinarie di ordine superiore

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

Testi consigliati:

Zwirner, *Lezioni di analisi matematica*, vol. II, Cedam.
Smirnov, *Corso di matematica superiore I e II*, Editori Riuniti.

12. ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE II

PROF. MAURIZIO VERRI

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.

Approssimazioni numeriche nelle operazioni aritmetiche

Errore inerente, generato, 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. Analisi dell'errore all'indietro. Sistemi indeterminati, sovradeterminati, mal condizionati. Successioni e norme di vettori e di matrici. 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

Localizzazione delle radici di un'equazione trascendente mediante studio grafi-

co. Localizzazione delle radici di un polinomio: teorema di Budan Fourier. Calcolo approssimato di una radice mediante i metodi iterativi delle tangenti e delle corde. Condizioni e velocità di convergenza. Criteri di fine iterazione.

Approssimazione di funzioni

Classi di funzioni approssimanti. Criteri per misurare la bontà dell'approssimazione. Distanza tra due funzioni. Approssimazione ai minimi quadrati: caso discreto e continuo e loro precisione. Regressione lineare: coefficiente di correlazione, test F di significatività.

Interpolazione polinomiale. Polinomi di Lagrange. Metodi di Newton. Formule d'errore.

Formule di quadratura

Formule di Newton Coies aperte e chiuse. Metodi dei trapezi e di Simpson e loro precisione. Metodi di Gauss su intervalli finiti e non.

Testi consigliati:

Smirnov: Corso di Matematica Superiore II Editori Riuniti.

Zwirner: Lezioni di analisi matematica vol. II Cedam.

Stoer: Introduzione all'analisi numerica vol. 1 e 2 Zanichelli.

Programma svolto nell'a.a. 1985/86.

13. FISICA SPERIMENTALE II

PROF. REATTO

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 Kirchhoff.

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 dialettrico 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 Lorentz.

Determinazione della carica elementare (esperienza di Millikan).

Determinazione del rapporto e/m dell'elettrone.

Optica

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. Cenni al 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.

Cenno alle particelle elementari ed agli acceleratori di particelle.

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

Isotopi, isobari, isotoni e isomeri. Separazione isotopica.

La radioattività e le principali reazioni nucleari.

La fissione e la fusione. Loro applicazioni.

È indispensabile che gli studenti si abituino ad usare indifferentemente i seguenti sistemi di unità di misura.

(C.G.S.) es. – (C.G.S.) em

(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, Bilingua, Addison Wesley Publishing Company.

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

A. Gigli Berzolari, *Introduzione all'elettromagnetismo*, La Golaronica Pavese.

B. Rossi, *Ottica*, Ed. Tamburini.

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

La Fisica di Berkeley, Traduzione, Zanichelli.

Programma svolto nell'a.a. 1985/86.

14. 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 χ^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 qua-

dranti. 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 χ^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. Interpolazione col metodo dei minimi quadrati. Risoluzione 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 Calcolo, via Mangagalli, 14).

15. ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE II

PROF.SSA GIULIANA RICCA IN SEVERINI -
PROF. CESARE GENNARI

Il corso è semestrale (II semestre, Marzo/Giugno) ed è articolato in due fasi distinte:

- Ciclo di lezioni teoriche (circa 40 ore) con esercitazioni pomeridiane una volta la settimana.
- Esercitazioni in laboratorio (circa 100 ore).

Ciclo di lezioni teoriche

Analisi elementare qualitativa - Analisi elementare quantitativa - Determinazione della formula minima e del numero di insaturazioni - Classificazione per solubilità.

Spettrometria di massa: determinazione del peso e della formula molecolare - Accenni di frammentazione.

Spettroscopia infrarossa, ultravioletto, $^1\text{H-NMR}$: breve introduzione.

Riconoscimento spettroscopico e mediante saggi chimici dei seguenti gruppi funzionali: alcani, alcheni, alchini, alogeno-derivati, alcoli, glicoli, eteri, epossidi, acetali e chetali, aldeidi e chetoni, acidi carbossilici e loro sali, anidri-

di e cloruri degli acidi, perossidi, esteri, ammine e sali d'ammonio, α -amminoacidi, ammidi, nitrili, nitroderivati-alifatici.

Introduzione alla ricerca bibliografica in chimica organica con esercitazioni pomeridiane.

Introduzione ai problemi di determinazione della struttura di composti organici con esercitazioni pomeridiane.

Esercitazioni di Laboratorio

1) Esecuzione individuale da parte dello studente delle operazioni fondamentali del laboratorio di Chimica Organica quali: la determinazione dei punti di fusione, la cristallizzazione, l'estrazione con solvente, la distillazione semplice e frazionata nel pieno e sotto vuoto, la cromatografia su strato sottile, la cromatografia su colonna.

2) Esecuzione da parte dello studente di alcune delle più comuni reazioni ricorrenti nella chimica organica.

Sintesi dei derivati dei composti ottenuti e la loro caratterizzazione.

3) Preparazione individuale da parte dello studente del campione nella spettroscopia IR UV e $^1\text{H-NMR}$, esecuzione degli spettri dei prodotti sintetizzati.

Libro di testo:

D.S. Pasto, C.R. Johnson, *Laboratory text for Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc.

Libro consigliato per la consultazione:

C.H. Heathcock, A. Steitwieser Jr., *Introduzione alla Chimica Organica*, Piccin Editore, Padova.

16. CHIMICA ANALITICA

PROF. FRANCESCO CARIATI

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 affetti elettronici, di stato fisico, di solvente. Analisi qualitative.

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 dei cromofori semplici: butadienico, benzenico, etc.
 Applicazioni analitiche quali 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 quali e quantitative.
 Esercitazioni ed interpretazione di spettri N.M.R. pari a circa 10 ore.
 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 quali e quantitative.
 7) Cenni sui metodi di rilassamento, diffusione e rifrazione.
 I meccanismi di rilassamento.
 La spettroscopia Raman.
 Fluorescente molecolare, atomica e dei raggi X.
 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 un compito scritto relativo all'interpretazione di spettri e in un esame orale
Testo consigliato:
 R. Ugo, *Analisi Chimica Strumentale*, L'Editrice Scientifica, L.G. Guadagni.

17. ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA

PROF. GIOVANNI MARIA ZANDERIGHI

Programma delle lezioni

Introduzione ai problemi della misura e dell'errore

Analisi gravimetrica

Analisi volumetrica

Acidimetria; Red-Ox; precipitazione complessometria.

Solventi non acquosi;

metodi strumentali nell'analisi volumetrica: conduttimetria, potenziometria.

Cromatografia

Cromatografia di adsorbimento, ripartizione, scambio ionico ed esclusione.

Cromatografia liquida ad alta efficienza. Gas-cromatografia.

Spettrofotometria

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

Spettroscopia atomica

Spettroscopia di emissione e di assorbimento.

Libri consigliati:

D. Catelani, A. Corbella, A. Columbi, *Chimica Analitica Quantitativa*, Guadagni, Milano.

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

I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein, *Analisi Chimica Quantitativa*, Piccin, Padova.

R. Ugo, *Analisi Chimica Strutturale*, Guadagni, Milano.

Libri di consultazione:

A. Vogel, *A textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, Londra.

F.P. Treadwell, *Chimica Analitica (Analisi Quantitativa)*, Vallardi.

Programma di laboratorio:

Gravimetria

Mg come pirofosfato o Cloruri come AgCl

Acidimetria

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 sulla determinazione di un elemento metallico. 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

Esercitazioni scritte

Note

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 compiti che avranno luogo con modalità da definire.

18. CHIMICA FISICA I

PROF. ANGELO GAVEZZOTTI

Parte I

Elementi di energetica molecolare: moti molecolari, relazioni tra velocità, calore, pressione, lavoro, teorie cinetiche e teorie del calorico, trasmissione del calore per urti. Teorie cinetiche del gas perfetto, equazioni di stato, gas reali: descrizioni fenomenologiche.

Elementi di chimica quantistica: variabili dinamiche, funzione di stato, associazione-variabile, stati stazionari. Aspetti ondulatori e principio di complementarità. Insorgenza di restrizioni quantiche; gradi di libertà interni di una molecola, energie quantizzate traslazionale, rotazionale, vibrazionale.

Parte II

In questa parte del corso vengono introdotti e sviluppati i principi quantomeccanici ed i metodi statistici che permettono il calcolo delle funzioni termodinamiche per un sistema chimico.

Parte III

I principi empirici della termodinamica: 1° e 2° principio in relazione all'esistenza delle molecole; funzioni ausiliarie H, A, G; equilibrio chimico in relazione all'esistenza delle molecole.

Parte IV (monografica)

Argomenti di termodinamica del non equilibrio e dei processi vitali. La bibliografia ed i testi verranno illustrati nelle lezioni.

19. ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA I

PROF. CESARE OLIVA

Trattamento statistico dei dati sperimentali

Distribuzione binomiale. Valore medio. Dispersione. Distribuzione di probabilità gaussiana. Funzioni di variabili casuali.

Il metodo dei minimi quadrati con metodo matriciale: valutazione della varianza e suo significato statistico. Metodo dei minimi quadrati per polinomi di grado superiore al primo, per curve modello vincolate e per curve modello non lineari nei parametri. Legge di propagazione degli errori. Minimo assoluto di una funzione di più variabili con il metodo della variazione dei parametri in successione, della discendente più rapida e di Raphson-Newton. Metodi numerici di integrazione, di risoluzione di una equazione qualsiasi e di interpolazione.

Il calore come grandezza macroscopica e sua misura

Calore specifico medio (calcolo da dati calorimetrici). Capacità termica mola-

re: sua determinazione e suo andamento con la temperatura. Legge di Kirchoff. Metodo grafico per il calcolo della funzione H vs. T e $\ln K_p$ vs. T noto per tutti $\ln K_p$ vs. T.

Bilancio entalpico in presenza di passaggi di stato e in presenza di reazioni chimiche.

Variazione delle funzioni termodinamiche dei gas perfetti

Trasformazioni isobare, isoterme, isocore. Equazione di Gibbs-Helmholtz. Trasformazioni adiabatiche. Processi ciclici.

Potenziale chimico, grandezze parziali molari e gas reali

Potenziale chimico e sistemi aperti. Grandezze parziali molari e loro determinazione. Gas reali, fugacità e comprimibilità. Equazione del viriale, di Van der Waals e legge degli stati corrispondenti. Miscele di gas reali (metodo dello pseudo punto critico e di Dalton-Amagat).

Equilibri di fase

Applicazione dell'equazione di Gibbs-Helmholtz ai processi a P e T costante. Equilibrio tra le fasi ed equazione di Clausius-Clapeyron (esercizi con metodi grafici e numerici). Trasformazione di fase. Equazione di stato. Diagramma di fase. La regola delle fasi. Ordine di transizione e transizione lambda.

Equilibri di soluzione

Il potenziale chimico della miscela gassosa perfetta, della soluzione non ideale. Soluzione ideale secondo le leggi di Raoult e di Henry. Dipendenza della costante di Henry dalla temperatura e calore di soluzione. Regola di Lewis-Randall. Equilibrio tra soluzione ideale binaria liquida e la corrispondente miscela gassosa perfetta. Soluzioni di gas e di solidi in liquidi. Legge di ripartizione di Nernst. Deviazione dal comportamento ideale: attività e coefficiente di attività. Equazione di Gibbs-Duhem.

Equilibri di reazione

L'equilibrio di reazione per i gas perfetti. Isoterma di reazione e isoterma di Van't Hoff. Variazioni delle funzioni di stato. Equazione di Van't Hoff. Calcolo della composizione all'equilibrio in reazioni con resa inferiore al 100%. Equilibri combinati.

Calcolo della costante di equilibrio in reazioni che avvengono in soluzioni ideali di gas reali, e ruolo della pressione totale. Equilibri eterogenei. Equilibri combinati eterogenei.

Cenni di programmazione. Gli argomenti trattati verranno anche esemplificati mediante semplici programmi in BASIC e in FORTRAN.

Testi consigliati:

P.W. Atkins "Physical Chemistry" Oxford University Press.

J. Bares, C. Cerny, V. Fried, J. Pick "Collection of Problems in Physical Chemistry", Pergamon Press.

M.G. Bertoli, M. Mastragostino "Problemi di termodinamica con risoluzione" Corso (Bologna).

C. Oliva "Metodi Numerici" Ed. Tecnos (Milano).

P. Marazzini, C. Oliva "Fisica col Computer" Ed. Atlas (Bergamo).

20. ESERCITAZIONI DI CHIMICA ORGANICA E DI ANALISI ORGANICA

PROF. GAETANO ZECCHI, GIOVANNI PALMISANO, PAOLA DEL BUTTERO, LUISA GARANTI

Il corso è articolato in due punti fondamentali:

- 1) Verifica sperimentale da parte dello studente di quanto appreso in via teorica nei corsi di Chimica Organica.
- 2) Acquisizione da parte dello studente delle basi teoriche e delle capacità sperimentali necessarie a condurre correttamente le reazioni organiche e a riconoscere i prodotti.

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

- 1) Esecuzione da parte dello studente di alcune delle più comuni reazioni ricorrenti nelle sintesi organiche: reazioni di sostituzione elettrofila e nucleofila su substrati alifatici e aromatici; reazioni di ossidazione all'atomo di carbonio; reazioni di riduzione di substrati azotati e ossigenati; reazioni di formazione del legame C-C; reazioni di diazotazione e copulazione; protezione e deprotezione di gruppi funzionali.
- 2) Sintesi guidate in più steps che prevedono l'applicazione critica delle conoscenze acquisite.
- 3) Riconoscimento di sostanze organiche tramite lo studio della loro reattività chimica e preparazione di derivati.

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

21. 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:

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

22. ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA II

PROF. ALDO GAMBA

1. *Processi Irreversibili e Fluttuazioni*

La probabilità di transizione e l'equazione fondamentale. Sintesi a contatto con un serbatoio termico. Principio del bilancio dettagliato. Applicazione alla risonanza magnetica. Polarizzazione nucleare dinamica ed effetto Overhauser. Il moto Browniano. L'equazione di Langevin. Calcolo dello spostamento quadratico medio. Relazione tra dissipazione e forza fluttuante. Funzioni di correlazione e costante di frizione. Calcolo dell'incremento della velocità quadratica media. Funzioni di correlazione della velocità e scarto quadratico medio. Calcolo delle distribuzioni di probabilità. L'equazione di Fokker-Plank. Soluzione dell'equazione di Fokker-Plank. Analisi di Fourier di funzioni casuali. L'insieme e le medie nel tempo. La relazione Wiener-Khintchine. Il teorema di Nyquist. Problemi fondamentali dei processi irreversibili. Processi collisionali. Il tempo di collisione. Le sezioni trasversali di diffusione. Le forze intermolecolari. Determinazione della sezione trasversale d'urto mediante il secondo coefficiente del viriale. Relazione tra tempo di collisione e sezione d'urto di diffusione.

Testo adottato:

Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. F. Reif - McGraw-Hill (1981): cap. 15.

2. *Cinetica descrittiva*

La velocità delle reazioni chimiche. Determinazione della concentrazione delle specie reagenti. Velocità di reazione in termini di concentrazione e velocità in termini di grado di avanzamento della reazione. La costante di velocità della reazione. Ordine della reazione. Metodo della pendenza iniziale per determinare l'ordine della reazione. Leggi di velocità integrate per reazioni di ordine zero, uno, due, ennesimo. Determinazione dell'ordine di reazione dalla dipendenza del tempo delle concentrazioni. Metodo dell'isolamento di Ostwald e legge di velocità dello pseudo-primo ordine. Vita media di una reazione, correlata all'ordine di reazione. Realizzazione tra ordine e molecolarità di una reazione. Comportamento tipo Arrhenius di reazioni bimolecolari in fase gassosa. Energia di attivazione e fattore pre-esponenziale per reazioni tipo Arrhenius. Leggi di velocità di reazioni consecutive. Approssimazione dello stato stazionario, suoi limiti e giustificazione; stadio che determina la velocità. Leggi della velocità di reazioni inclu-

denti equilibri. Relazione tra costante di equilibrio e costante di velocità. Il pre-equilibrio: leggi cinetiche. Reazioni del primo e del secondo ordine: teoria di Lindemann. Le reazioni a catena: razionalizzazione in termini di stadi di iniziazione, propagazione, inibizione e terminazione. Legge di velocità di reazioni a catena. Reazioni esplosivi: trattazione semplificata del meccanismo: esplosioni del primo e del secondo ordine.

Le cinetiche enzimatiche. Modelli: Senza inibizione dell'enzima. Ipotesi dello stato stazionario. Con inibizione dell'enzima: competitiva, incompetitiva, non competitiva. Applicazioni. La retta dei due reciproci (Lineweaver-Burk); le relazioni di Eadie-Hofstee e di Hanes. Inibizione dell'enzima: modello dell'equilibrio. Cinetiche con due substrati. Meccanismi che coinvolgono un complesso ternario (formato ordinatamente e disordinatamente). Meccanismi che non coinvolgono un complesso ternario (meccanismo ping-pong e meccanismo di Theorell-Chance). Determinazione dei parametri cinetici dai dati sperimentali. Effetto del pH sulle reazioni catalizzate dall'enzima; effetto della temperatura. Le reazioni chimiche veloci. Il metodo del rilassamento.

Le cinetiche fotochimiche. Le leggi della fotochimica. La cinetica fotochimica: velocità locale o teorica e velocità misurata. Limiti e validità dell'approssimazione dello stato stazionario. Reazione tra Br_2 e H_2 catalizzata dalla luce. Effetto della temperatura sulla velocità di reazione. La resa quantica. Processi di dissociazione primari e secondari. Effetto della diluizione con materiale inerte. Effetto dell'intensità della luce. Illuminazione intermittente ed illuminazione stazionaria. Metodo del settore rotante. Effetto della lunghezza d'onda della luce assorbita sul meccanismo di reazione. Esempi presi dalla letteratura.

3. *Dinamica delle reazioni molecolari*

Meccanismi e modelli cinetici elementari. La teoria collisionale generale. Applicazione semplificata alla fase gassosa. Estensione del modello alle reazioni in soluzione. Velocità di reazione controllata dal solvente e dall'energia di attivazione. Calcolo della costante di velocità del secondo ordine mediante la teoria della collisione. La teoria del complesso attivato: coordinata di reazione e stato di transizione. Formazione e decadimento del complesso attivato. L'equazione di Eyring ed il suo utilizzo. Le reazioni in soluzione. Determinazione delle grandezze termodinamiche. L'effetto sale sulla velocità di reazione. L'impiego dei fasci molecolari per studiare le collisioni reattive. Le superfici di energia potenziale (attrattive e repulsive) per reazioni semplici. Informazioni derivabili dalle misure di distribuzione angolare dei prodotti. Confronto dei risultati ottenuti dall'impiego di fasci molecolari e calcoli teorici di reattività molecolare.

Testi di riferimento:

P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 3ª ed., Oxford University Press (1986); cap. 28, 29, 30.

N.C. Price, R.D. Dwek, "Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists", 2ª ed., Oxford University Press (1983); cap. 9, 10.

Esperimenti principali da svolgere in laboratorio

Studio cinetico delle reazioni di alogenazione dei chetoni. Studio cinetico dell'idrolisi acida ed enzimatica del saccarosio. Studio cinetico dell'idrolisi acida ed alcalina degli esteri. Determinazione del coefficiente ρ dell'equazione extratermodinamica di Hammett. Mutarotazione del destrosio seguita al polarimetro. Studio cinetico della reazione di "clock" persolfato-ioduro mediante il metodo della pendenza iniziale.

Testi di riferimento:

Dispense del laboratorio.

G.P. Matthews, "Experimental Physical Chemistry", Clarendon Press (1985).

23. METODI FISICI IN CHIMICA ORGANICA

PROF. BRUNO DANIELI

I Parte: La Risonanza Magnetica Nucleare

Teoria del chemical shift. Contributo del diamagnetismo locale e della densità elettronica degli atomi vicini. Influenze dei momenti magnetici indotti (anisotropia). Corrente di anello in sistemi ciclici coniugati ad elettroni. Effetto del campo elettrico. Legame di idrogeno. Composti metalloorganici. Effetti del solvente.

Costanti di accoppiamento spin-spin. L'interpretazione quantomeccanica dello splitting dei livelli energetici. La costante geminale e la teoria MO nell'interpretazione dell'effetto dei sostituenti. La costante vicinale in sistemi aciclici e ciclici. Il fattore R. Costanti di long-range in sistemi saturi ed insaturi.

Analisi degli spettri di RMN ad alta risoluzione. Il formalismo quantomeccanico e l'operatore Hamiltoniano. Calcolo dei sistemi di spin di ordine superiore: AB, A_2B , ABX, $AA'XX'$, $AA'BB'$. Spettri con sistemi di spin ingannevolmente semplici. Accoppiamenti virtuali.

L'influenza della simmetria molecolare e della chiralità sugli spettri di RMN. Isocronia, diastereotopia, omotopia e enantiotopia. Analisi dei sistemi di spin degenerati attraverso bande satelliti di ^{13}C e sostituzione H-D.

Tecniche ausiliarie nella RMN. Magnet superconduttori. Esperimenti di doppia risonanza. Disaccoppiamento di spin. Disaccoppiamento selettivo e spin-tickling. Effetto nucleare Overhauser. INDOR. Doppia risonanza eteronucleare. Disaccoppiamento a banda larga. Uso dei reagenti di shift.

La tecnica ad impulsi nella RMN e la trasformata di Fourier. Il problema della sensibilità. Il comportamento di un insieme di nuclei in un campo pulsato. Il rilassamento nucleare. L'esperimento di RMN ad impulsi. I segnali nel dominio del tempo e della frequenza. La trasformata di Fourier. Caratteristiche di uno spettrometro FT-RMN. Gated Decoupling. Meccanismi di rilassamento. Misura dei tempi di rilassamento. Significato strutturale dei tempi di rilassamento. Chemical shift e costanti di accoppiamento per ^{13}C . Tecniche per l'as-

segnazione dei segnali. Misure quantitative negli spettri di ^{13}C . Applicazioni della RMN del ^{13}C in biosintesi. Moderne sequenze di impulsi.

Interpretazione degli spettri di ^1H e ^{13}C RMN e soluzione di problemi strutturali.

Esempi ed esercizi.

Testi consigliati:

R.J. Abraham e P. Loftus, Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy, An integrated approach, Heyden, London.

H. Gunther, NMR Spectroscopy. An Introduction, John Wiley & Sons Chichester, New York.

J. Lambert, Intermediate NMR Spectroscopy, Audiodorso della Società Chimica Americana.

F.W. Wehrli e T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 Spectra, Heyden, London.

II Parte: La Spettrometria di Massa

Il processo di ionizzazione delle molecole. Ionizzazione adiabatica e verticale (principio di Franck-Condon). Le curve di efficienza di ionizzazione. Determinazione dei potenziali di ionizzazione. La distribuzione dell'energia interna dello ione molecolare. Effetto dei sostituenti sul potenziale di ionizzazione.

La teoria del Quasi-Equilibrio (QET). Introduzione. Assunzioni fondamentali. L'espressione della costante di velocità. Enumerazione degli stati. Calcolo delle costanti di velocità. Teoria QET modificata. Testi sperimentali della QET.

Applicazione della QET alla Spettrometria di Massa. Curve di K su E. Energia interna e vita media di uno ione in reazioni competitive di riarrangiamento e di semplice rottura. Distribuzione dell'energia interna tra i frammenti. Determinazione dei potenziali di apparizione. Effetti cinetici. Effetti dei sostituenti nelle reazioni di frammentazione. Ioni metastabili: origine e rilascio dell'energia. Processi di collisione.

I meccanismi di frammentazione. Stabilità dei prodotti e forza di legame. Regola di Stevenson. Localizzazione della carica positiva e del centro radicalico. Formalismo di McLafferty per la scrittura dei meccanismi di reazione: rotture, ed i. Riarrangiamenti di idrogeno ad atomi saturi ed insaturi, specifici e non specifici. Riarrangiamento con spostamento. Riarrangiamenti in ioni ad incipiente carica radicalica.

La frammentazione delle sostanze organiche. Studio del comportamento di idrocarburi saturi, insaturi, aciclici, ciclici, aromatici. Alcoli ed eteri. Ammine. Composti carbonilici. Nitrili. Nitroderivati, Tioli e tioeteri. Alogenoderivati.

L'interpretazione degli spettri di massa e la soluzione di problemi strutturali. Esempi ed esercizi.

Metodi per la delucidazione dei meccanismi delle reazioni ioniche in Spettrometria di Massa. Marcatura isotopica. Blocco sterico. Ioni metastabili. Effetti

isotopici. L'interazione di gruppi funzionali in rotture apparentemente dirette di legami.

Aspetti sperimentali della Spettrometria di Massa. Metodi 'soft' di ionizzazione. L'accoppiamento GX-MS. Determinazione della composizione degli ioni attraverso HR-MS. Analizzatori magnetici, a quadrupolo, a tempo di volo, a ciclotrone. Strumenti controllati da microprocessore.

Testi consigliati:

F.W. McLafferty, Interpretation of Mass Spectra, 2^a ed., Benjamin Eds., London.

K. Levsen, Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, Verlag Chemie, Weinheim.

Le lezioni e le esercitazioni grafiche su spettri saranno completate da esercitazioni pratiche che verranno effettuate sugli strumenti Varian XL-100 e Bruker WP-80 per la Risonanza Magnetica Nucleare, e sugli strumenti Varian 112 e VG Micromass 7070-E/DPD-11 per la Spettrometria di Massa. In queste esercitazioni gli studenti prenderanno confidenza con i problemi connessi con l'esecuzione pratica degli spettri.

24. ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA APPLICATA

PROF. LEONARDO FORMARO

Vengono esaminati i principi e le applicazioni di tecniche analitiche che si basano sul comportamento di interfasi solido-soluzione.

- 1) Condizioni di equilibrio.
- 1.1) Contatto soluzione-solido per solidi a conduzione elettronica.
Potenziali elettrochimici. Livelli energetici di elettroni in metalli e semiconduttori. Livelli elettronici in soluzione. Livello di Fermi. Lavoro di estrazione elettronica.
- 1.2) Contatto soluzione-solido per solidi ionici.
Potenziali elettrochimici. Scambio ionico ed estrazione ionica. Potenziale Donnan. Potenziale di diffusione. Equilibrio osmotico.
- 2) Metodi basati su sistemi in equilibrio.
- 2.1) Scambio ionico.
Materiali e processi per scambio ionico.
Materiali organici. Resine cationiche e anioniche.
Resine chelanti. Membrane.
Materiali inorganici. Sali acidi del IV gruppo.
Zeoliti e altri materiali per impieghi speciali.
Applicazioni. Cromatografia ionica. Preconcentrazione.
- 2.2) Scambio elettronico e ionico.
Sistemi galvanici.
Materiali e configurazioni elettrodiche. Elettrodi metallici. Elettrodi io-

- noselettivi: ad ossido, alogenuri e solfuri. Elettrodi eterogenei. Elettrodi a membrana (membrane scariche, cariche, membrane liquide).
- 2.2.1) Risposta potenziometrica e comportamento di scambio ionico. Correlazioni con composizione e difettività dei solidi.
 - 2.2.2) Campo di impiego, interferenze e limiti di determinazione.
 - 2.3) Sensori a stato solido e ISFET.
 - 3) Condizioni di non-equilibrio.
Relazioni cinetiche per lo scambio di elettroni tra soluzioni e solidi a conduzione elettronica. Relazioni cinetiche per il trasporto di ioni attraverso barriere di potenziale. Cinetica elettrochimica su elettrodi metallici e semiconduttori. Stadi significativi. Reazioni per cattura di buche e di elettroni.
Reazioni su elettrodi chimicamente modificati (CME)
 - 4) Metodi e applicazioni analitiche.
Polarografia (d.c., a.c., d.p.p.). Voltammetria ciclica. Amperometria. Tecniche di preconcentrazione: stripping anodico, potenziometria di stripping anodico.
Impiego in analisi di tracce.

25. CHIMICA DEI COMPOSTI ETEROCICLICI

PROF. GIORGIO PAGANI

Questo corso si propone di fornire, oltre ai fondamenti di chimica eterociclica da applicare nell'esercizio della comune sintesi organica, anche i metodi per pianificare strategie di sintesi sia di quei composti eterociclici usati nell'industria della chimica fine e secondaria (farmaci, intermedi per industria farmaceutica, antiparassitari, fitofarmaci, additivi, ecc.), sia di sistemi eterociclici presenti in alcune classi di composti naturali (alcaloidi, antibiotici, ecc.).

Generalità

Nomenclatura degli eterocicli. Eteroaromaticità: definizione termodinamica e reazionale. Eterocicli elettronricchi ed elettronpoveri. Orbitali molecolari degli eterocicli.

Combinazione lineare di O.M. di subunità. Reattività degli eterocicli agli elettrofili nell'ambito degli O.M. di frontiera. Teoria degli acidi e basi duri e molli. Distribuzione elettronica, equazione di Klojman, controllo di carica e di frontiera, selettività α/β negli eterocicli pentaatomici.

Tautomeria negli eterocicli. Metodi fisici per lo studio degli equilibri. Fattori che governano la formazione dei cicli. Reazioni di condensazione e di cicloaddizione dipolari. Teoria generale delle reazioni di cicloaddizione dipolare nell'ambito delle reazioni pericicliche. Potenzialità sintetiche. Reazioni chelotropiche. Reazioni elettrocicliche. Richiamo e cenno sulle reazioni sigmatropiche. Reazioni termicamente e fotochimicamente permesse o proibite.

Azine

Piridina. Sintesi dell'anello (ald. glutaconica, di Hantzsch e derivate, da composti 1, 5-dicarbonilici, di Guareschi, alchilpiridine, da derivati furanici, piranici, altre). Sintesi Vitamina B6. Derivati naturali (NAD, nicotina e derivati). Piridina, suo N-ossido e derivati quaternari: ossidazione, riduzione (derivati piridinici ridotti, preparazioni e proprietà). Piridazina. Sintesi dell'anello (da an. maleica, altre). Pirimidina. Sintesi dell'anello (da ammidine, uree, tiouree, e composti 1,3-dicarbonilici come tali o potenziali). Pirazina. Sintesi dell'anello (da α -alogenoacetali, da composti α -ammino carbonilici). Triazina simmetrica. Sintesi e proprietà di alcuni derivati. Coruro di cianurile. Chinolina e Isochinolina. Metodi di sintesi dell'anello (sintesi di Skraup, di Doebner-Miller, di Friedlander, sintesi di Bischler, di Pictet, di Pomeranz-Fritzsch). Cenni sulla sintesi di acridina, cinnolina (sali di o. acilbenzodiazonio), chinossaline (da o. fenilendiammine), chinazoline (da ac. antranilico).

Reattività delle azine. Reazioni di sostituzione elettrofila su piridina, diazine, chinolina, isochinolina.

Reazioni di sostituzione elettrofila su N-ossidi di piridina, chinolina, isochinolina. Reazioni di nucleofili con le azine: reazioni di somma-eliminazione e di eliminazione-somma. Il 2,3- e il 3, 4-piridino. Reazioni di nucleofili con derivati degli N-ossidi di piridina, chinolina, isochinolina. Sali di azinio: azione dei nucleofili. Controllo di carica e di frontiera nella regiochimica: apertura degli anelli. Reazioni di Reissert e analoghe su N-ossidi.

Azine funzionalizzate: reazioni delle funzioni e reattività da queste conferite all'anello. Gruppi alchilici (acidità, basi quaternarie, anidrobasi, condensazioni, alogenazione, reazioni di Michael), cianure. Alogenoderivati (sostituzioni nucleofile), idrossiderivati (tautomeria, natura ambidentata, elettrofile all'anello, alcosiderivati). Amminoderivati (sintesi, acilazione, diazotazione). Acidi carbossilici (sintesi, comportamento termico).

Trasposizione degli N-ossidi. Reazioni radicaliche. Alcune classi di derivati naturali di particolare rilievo: basi pirimidiniche negli acidi nucleici. NAD. Alcuni alcaloidi della serie chinolinica e isochinolinica.

Sali di pirilio-sintesi-Pironi (ac. deidroacetico, isodeidroacetico), cumarina, cromoni, flavoni, antociani, conversione in piridoni, aromaticità.

Eterociclici pentatomici monoetero

Furano, Pirrolo, Tiofene. Sintesi (da composti 1, 4-dicarbonilici, secondo Knorr, secondo Hantzsch, secondo Feist, da carboidrati, da acetileni, da composti β -dicarbonilici, per conversione di altri eterociclici).

Benzofurano, Indo, Benzotiofene. Sintesi (da derivati arilossi, arilamino, ariltioacetici, da α -alogenochetoni secondo Bischler, secondo Fischer, secondo Reissert, secondo Madelung, varie).

Reattività: perdita di aromaticità (riduzione, ossidazione, apertura idrolitica dei derivati furanici con formazione di acido levulinico e reazioni correlate, ac. mucoclorico, acido mucobromico, cloromalcindialdeide, nitromalcindialdeide, cicloaddizioni, addizione di carbeni, allargamento dell'anello pirrolico a piridinico). Metalloderivati di pirrolo, indolo, tiofene, benzotiofene (reazioni con elettrofili, alchiazioni). Sostituzioni elettrofile, effetto dei gruppi presenti sull'anello (nitrazione, solfonazione, alogenazione, alchilazione, acilazione, mer-

curiazione, nitrosazione, copulazione, reazioni di Mannich, eliminazione sostituenti dall'anello). Conversione anello furanico in pirrolico e piridinico. Riduzione, ossidazione. Derivati funzionalizzati: sostituzioni nucleofile, pirrometeni, porfirinogeno. Idrossiderivati (tautomerie relative, angelicaltoni), ossindolo e indossile (sintesi). Indaco, leucoindaco, satina, acido isatico, coloranti e pigmenti. Derivati naturali (triptofano, acido lisergico, alcaloidi, bilirubina, porfirine (aromaticità, clorofille, emina, complessi metallici).

Eterocidi pentatomici DI-E polietero

Imidazolo, Ossazolo, Tiazolo e relativi Berzocondensati. Sintesi (da α -aminochetoni, da α -alogenochetoni sec. Hantzsch, da derivati idrogenati, sintesi termini fondamentali, imidazolo e tiazolo). Basicità, derivati quaternari, reazioni di apertura. Sostituzioni elettrofile (nitrazione, alogenazione, acilazione, copulazione). Metallazione. Sostituzioni nucleofile. Ossidazioni e riduzioni. Imidazoloni, tiazolidomi, ossazoloni. Idantoina. Reazioni delle funzioni (aminogruppi, alchili, tioli). Vitamina B₁ (sintesi e trasformazioni). Purine (sintesi e proprietà). Prodotti naturali (acido urico, caffeina, teofillina, teobromina, xantina, iposantina, adenina, guanina, ATP, acidi nucleici). Isossazolo, Pirazolo. Sintesi (da composti 3-dicarbonilici, da inoni, enoni (ed equivalenti), per cicloaddizione (regio- e stereochimica delle cicloaddizioni 1, 3- dipolari, nitrilossidi e nitrilimine e sintesi loro precursori, da diazocomposti, cenni acido fulminico) sostituzioni elettrofile, nucleofile. Metallazioni, aperture anello isossazolico. Riduzione, ossidazione. Pirazoloni (sintesi e reattività), isossazoloni. 1, 2, 3-, 1, 2, 4-Triazoloni e Tetrazoli. Sintesi (da aciltiosemicarbazidi e correlate, per cicloaddizione da azidi, varie). Acidità (acidi dell'azoto nella serie azolica). Sali di tetrazolio derivati formazilici.

Eterocidi tri- e tetra-atomici

Aziridine e ossirani. Sintesi dell'anello e reazioni di apertura. Ossetano, Tietano, Azetidina. Sintesi dell'anello. Reazioni di apertura. Penicilline. Cefalosporine (cenni). Gli Eterocicli quali sintoni nella sintesi organica.

Testi di consultazione:

Fusco, Bianchetti, Rosnati, Chimica Organica - 2° vol.
M.H. Palmer, The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds, E. Arnold, London.
Katritzky, Lagowski, Principi di Chimica Eterociclica, Ed. Ambrosiana.
G. Newkome, W. Paudler, Contemporary Heterocyclic Chemistry, Wiley Interscience 1982.

Per questo insegnamento è previsto un corso integrativo dal titolo "Struttura base eterociclica di molecole bioattive", tenuto dal prof. Gaviraghi, il cui programma (che costituisce materia d'esame) verrà reso noto nel corso delle lezioni.

26. 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 protezione 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: lo 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 alcolico, 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 acetileni, di carboni, di carbossili, 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-terbutossi-litio-alluminio idruro, con idruro di boro e sodio, con idruro di boro e litio, con litiocianoboroidruro.

Reazioni di idroborazione.

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 alcool secondo Oppenauer.

3) Reazioni di ossidazione

Ossidazione con acido cromico e con cloruro di cromile, con permanganato potassico, con nitriti alchilici, con acido periodico, con piombo tetra-acetato, con sodio metatimmutato 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-butilato 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 feniltiometillitio 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 etiletinilietere.

Condensazioni secondo Reformasky e secondo Wittig.

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

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

5.c) Allungamento di 3-carboni

Condensazione secondo Mannich, secondo Stobbe, secondo Michael.

5.d) Condensazioni varie

Condensazione aciloinica e benzoica 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; riarrangiamenti secondo Serini.

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

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

27. CHIMICA ORGANICA INDUSTRIALE

PROF. MARIO FARINA

Caratteri dell'industria chimica

Sviluppo storico dell'industria chimica (salti di qualità). La carbochimica 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 acetaldeidi. 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.

28. STRUTTURISTICA CHIMICA

PROF.SSA MIRELLA SANSONI

Fenomeni periodici

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. Trasformata 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 raggruppamenti semplici e fattore di struttura.

I cristalli come disposizione ordinata di oggetti atomici

Stato di aggregazione solido e condizioni per ottenerlo. Disposizione 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

1) *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.

2) *Tecniche diffrattometriche*: Metodo a polveri, metodo a cristallo singolo rotante-oscillante, metodo di Weissenberg e a processione

3) *In'ensità delle diffrazioni*: Intensità e fattore di struttura. Serie Patterson e Fourier. Il problema della fase in cristallografia. Gruppi spaziali e fattore di struttura.

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

Totale delle ore occorrenti per il corso: Ore 70 circa.
Le ore indicate sono comprensive delle esercitazioni pratiche e numeriche sugli argomenti trattati.

Testi consigliati:

M.G. Buerger, Crystal Structure Analysis, Ed. Wiley & Sons.
Azaroff, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill.

29. CHIMICA FISICA ORGANICA

PROF. DEMETRIO PITEA

1) *Complementi di matematica:*

Concetti fondamentali su numeri complessi, vettori, funzioni, operatori, equazioni differenziali, equazioni ad autovalori. Equazione del moto armonico, sua risoluzione con le condizioni al contorno e significato fisico.

2) *Parte generale:*

I postulati della meccanica quantistica. Esempi di soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger: particella nella scatola mono- bi- e tri-dimensionale; particella sull'anello. Uso del modello della particella nella scatola per la risoluzione di problemi particolari: calcolo dell'energia totale, energia di transizione distribuzione elettronica in sistemi π lineari e ciclici, energia di delocalizzazione. Costruzione dei diagrammi di correlazione. Problemi applicativi.

3) *Gli atomi: Atomi idrogenoidi*

Eq. di Schrödinger; espressione e significato degli autovalori; autofunzioni e significato fisico delle parti radiale ed angolare. *Atomi polielettronici*. Metodi approssimati per la soluzione dell'equazione di Schrödinger: metodo del campo centrale; metodo variazionale; metodo perturbativo. Variabile di spin; spin orbitali. Sistemi di particelle identiche e Principio di antisimmetria. Funzione d'onda per sistemi polielettronici e determinante di Slater. Atomo di elio. Atomo di litio. Orbitali di Slater. Sistema periodico degli elementi. Orbitali ibridi. Problemi applicativi.

4) *Le molecole*

Approssimazione di Born-Oppenheimer e sue conseguenze. *Molecole a legami localizzati*. (a) Metodo MO-LCAO: molecola ione idrogeno; molecole biatomiche omonucleari e orbitali di simmetria; modello dell'atomo unito e diagramma di correlazione con modello dell'atomo isolato; molecole eteronucleari; molecole poliatomiche sature. (b) Metodo VB: molecola di idrogeno e linee di miglioramento del metodo; molecole biatomiche eteronucleari; carattere ionico dei legami, energia di risonanza ionica e suo calcolo. *Molecole poliatomiche a legami delocalizzati*. Approssimazione σ - π (a) Metodo del legame di valenza: autofunzioni, strutture, energia di risonanza empirica e verticale. (b) Metodo di Hückel semplice (MO-LCAO): calcolo dell'energia, dei coefficienti degli MO e delle grandezze derivate; energia di delocalizzazione; orbitali di simmetria; proprietà dei polieni lineari; proprietà dei sistemi π monociclici planari e regola del $4n + 2$; idrocarburi alternanti e non alternanti; aromaticità nei sistemi policiclici. Critica del metodo di Hückel semplice e suo miglioramento: significato degli integrali coulombiano e di scambio; introduzione dell'integrale di sovrapposizione; tecnica; introduzione di eteroatomi e calcolo dei parametri coulombiano e di scambio. Iperconiugazione. Metodo perturbativo: approssimazione del primo e del secondo ordine; variazione di energia di un MO e di energia totale in sistemi perturbati; uso dei diagrammi di correlazione, polarizzabilità. Problemi applicativi.

5) *Aspetti sperimentali del legame chimico e proprietà molecolari*

Lunghezza dei legami e raggi covalenti. Angoli di legame. Classificazione dei

legami nelle molecole organiche. Momenti di legame. Momenti dipolari (definizione; calcolo nei sistemi localizzati e delocalizzati) Forze intermolecolari. Energie di legame. Affinità elettronica. Potenziali di ionizzazione. Elettronegatività (definizioni di Pauling e di Mulliken).

6) Reattività:

Studio sperimentale di una reazione chimica. Studio teorico del meccanismo di reazione: teoria dello stato di transizione, costruzione dei diagrammi energetici in una reazione semplice di sostituzione.

Formulazione termodinamica della velocità di reazione. Correlazione di grandezze teoriche con grandezze sperimentali. Applicazione della perturbazione alle reazioni organiche: teoria PMO.

Testi consigliati:

- rif. 1) D.M. Hirst, *Mathematics for Chemists*, Mc Millan.
rif. 2) J.M. Anderson, *Mathematics for Quantum Chemistry*, W.A. Benjamin.
rif. 3) M.W. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry*, W.A. Benjamin.
rif. 4) M. Simonetta, *Chimica Fisica*, Manfredi, vol. I (4a), (4b).
rif. 5) F. Taddei, *Il legame chimico*, UTET.
rif. 6) E. Heilbronner, H. Bock, *The HMO-Model and its Applications*, Vol. I, Wiley.
rif. 7) A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*, Wiley Int. Edition.
rif. 8) J.C. Slater, *Teoria quantistica della materia*, Zanichelli.
rif. 9) J.P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press.
rif. 10) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, J. Wiley.
per la parte 1) rif. 1,2,3 (cap. I), 7 (cap. II).
per la parte 2) rif. 3 (cap. II e III), 5 (cap. II e appendici, 6 (cap. I), 8 (cap. I, IV), 9 (cap. I, II e VI).
per la parte 3) rif. 3 (cap. VI), 6 (cap. II), 7 (cap. II), 8 (cap. V, VIII), 9 (cap. IV, V e VII).
per la parte 4) rif. 3 (cap. VIII), 5 (cap. II), 6 (cap. III-IX), 7 (parte I), 9 (cap. VIII e XIV).
per la parte 5) rif. 3 (cap. IX), 4b (parte III), (cap. VIII-IX, appendice I), 5 (cap. III), 6 (cap. IX-XI), 7 (parte II),
per la parte 6) rif. 4a (parte II, cap. II), 5 (cap. IV), 7 (parte III, cap. I), 10 (cap. I e II).

30. CHIMICA ORGANICA SUPERIORE

PROF. FRANCESCO SANNICOLÒ

Stereochimica

Stereochimica statica. Elementi di simmetria. Operazioni di simmetria. Chiralità e stereogenicità.

Stereoisomeria: enantiomeri e diastereoisomeri, stereoisomeri configurazionali e conformazionali. Composti con più elementi di stereogenicità, "pseudo-asimmetria".

Proprietà chirottiche: Attività ottica. Birifrangenza circolare. Dicroismo circolare. Achiralità stocastica. Criptochiralità.

Prochiralità: Classi di prochiralità. Gruppi e facce enantiotopici e diastereotopici. Prostereogenicità.

Designazioni di configurazione assoluta.

Conglomerati, racemati e soluzioni solide racemiche. Formazione di racemi. Racemizzazione. Epimerizzazione.

Metodi di produzione di composti otticamente attivi: separazione fisica, risoluzione classica e risoluzione spontanea di racemi. Risoluzione cinetica. Sintesi e distruzione asimmetrica. Riconoscimento enantiomerico e interazioni antipodali. Modelli di stereoselezione.

Criteri di purezza enantiomerica e diastereomerica.

Metodi fisici e chimici di assegnazione della configurazione assoluta.

Stereochimica dinamica. Stereoisomeria residua: sistemi triarilboranici e triarilmetanici. Sistemi ad ingranaggio dinamico: bistrictilmetani ed eteri.

Analisi conformazionale. Equilibri conformazionali. Rotori semplici e multipli. Relazioni tra conformazioni e proprietà fisiche.

Metodi di indagine conformazionale. Effetti conformazionali sulla reattività. Differenze di stabilità e reattività di diastereoisomeri in serie cicloesamica.

Razionalizzazione stereoelettronica della reattività di gruppi funzionali: effetti stereoelettronici sulla struttura. Basi elettroniche degli effetti. Effetti stereoelettronici sulla reattività. Effetto anomero cinetico.

Correlazioni di energia libera

Deduzione teorica, significato e limiti delle equazioni di correlazione di energia libera. Correlazioni di reattività e variazioni strutturali del substrato: equazioni di Hammett e Taft. Correlazioni di reattività e nucleofilia: equazione di Swain-Scott. Correlazioni di acidità termodinamica e cinetica: equazione di Vroensted.

Meccanismi di reazione

Carbanioni: metodi di produzione e di valutazione della stabilità. Struttura e stabilità configurazionale dei carbanioni. Carbanioni stabilizzati dallo zolfo (S, SO, SO₂).

Sostituzioni elettrofile all'atomo di carbonio saturo: effetti della struttura del substrato, del gruppo uscente, del solvente; andamento stereochimico.

Carbocationi: metodi di valutazione della stabilità. Sostituzioni nucleofile all'atomo di carbonio saturo. Effetti della struttura del substrato, del gruppo uscente, del solvente. Solventi protici e aprotici dipolari. Forza ionica del mezzo. Solvatazione specifica. Partecipazione del gruppo vicinale e assistenza anchimerica. Sostituzioni nucleofile aromatiche: bimolecolare, monomolecolare, eliminazione - addizione, addizione - eliminazione, via radicali - anioni; attacco al gruppo uscente, addizione - apertura - chiusura d'anello in serie eterociclica.

Testi consigliati:

- K. Mislow, Introduction to stereochemistry - W.A. Benjamin Ed. 1966.
J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen, Enantiomers, racemates and resolutions - John Wiley & Sons 1981.
P. Deslongchamps, Stereoelectronic effects in organic chemistry - Pergamon Press 1983.
Y. March, Advanced organic chemistry: reaction, mechanisms and structure - II edition Mc Graw Hill 1977.

31. ELETTROCHIMICA ORGANICA CON ESERCITAZIONI

PROF. TORQUATO MUSSINI

Parte I - I sistemi elettrochimici

- gli elettroni come specie chimica. Le mole di elettricità.
Generatori.
Elettrolizzatori.
Stechiometria delle reazioni elettrochimiche.
Rendimento di corrente.
Voltometri.
Polarizzazione e 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. Interazione 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 McInnes della superficie mobile.
Dipendenza della conducibilità dalla temperatura e dalla concentrazione.
Interazioni soluto-solvente. Teoria di Bronsted.
Interazioni elettrostatiche soluto-solvente. Teoria di Born.
Energia di idratazione.
Numeri di idratazione.
Interazione ione-ione. Teoria di Debye-Hückel.
Potenziale chimico degli ioni in soluzione.
Stati standard per il solvente e per il solido.
Coefficienti di attività 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.
Pile 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.
Pile 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 .

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 potenziale 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.

32. ESERCITAZIONI DI TECNICA E SINTESI SPECIALI ORGANICHE

PROF. CARLO SCOLASTICO

Parte I - (35 ore)

Formazione dei legami singoli C-C

Sintesi e reazioni di carbanioni α -eterosostituiti. Alchilazione. Alchenilazione ed arilazione di gruppi metilenici attivi. α - Anioni di carbossilati ed esteri. γ -alchilazione e γ -arilazione di composti 1,3-dicarbonilici. Alchilazione di β -chetosolfossidi e β -chetosolfoni. Alchilazione e reazione di α -fenilsolfonil esteri β -fenilsolfonil-acidi; -fenilsolfonilchetoni ed aldeidi. Arilazione di chetoni. Alchilazione di chetoni.

Alchilazioni enantioselettive. Iridi dello zolfo. Ciclopropil iridi solforati: applicazione alla sintesi come nuovi metodi di alchilazione. Stereochimica 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 ritronato). Funzioni carboniliche mascherate: metallo aldimmine, anioni di cianidrine protette. La funzione carbossilica nella acidazione nucleofila. 1,3-ditiani e 1,3 ditioacetali. Ditioacetali dei chetoni. Tioacetali monosolfossidi. Derivati metallici degli enoli. Acilanioni vinilloghi mascherati.

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

Parte II (35 ore)

Formazione dei doppi legami C=C

La reazione di Wittig: iridi del fosforo. Horner-Wittig: fosfonati. Stereochimica

ca della reazione di Wittig modificate. 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: alchenilborati, 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 β -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-solfonilidrazioni. Olefine per decarbossilazione ossidativa di acidi carbossilici.

Riassetamento di Claisen di allilvinil esteri. Reazioni dei composti di π -allil nichel e π -allil palladio.

I carbeni nella sintesi organica.

Aldoliche direzionale, stereoselettive ed enantioselettive.

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.

Per questo insegnamento è previsto un corso integrativo dal titolo "Chimica delle biotecnologie", tenuto dal prof. Federico Arcamone, il cui programma dettagliato (che costituisce materia d'esame) verrà reso noto nel corso delle lezioni.

33. 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 bio-genetica. Isoprene attivo. Acido mevalonico ed emiterpeni. Monoterpeni cicloesani ed iridoidi. Sesquiterpeni. Deterpeni. 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. Isoflavonoidi.

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

Testi consigliati:

J. Marn, *Secondary Metabolism*, Clarendon Press, Oxford, 1978.

P. Manitto, *Biosynthesis of Natural Products*, Ellis Horwood, Chichester, 1981.

P. Manitto, *Fondamenti di stereochimica per lo studio delle sostanze naturali*, CLUED, 1981.

Per questo insegnamento è previsto un corso integrativo dal titolo "Effetti stereoelettronici e interazioni tra antitumorali naturali e DNA", tenuto dal prof. Vincenzo Malatesta, il cui programma dettagliato (che costituisce materia d'esame) verrà reso noto nel corso delle lezioni.

34. CHIMICA DELLE FERMENTAZIONI

PROF.SSA BIANCA MARIA RANZI IN LEBANO

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 glicossilico.

Stainer, Doudoroff, Adelberg, *Il mondo dei microrganismi*, Zanichelli.

Loewy, Siekevitz, *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, acetonbutilica, propionica, acido mista. Fermentazione degli aminoacidi.

Doelle, *Bacterial Metabolism*, Academic Press.

Underkofler, Hickey, *Industrial fermentations*, Chemical Pubb. 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, tetraciclina. Produzione di bioproteine.

R. 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, aerazione, agitazione). Apparecchi di estrazione e separazione. Purificazione dei prodotti di fermentazione.

Simon, *Microbiologie industrielle et génie biochimique*, Masson.

Il corso comprende anche esercitazioni sugli argomenti trattati.

35. 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. Poliaddizione di monomeri vinilici e dienici. Polimerizzazione 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 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 Θ . Osmometria e altri metodi colligativi per la misura del peso molecolare medio numerale.

Determinazione del peso molecolare medio ponderale mediante diffusione del-

la 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 di massa dei polimeri

Morfologia di polimeri cristallini, orientamento dei cristalliti sotto tiro. 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 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, processo 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 idrocarburi (gomma naturale). Polisaccaridi (amido e cellulosa). Proteine. Acidi nucleici. Struttura primaria, secondaria e terziaria.

Tesio consigliato:

J.M.G. Cowie, Polymers, *Chemistry and Physics of modern material*, Intext books, Aylesbury, U.K.

36. SPETTROSCOPIA MOLECOLARE

PROF. GIORGIO FAVINI

a) Quantizzazione energia. Interazione e radiazione 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 vibrorotazionali 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. Eccimeri ed ecciplessi. 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. 253, 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, pag. 189-200.

Parte g) Straughan-Walker, cap. 5, pag. 161-190.

Parte h) Straughan-Walker, cap. 7, pag. 240-244, 256-288 (parziale).

37. COMPLEMENTI DI CHIMICA ORGANICA

PROF. SSA ANDREINA ALEMAGNA

- 1) *Ricerca bibliografica in chimica organica (con esercitazioni pratiche).*
- 2) *Cobranti.* Origine del colore. Gruppi cromofori e gruppi auxocromi. Sistemi di descrizione del colore. Classificazione dei coloranti: a) secondo la struttura chimica: col. azoici; col. polimetinici; col. carbonilici; col. aza-(18)-annuleni; col. del di - e trifenilmetano; col. allo zolfo; b) secondo i metodi di applicazione e i substrati interessati. Esempi delle principali classi chimiche di coloranti con riferimento alla sintesi, alle proprietà, all'uso e al metodo di applicazione.
- 3) *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.).
- 4) *Pesticidi.* Insetticidi. Fungicidi. Classificazione secondo la struttura chimica e secondo il modo di azione. Alcuni esempi delle classi con sintesi e proprietà.

38. CHIMICA DEI COMPOSTI ELEMENTORGANICI

PROF. ALESSANDRO PASINI

Metalli alcalini e alcalino-terrosi.

Loro complessi. Criptati, etericorona. Effetto templato.

Interazione con substrati organici. Addotti con composti aromatici.

Litio alchili, loro complessi e reattività.

Mercurio.

Organomercurio, preparazione e reattività.

Alluminio.

Alluminio alchili. Preparazione, reattività con olefine. Idruri. Polimerizzazione delle olefine.

Polarizzazione dei legami.

Alcol deidrogenasi. Merwin-Pondorf. Idrolisi di esteri e peptidi coordinati. Acidità dell'acqua coordinata. Formazione di basi di Schiff.

Elementi di transizione.

Cenni di magnetismo, crystal field: Complessi ad alto e basso spin. Distorsione

di Jan-Taller. Spettri elettronici. Limitazione del crystal field e cenni alla teoria dell'orbitale molecolare.

Complessi classici.

Leganti. Isomerie. Aspetti conformazionali. Stereosellettività. Stabilità cinetica e termodinamica. Effetto chelante. Reattività. Reazioni di scambio. Effetto trans. Ossidoriduzioni, via sfere esterne ed interne. Stabilità degli stati di ossidazione.

Complessi con leganti pigrco acidi.

Metallo carbonili mono-e polinucleari. Ioni carbonilati. Carboni idruri. Carbonil alogenuri. Complessi degli isonitrilli. Complessi con N_2 , NO, fosfine, arsine, ecc., cianuri e leganti pigrco delocalizzati.

Composti organometallici dei metalli di transizione.

Composti con olefine, olefineconjugate: Metallo ciclopentadienili e metallo areni. Composti dell'acetilene e loro reattività. Derivati allilici e polienilici. Il legame sigma metallo-carbonio. I legami pigrco metallo-carbonio: carbeni e carbin.

Reattività dei composti organometallici.

Flussionalità. Reazioni elementari organometalliche: acidità basicità, addizioni ossidative, migrazione-inserzione.

Reazioni di accoppiamento. Reattività del nichel allili.

Organocuprati. Reazioni di Rh (I). Complessi dell'ossigeno e loro reattività.

Catalisi omogenea - Principi e processi.

39. CRISTALLOCHIMICA

PROF. MICHELE CATTI

Il corso di Cristalloghica fornisce le conoscenze chimiche e fisiche di base sui solidi cristallini ideali (non difettivi), con particolare accento rivolto al ruolo delle proprietà strutturali. Nella prima parte del corso si esaminano il comportamento statico e dinamico degli atomi e gli stati stazionari degli elettroni nel reticolo cristallino periodico, alla luce del concetto di zona di Brillouin. Nella seconda parte viene considerata la configurazione strutturale atomica dei principali tipi di solidi (ionici, covalenti e molecolari), ricercando i fattori da cui essa dipende e ricorrendo a diversi esempi specifici; inoltre uno spazio apposito è dedicato allo studio delle trasformazioni tra fasi cristalline a struttura diversa, nei suoi aspetti sia atomistici sia termodinamici.

L'energia di coesione di atomi e molecole nello stato cristallino

- energia statica: modello semiempirico di Born-Mayer; metodo di Ewald per il calcolo delle interazioni elettrostatiche tra ioni;

- energia vibrazionale: dinamica reticolare nell'approssimazione armonica; relazioni di dispersione, modi normali di vibrazione, fononi acustici e ottici; legame con le proprietà termodinamiche.

Il legame chimico nei solidi

- effetto della periodicità cristallina su livelli energetici e funzione d'onda elettronica: teorema di Bloch, bande di energia, modello di Kronig-Panney dell'elettrone in una buca di potenziale periodica;
- proprietà elettroniche e ottiche di isolanti e semiconduttori, ionicità e covalenza nei solidi: teoria di Phillips-Van Vechten.

Fattori che influenzano la struttura dei solidi cristallini

- effetti sterici, impacchettamenti compatti, principali tipi strutturali dei solidi inorganici più semplici, relazioni tra struttura e proprietà chimico-fisiche;
- tipo di legame chimico: direzionalità del legame covalente; effetti elettronici; delbridizzazione degli orbitali e stato semimetallico; configurazione degli elettroni d; distorsione Jahn-Teller;
- cristalli molecolari: forze dispersive; teoria di Kitaigorodskii dell'impacchettamento delle molecole nello stato solido; ruolo strutturale del legame idrogeno.

Trasformazioni strutturali allo stato solido

- classificazione termodinamica e strutturale delle transizioni di fase;
- parametro d'ordine e teoria di Landau delle trasformazioni di fase;
- proprietà di interesse applicativo collegate ai cambiamenti strutturali ferrocici (ferroelettricità, ferroelasticità, ferromagnetismo).

40. COMPLEMENTI DI CHIMICA FISICA

PROF. EMANUELE ORTOLEVA

Richiami su vettori e sistemi di coordinate.

Vettori, prodotto scalare e vettoriale. Campi vettoriali, gradiente, divergenza, rotore, teoremi di Gauss e di Stokes.

Sistemi di coordinate qualsiasi: integrali di superficie e integrali di volume, il determinante jacobiano.

Gradiente, divergenza e rotore in un sistema di coordinate curvilineo localmente ortogonale. Il Laplaciano in coordinate sferiche.

Funzioni di variabile complessa.

Numeri complessi. Formula di De Moivre, radici di un numero complesso, Formula di Eulero, funzioni complesse, funzioni a valori multipli, superfici di Riemann.

Funzioni analitiche, teorema di Cauchy, formula integrale di Cauchy.

Serie complesse: serie di Taylor e di Laurent. Zeri e singolarità di una funzione. Teorema dei residui e sue applicazioni.

Serie di Fourier.

Definizione delle serie di Fourier. Proprietà di parità. Serie in seno e in coseno.

Forma complessa delle serie di Fourier.

Convergenza puntuale e convergenza in media, disuguaglianza di Bessel e equazione di Parseval.

Applicazioni delle serie di Fourier.

La funzione Delta di Dirac.

Funzioni a cuspidi e funzione Delta di Dirac. Sequenze Delta, rappresentazioni della funzione Delta.

Proprietà della funzione Delta.

Applicazioni della funzione Delta.

Trasformata di Fourier.

Rappresentazione di una funzione. Esempi di trasformate di Fourier. Proprietà delle trasformate di Fourier.

Teorema integrale di Fourier.

Trasformata di Fourier della funzione Delta di Dirac.

Applicazioni delle trasformate di Fourier.

Equazioni differenziali lineari del secondo ordine.

Il Wronskiano. Soluzione generale dell'equazione omogenea. L'equazione non omogenea.

Soluzioni in serie di potenze dell'equazione omogenea: il metodo di Frobenius.

Equazioni differenziali alle derivate parziali.

L'equazione della corda tesa.

Il metodo della separazione delle variabili.

L'equazione della diffusione. L'equazione di Helmholtz. Equazioni agli autovalori, le autofunzioni come insieme completo.

Il problema di Sturm-Liouville. Condizioni al contorno e ortogonalità delle soluzioni del problema di Sturm-Liouville.

Operatori: operatori aggiunti, operatori hermitiani. Proprietà degli operatori hermitiani. Commutatore di due operatori, proprietà di operatori commutanti.

Funzioni speciali usate in meccanica quantistica.

Polinomi di Legendre.

Polinomi associati di Legendre e armoniche sferiche.

Proprietà delle armoniche sferiche.

Testi consigliati:

E. Butkov, *Mathematical Physics*. Addison-Wesley Publishing Co.

K.F. Riley, *Mathematical Methods for the Physical Sciences*. Cambridge University Press.

41. 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 - Diagramma 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 su trattamenti termici. Punti critici. Influenza della velocità di raffreddamento. Le curve di Bain. La temperatura 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.

42. CHIMICA INORGANICA SUPERIORE

PROF.SSA FRANCA MORAZZONI

L'insegnamento di chimica inorganica superiore è rivolto agli studenti di chimica e chimica industriale che desiderano approfondire, nel triennio di applicazione, le nozioni di chimica inorganica apprese nel biennio propedeutico. Il corso che, nell'attuale piano di studi, è preceduto dai due insegnamenti di Chimica Generale e Inorganica, fa ad essi riferimento per quanto concerne la problematica fondamentale della chimica inorganica. È utilmente affiancato, per quanto riguarda la trattazione approfondita della chimica inorganica, dagli insegnamenti di: complementi di matematica, chimica quantistica, chimica teorica, spettroscopia, strutturalistica, stereochimica inorganica oppure cristallografia inorganica, chimica dei composti organici, chimica fisica dello stato solido, scienza dei metalli. È scopo primo del corso informare gli studenti sull'origine e lo sviluppo degli argomenti alla base della attuale ricerca in chimica inorganica.

Indicazione dei contenuti

I contenuti del corso sono raggruppabili in due temi principali:

1) struttura elettronica e natura del legame chimico nei composti di coordinazione dei metalli di transizione, mono e polinucleari.

2) sintesi, struttura e reattività, aspetti modellistici dei composti di coordinazione mono e polinucleari, dei metalli di transizione.

1) Richiami di meccanica quantistica, fondamenti di teoria dei gruppi.

Modelli di calcolo delle energie elettroniche nei complessi dei metalli di transizione: il modello dell'orbitale molecolare (MO), la sovrapposizione angolare (Angular-Overlap), il modello del campo dei leganti. Energie di ioni d^n in campi di leganti a simmetria variabile. Diagramma di Tanabe e Sugano.

Tecniche spettroscopiche di indagine delle energie elettroniche: richiami di spettroscopia elettronica, interpretazione degli spettri elettronici dei composti dei metalli di transizione in campi di leganti a differente simmetria. Esercizi.

Principi di magnetismo: equazione di Van Vleck; misure di suscettività, interazione intermolecolare, equilibrio di spin. Esercizi.

2) a - La problematica dei complessi mononucleari dei metalli di transizione nei bassi stati di ossidazione: dalle teorie di Werner alle sintesi di Malatesta; recenti applicazioni alla catalisi omogenea ed eterogenea.

b - I sistemi polinucleari: l'origine, le sintesi di Chini; l'applicabilità alla catalisi omogenea ed eterogenea.

c - Indagine spettroscopica e spettromagnetica dei complessi mono e polinucleari. Esempi di ricerche effettuate ed in atto.

d - I complessi dei metalli di transizione come modelli di funzionamento di proteine respiratorie e metallo enzimi.

Tesi consigliati:

F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*; IV Edition.

F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons (1963).

R.S. Drago, *Physical methods in Chemistry*, W.B. Saunders Company (1977).

A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier (1968).

F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall (1973).

L. Malatesta, S. Cenini, *Zerovalent compounds of metals*, Academic Press (1974).

43. ELETTROCHIMICA

PROF. GIUSEPPE BIANCHI

Programma

Parte I - Generalità e definizioni

Pile e generatori. Elettrolizzatori. Rendimenti di corrente. Fattori che deter-

minano i rendimenti di corrente. Voltametri 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 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. Interazione soluto-solvente. Interazione con scambio di protoni. Interazioni elettrostatiche ione dipolo. Energie di idratazione degli ioni. Numero di idratazione. Interazione 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 media. Dipendenza dei coefficienti d'attività ionica media dalla concentrazione. Determinazione non elettrochimica dei coefficienti d'attività ionica media.

Parte III - Energia 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°) di pile e di coefficienti d'attività ionica media (γ_{\pm}) 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°). 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 non 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. Massini, *Elettrochimica*, Tamburini-Masson, 1976, Milano.

44. 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 di L_2 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 ad antisimmetria

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

Elementi di struttura atomica

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

45. CINETICA CHIMICA

PROF. PAOLO CARNITI

Introduzione

Richiami dei concetti fondamentali di cinetica chimica svolti in altri corsi.

Teorie cinetiche

Teoria delle collisioni. Teoria dello stato di transizione.

Catalisi

Catalisi omogenea. Meccanismi catalitici. Catalisi acido-basica generale e specifica. Relazione di Brønsted.

Catalisi enzimatica

Meccanismo di Michaelis-Menten. Reazioni con due intermedi e reazioni reversibili. Inibizione da substrato. Meccanismi di inibizione. Reazioni con due substrati. Effetto del pH. Effetto della temperatura.

Modelli matematici in cinetica chimica

Impostazione del modello. Metodi di integrazione numerica. Metodi di ottimizzazione. Significatività dei parametri ottimizzati. Discriminazione tra modelli possibili.

Testi di consultazione:

J.W. Moore, R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, J. Wiley, New York, 1981.

K.J. Laidler, P.S. Bunting, *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*, Oxford University Press, Oxford, 1973.

D.V. Roberts, *Enzyme Kinetics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1977.

46. 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 LCAO. Molecola idrogeno.

Teoria dell'elettrone 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-fotone. 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

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

Diffusione

Entropia di mescolamento. Termodinamica di formazione di vacanze. 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 della 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*, Trad. Spinedi, Paron, Bologna.

47. 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 di 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 volatura, interstiziale, per fatica, sotto sforzo, filoforme, per sfregamento. Danneggiamento da idrogeno. Corrosione delle strutture interrate. Corrosione biologica. Corrosione marina. Corrosione atmosferica. 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 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, 1979.

48. CHIMICA FISICA DELLE INTERFASI

PROF. SSA SILVIA ARDIZZONE

Programma del corso

Nello svolgimento del corso si intende porre l'accento sui principi fondamentali che determinano il comportamento dei diversi sistemi interfase. Nei vari casi esaminati la trattazione di base verrà integrata dalla descrizione di sistemi e processi significativi da un punto di vista tecnologico.

Termodinamica delle superfici

Definizione di tensione superficiale ed energia libera di superficie. Descrizione convenzionale della regione interfase e grandezze termodinamiche relative. Adsorbimento. Equazione di adsorbimento di Gibbs. Isoterme di adsorbimento ed equazioni di stato della superficie per tipi di adsorbimento diversi.

Potenziali elettrici alle interfacce

Definizione di potenziale elettrochimico; potenziali Volta, Galvani e di superficie; il doppio strato elettrico; strato diffuso; modello di Gouy-Chapman; strato compatto; modello di Stern.

Interfase Liquido-Gas

Caratteristiche singolari delle superfici dei liquidi; pressione di Laplace; equazione di Kelvin. Metodi di misura della tensione superficiale.

Interfase Liquido-Liquido

Spandimento ed adesione. I film di spandimento. Monostrati insolubili. Adsorbimento: applicazioni (tensioattivi, micelle). Emulsioni.

Interfase Solido-Gas

Tensione superficiale ed energia libera per le superfici solide. Adsorbimento fisico. Isoterme di adsorbimento sperimentali e teoriche. Isoterma di Langmuir. Equazione BET. Determinazione dell'area superficiale. Calori di adsorbimento. Adsorbimento su solidi porosi.

Interfase Solido-Liquido

Lo spandimento. Angoli di contatto. Tensione di adesione ed energia di coesione. Tensione superficiale critica e bagnabilità di superfici solide. L'adsorbimento all'interfase solido-liquido: tipi di isoterme, loro determinazione ed interpretazione. La catalisi. La flottazione.

Interfacce elettrificate

Teorie sul doppio strato elettrico per le interfacce polarizzabili e reversibili.

Interfase ossido-soluzione elettrolitica: caratteristiche singolari ed inadeguatezza dei modelli tradizionali.

Sistemi colloidali

Definizione e classificazione. Stabilità ed instabilità termodinamica di sistemi colloidali. Proprietà ottiche. Proprietà reologiche. Proprietà elettriche; metodi sperimentali per la determinazione dei parametri elettrici; misure elettrocinetiche.

Stabilità di sospensioni liofobe

Significato di stabilità. Tipi di interazioni tra particelle. Repulsione elettrostatica tra doppi strati: sovrapposizione di doppi strati piani. Interazioni attrattive; forze di Van der Waals. Curve energia potenziale-distanza. Teoria DLVO. Cinetica di flocculazione. Stabilizzazione sterica.

49. STEREOCHIMICA INORGANICA

PROF. ANGELO SIRONI

Nel corso verranno esaminati alcuni semplici modelli teorici che permettono di descrivere e prevedere la stereochimica delle molecole inorganiche e metallorganiche.

Gli strumenti necessari alla formulazione di tali modelli, quali la teoria dei gruppi, la teoria delle perturbazioni ed alcuni metodi approssimati per il calcolo degli orbitali molecolari (Huckel ed Huckel esteso) verranno descritti attraverso esempi.

Introduzione

a) Cenni sui metodi che permettono di determinare la geometria e la configurazione assoluta delle molecole; b) fattori che influenzano i parametri di legame; c) raggi atomici, ionici, covalenti, metallici e di van der Waals.

Stereochimica dei composti degli elementi dei blocchi (s) e (p)

a) Teoria di Gillespie-Nyholm (VSEPR); b) orbitali ibridi; c) diagrammi di Walsh; d) teorema di Jahn-Teller (al secondo ordine); e) metodo dello overlap angolare (AOM); f) legami $2c-2e$, $3c-2e$, $3c-4e$.

Stereochimica dei composti dei metalli di transizione

Oltre ai modelli precedentemente formulati verranno utilizzate le teorie del campo cristallino e del campo dei leganti.

Testi consigliati:

J.K. Burdett, Molecular shapes, J. Wiley & Sons (1980).
R.J. Gillespie, Molecular Geometry, Van Nostrand (1972).
B.M. Gimarc, Molecular structure and bonding, Academic Press (1979).
I.E. Fergusson, Stereochemistry and bonding in inorganic chemistry, Prentice Hall (1974).

50. CHIMICA TEORICA

PROF. GABRIELE MOROSI

Obiettivi della chimica teorica

Hamiltoniana classica. Hamiltoniana nel sistema di laboratorio e hamiltoniana interna.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer. Le superfici di energia potenziale. Effetto Jahn-Teller. Effetto Renner-Teller. Correzioni diabatiche.

Moto nucleare

Gli stati legati: moti rotazionali e vibrazionali. Potenziali modello.

Gli stati non legati. Cenni di teoria della collisione: trattazione classica, quantistica, semiclassica.

Trattazione quantistica del campo elettromagnetico. Seconda quantizzazione. Emissione spontanea ed indotta ed assorbimento indotto. Interazione con n fotoni.

Cenni di meccanica relativistica classica. L'equazione di Klein-Gordon. L'equazione di Dirac. I momenti magnetico e di spin dell'elettrone. Il fattore g .

L'hamiltoniana elettronica. La molecola-ione idrogeno. L'approssimazione orbitale e l'approssimazione lcao. Metodi di Thomas-Fermi e di Hartree-Fock. Proprietà delle funzioni Hartree-Fock. Il metodo di Roothaan e il problema delle basi.

La correlazione elettronica. Il metodo interazione di configurazione. Configurazioni aventi simmetria spaziale e di spin. Il metodo genealogico.

La matrice densità.

I metodi MC-SCF e UHF. Gli operatori di proiezione.

Il metodo del legame di valenza. Il metodo dell'accoppiamento di spin. Le strutture covalenti. L'approssimazione dell'accoppiamento perfetto. Gli orbitali ibridi. Le strutture ioniche e gli orbitali polarizzati.

Le funzioni di gruppo generalizzate e il problema dell'hamiltoniana efficace. I metodi semiempirici e i metodi di pseudopotenziale.

I metodi basati su hamiltoniane modello. Il metodo di Huckel. Collegamento tra i metodi della chimica teorica e i metodi della fisica dello stato solido.

La meccanica molecolare.

Testi consigliati:

F.L. Pilar, Elementary quantum chemistry.

R.E. Moss, Advanced molecular quantum mechanics.

R. McWeeny, B.T. Sutcliffe, Methods of molecular quantum mechanics.

51. FOTOCHIMICA (CORSO LIBERO PAREGGIATO)

PROF. IGNAZIO RENATO BELLOBONO

Programma del Corso:

1) *Stati eccitati*

a) *Produzione e proprietà degli stati eccitati. Fattori determinanti l'intensità*

- degli spettri d'assorbimento. Tipi di transizioni. Metodi di produzione di stati eccitati. Proprietà degli stati eccitati. Energia degli stati eccitati.
- b) *Fenomeni di decadimento*. Transizioni radianti. Fluorescenza, fosforescenza, fluorescenza ritardata. Transizioni non radianti.
- c) *Spegnimento di stati eccitati*. Eccimeri. Eclissi. Processi di spegnimento e loro meccanismo.

II) *Determinazione dei meccanismi delle reazioni fotochimiche.*

Natura dei reagenti e dei prodotti. Rese quantiche. Identificazione spettroscopica diretta dei processi primari. Identificazione di processi primari di fotodecomposizione mediante radicali liberi. Tecniche cinetiche nella determinazione dei meccanismi fotochimici. Studi di fluorescenza e fosforescenza. Intersystem crossing.

III) *Reazioni di specie prodotte fotochimicamente.*

- a) *Cromofori C=O*. Reazioni degli stati $C=O$ ($n-\pi^*$). Reazioni di rottura in α . Reazioni di rottura in β . Astrazione di idrogeno. Fotocicloaddizioni. Fotoossidazioni.
- b) *Cromofori C=C*. Isomerizzazione cis-trans. Reazioni concertate. Reazioni di cicloaddizione non concertate. Fotoossidazioni.
- c) *Cromofori aromatici*. Fotoisomerizzazioni. Reazioni di fotoaddizione. Reazioni di fotosostituzione.
- d) *Cromofori azotati*.
- e) *Cromofori saturi*.
- f) *Fotochimica di sistemi polimerici*. Fotopolimerizzazione. Fotoreticolazione. Fotoinnesto. Processi di fotodegradazione e fotostabilizzazione.

IV) *Aspetti applicativi della fotochimica.*

Tecnologie fotochimiche nei processi industriali.
Fotochimica atmosferica e fenomeni di inquinamento ambientale.
Il processo fotografico.
Sistemi fotocromici.
Conversione di energia solare.

V) *Metodi sperimentali in fotochimica ed esercitazioni pratiche.*

Sorgenti ottiche. Isolamento della radiazione monocromatica per studi fotochimici (monocromatori e filtri ottici). Misure di intensità di radiazione (fotomoltiplicatori ed altri fotorivelatori, radiometria, attinometria). Spettrometria di assorbimento di transienti (fotolisi a impulso convenzionale e a laser). Spettrometria di fluorescenza e fosforescenza. Determinazione di rese quantiche.

Il Corso di Fotochimica è destinato agli studenti degli ultimi anni dei Corsi di Laurea in Chimica, Chimica Industriale e Fisica, e si svolgerà anche sotto forma di Seminari tenuti dai Dr. Bruno Marcandalli e Elena Selli.

52. CHIMICA FISICA DELLO STATO SOLIDO

PROF. SERGIO PIZZINI

Parte prima: Termodinamica delle fasi

Definizione di fase, potenziali termodinamici per le fasi chiuse ed aperte, equilibrio fra le fasi, diagrammi di fase.

Decomposizione delle fasi (smiscelamento decomposizione spinodale), fluttuazioni di composizione nelle fasi, fasi non stechiometriche.

Parte seconda: Difetti nei solidi.

Solidi ideali e solidi reali. Difetti di equilibrio e di non equilibrio.

Effetto di campi di deformazione elastica, di campi elettrici e magnetici sulla concentrazione dei difetti.

Difetti di punto, configurazione dei difetti di punto, concentrazione dei difetti di punto (caso di equilibrio).

Difetti di linea e di volume (generalità).

Difetti di punto nelle fasi ad un componente. Configurazione dei difetti di punto nel silicio: dipendenza della configurazione dei difetti dalla temperatura (transizione da difetti puntuali a difetti estesi).

Difetti di punto nelle fasi a più componenti. Configurazione dei difetti di punto nei solidi ionici. Influenza della loro presenza sulle proprietà chimiche e fisiche.

Difetti estesi nei solidi: dislocazioni, difetti di impaccamento, bordi di grano, precipitati.

Parte terza: Proprietà elettriche e di trasporto dei solidi.

Isolanti, conducibilità ionica degli isolanti, relazione conducibilità-struttura.

Semiconduttori, proprietà elettroniche dei semiconduttori, effetto del disordine sulla struttura elettronica dei semiconduttori.

Carattere donore o accettore dei difetti di punto e delle impurezze.

Relazioni fra proprietà elettriche e concentrazione dei difetti nelle fasi non stechiometriche.

Parte quarta: Solidi amorfi.

Definizione di stato amorfo e vetroso. Preparazione e struttura delle fasi amorphe. Proprietà elettriche e magnetiche dei solidi amorfi.

Letture suggerite:

C. Kittel, "Thermal Physics", W.H. Freeman e Co., San Francisco (1980).

J.H. Crawford Jr. e L.M. Slifkin, "Point defects in solids", Plenum Press (1972).

O. Madelung, "Introduction to Solid state Theory", Springer Verlag, Berlino (1978).

F.A. Kroeger, "The chemistry of imperfect crystals", Vol. I, II, III, North Holland, Amsterdam (1973).

CONSIGLIO DEL CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

PRESIDENTE

Prof. Giorgio Favini - Dipartimento di chimica fisica ed elettrochimica - Sezione A - Via Gdgi, 19

SEGRETARIO

Prof. Michele Catti - Dip. chimica fisica ed elettrochimica - Sezione A - Via Gdgi, 19

SEGRETERIA DEL C.C.L.

Sig. Orazio Maccarone - Via Venezian, 21
Orario 9-12 dal lunedì al venerdì

Informazioni

Modali piani di studio

Orario delle lezioni

Domanda di entrata in tesi

Varie

RAPPRESENTANTI DEGLI STUDENTI NEL C.C.L.

Sig. Riccardo Carli

Sig. Gianluca Ottolina

Sig. Massimo Pezzola

COMMISSIONE PIANI DI STUDIO E TRASFERIMENTI

Prof. Torquato Mussini presidente - Dip. di chim. fis. ed elettr. Sezione B

Prof. Carlo Scolastico - Dip. di chim. organica e industriale

Prof. Ugo Sartorelli - Dip. di chim. inorg. e metallorganica

COMMISSIONE PER LA TESI DI LAUREA

Prof. Francesco Sannicolò - Dip. chimica organica e industriale

Prof. Alessandro Pasini - Dip. chimica inorganica e metallorganica

Prof. Sergio Pizzini - Dip. chimica fisica ed elettrochimica sez. B

Prof. Mario Raimondi - Dip. chimica fisica ed elettrochimica sez. A

Prof. Mirella Sansoni - Ist. chimica strutturistica inorganica

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA ELENCO ALFABETICO DEGLI INSEGNAMENTI

	programma	n°	pag.
CHIMICA ANALITICA		16	37
CHIMICA DEI COMPOSTI ELEMENTORGANICI		38	46
CHIMICA DEI COMPOSTI ETEROCICLICI		25	48
CHIMICA DELLE FERMENTAZIONI		34	82
CHIMICA DELLE SOSTANZE ORGANICHE NATURALI		33	81
CHIMICA FISICA I		18	60
CHIMICA FISICA II		21	62
CHIMICA FISICA DELLE INTERFASI		48	97
CHIMICA FISICA DELLO STATO SOLIDO		52	101
CHIMICA FISICA ORGANICA		29	75
CHIMICA GENERALE ED INORGANICA I		1	35
CHIMICA GENERALE ED INORGANICA II		8	46
CHIMICA INORGANICA SUPERIORE		42	90
CHIMICA MACROMOLECOLARE		35	83
CHIMICA ORGANICA I		3	38
CHIMICA ORGANICA II		10	48
CHIMICA ORGANICA APPLICATA		26	71
CHIMICA ORGANICA INDUSTRIALE		29	175
CHIMICA ORGANICA SUPERIORE		30	76
CHIMICA QUANTISTICA		44	93
CHIMICA TEORICA		50	99
CINETICA CHIMICA		45	94
COMPLEMENTI DI CHIMICA FISICA		40	88
COMPLEMENTI DI CHIMICA ORGANICA		37	86
CORROSIONE E PROTEZIONE DEI METALLI		47	96
CRISTALLOCHIMICA		39	87
ELETTROCHIMICA		43	91
ELETTROCHIMICA ORGANICA CON ESERCITAZIONI		31	78
ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA APPLICATA		24	67
ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUALITATIVA		9	47
ESERCITAZIONI DI ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA		17	58
ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA I		19	60
ESERCITAZIONI DI CHIMICA FISICA II		22	63
ESERCITAZIONI DI CHIMICA ORGANICA E DI ANALISI ORGANICA		20	62
ESERCITAZIONI DI FISICA SPERIMENTALE		14	55
ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE I		5	41
ESERCITAZIONI DI MATEMATICHE II		12	51
ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE I		2	37
ESERCITAZIONI DI PREPARAZIONI CHIMICHE II		15	56
ESERCITAZ. DI TECNICA E SINTESI SPECIALI ORGANICHE		32	80
FISICA SPERIMENTALE I		6	43

FISICA SPERIMENTALE II	13	52
FOTOCIMICA	51	99
ISTITUZIONI DI MATEMATICHE I	4	40
ISTITUZIONI DI MATEMATICHE II	11	50
METALLOGRAFIA	41	89
METODI FISICI IN CHIMICA ORGANICA	23	65
MINERALOGIA CON ESERCITAZIONI PRATICHE	7	45
SCIENZA DEI METALLI	46	94
SPETTROSCOPIA MOLECCLARE	36	85
STEREOCHIMICA INORGANICA	50	98
STRUTTURISTICA CHIMICA	28	74

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

ELENCO ALFABETICO DEI DOCENTI E LORO SEDI

(O) - Ordinario, (A) - Associato, (I) - Incaricato

			programma n° pag.	
ALEMAGNA	Andreina	(A)	Dip. di Chimica Organica e Ind.	37 86
ARDIZZONE	Silvia	(A)	Dip. di Chim. Fis. ed elettrochim.	48 97
BELLOBONO	Renato	(O)	Dip. di Chim. Fis. ed elettrochim.	51 99
BIANCHI	Giuseppe	(O)	Dip. di Chim. Fis. ed elettrochim.	43 91
CARIATI	Francesco	(O)	Dip. di chim. inorgan. e metallorg.	16 57
CARNITI	Paolo	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim.	45 94
CATTI	Michele	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	39 87
CENINI	Sergio	(O)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	1 35
CERIOTTI	Alessandro	(A)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	2 37
DANIELI	Bruno	(A)	Dip. di chim. organica e ind.	23 65
DE BIASE	Lucia	(A)	Dip. di Matematica	4 40
DEL BUTTERO	Paola	(A)	Dip. di chim. organica e ind.	20 62
DE TISI	Flavia	(A)	Dip. di matematica	11 50
FAGNANI	Gustavo	(A)	Dip. di Scienze della Terra	7 45
FARINA	Mario	(O)	Dip. di chim. org. e ind.	35 83
				175
FAVINI	Sergio	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	36 85
FAZIO	Michelangelo	(A)	Dip. di scienze fisiche	6 43
FORMARO	Leonardo	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. B	24 67
GALLUZZI	Massimo	(A)	Dip. di Matematica	5 41
GAMBA	Aldo	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. B	22 63
GARANTI	Luisa	(O)	Dip. di chim. org. e ind.	20 62
GAVEZZOTTI	Angelo	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	18 60
GENNARI	Cesare	(A)	Dip. di chim. org. e ind.	15 56
GIANINETTI	Ermanno	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	44 93
JOMMI	Giancarlo	(O)	Dip. di chimica organica e ind.	10 48
MANITTO	Paolo	(O)	Dip. di chim. organica e ind.	32 81
MAZZA	Francesco	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. B	47 96
MORAZZONI	Franca	(A)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	42 90
MOROSI	Gabriele	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	50 99
MUSSINI	Torquato	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. B	31 78
NEGRI	Pietro	(A)	Dip. di scienze fisiche	14 55
OLIVA	Cesare	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	15 60
ORTOLEVA	Emanuele	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	40 88
PAGANI	Giorgio	(O)	Dip. di chim. org. e ind.	25 68
PALMISANO	Giovanni	(A)	Dip. di chimica organica e ind.	20 62
PASINI	Alessandro	(A)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	38 86
PILEA	Demetrio	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. A	25 75
PIZZINI	Sergio	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrochim. Sez. B	52 101

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

PORTA	Francesca in Alicante	(A)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	2	37
RAIMONDI	Mario	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrocl. Sez. A	21	63
RANZI	B. Maria in Lebano	(A)	Dip. di fisiol. e biochim. gen	34	82
RICCA	Giuliana in Severini	(A)	Dip. di chimica organica e ind.	15	56
RUSSO	Giovanni	(O)	Dip. di chimica organica e ind.	3	38
SANNICOLA'	Francesco	(O)	Dip. di chimica organica e ind.	30	76
SANSON	Mirella	(A)	Ist. di strutturistica	28	74
SARTORELLI	Ugo	(A)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	9	47
SCATTURIN	Vladimiro	(O)	Ist. di strutturistica	8	46
SCOLASTICO	Carlo	(O)	Dip. di chimica organica e ind.	32	80
SIRONI	Angelo	(A)	Ist. di strutturistica	49	98
SIVIERI	Enrico	(A)	Dip. di chim. fis. ed elettrocl. Sez. B	41	89
TRASATTI	Sergio	(O)	Dip. di chim. fis. ed elettrocl. Sez. B	46	94
VALCAVI	Umberto	(A)	Dip. di chimica organica e ind.	26	71
VERRI	Maurizio	(A)	Dip. di Matematica - Politecnico	12	51
ZANDERIGHI	Giovanni Maria	(A)	Dip. di chim. inorg. e metallorg.	17	58
ZECCHI	Gaetano	(A)	Dip. di chim. org. e ind.	20	62