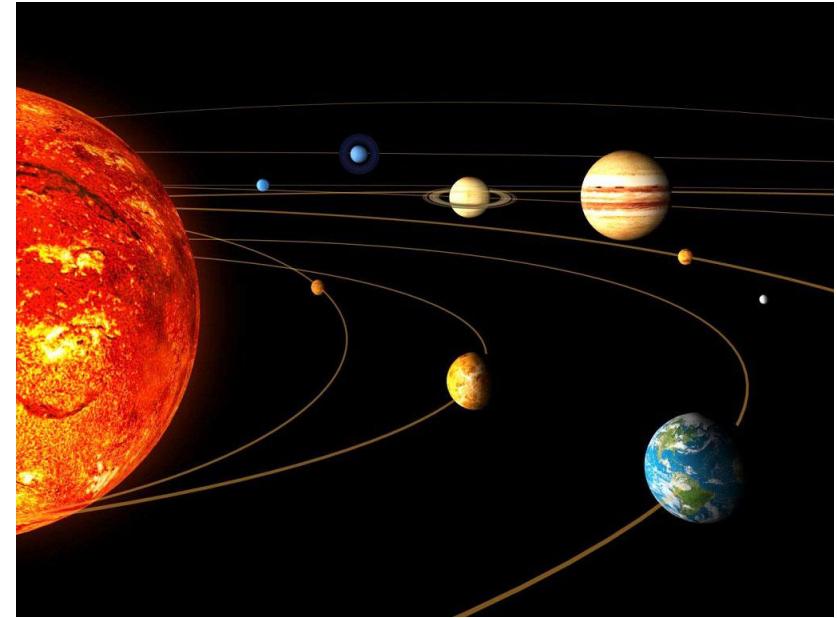
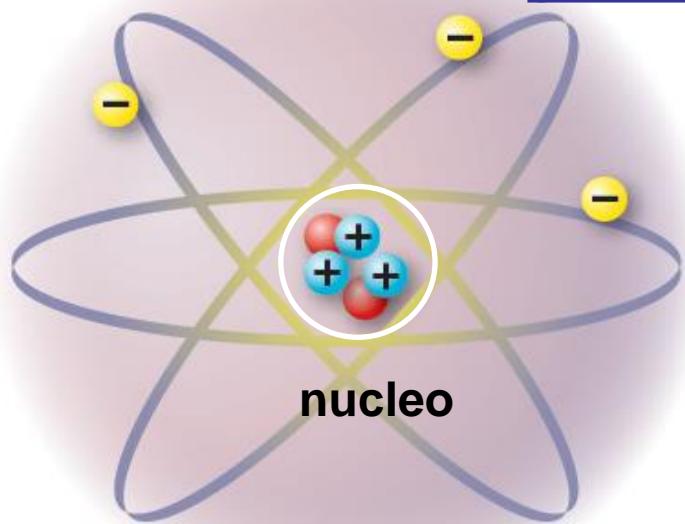


Vi ricordate il modello atomico «planetario»?

e⁻ su orbite circolari generiche



- **Alcune ottime intuizioni:**
- Atomo essenzialmente vuoto, massa atomica concentrata nel nucleo
- Nucleo carico positivamente
- Atomo elettricamente neutro: numero protoni = numero elettroni
- Elettroni localizzati in qualche modo nella «periferia» dell'atomo per giustificare l'impenetrabilità della materia
- **Ma anche dei gravi limiti, soprattutto nella descrizione degli e⁻**

Per arrivare a capire il legame chimico dobbiamo accettare un
“cambio di paradigma”

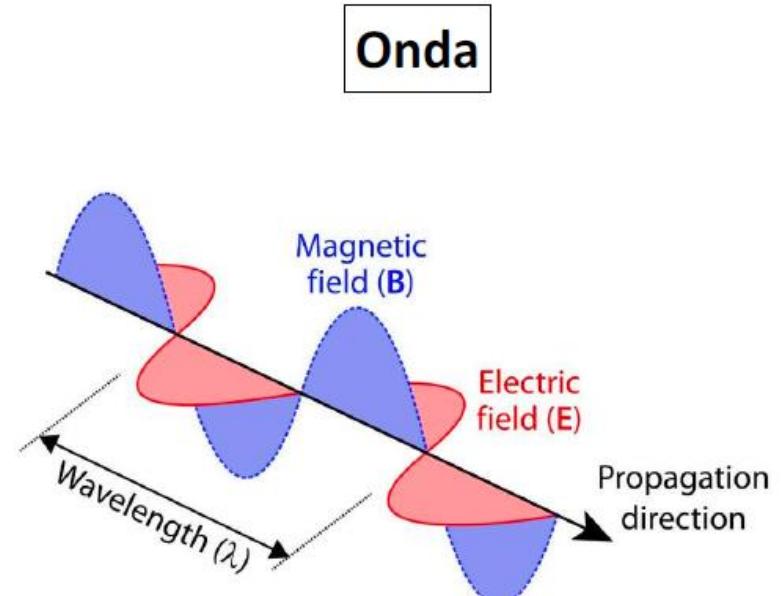
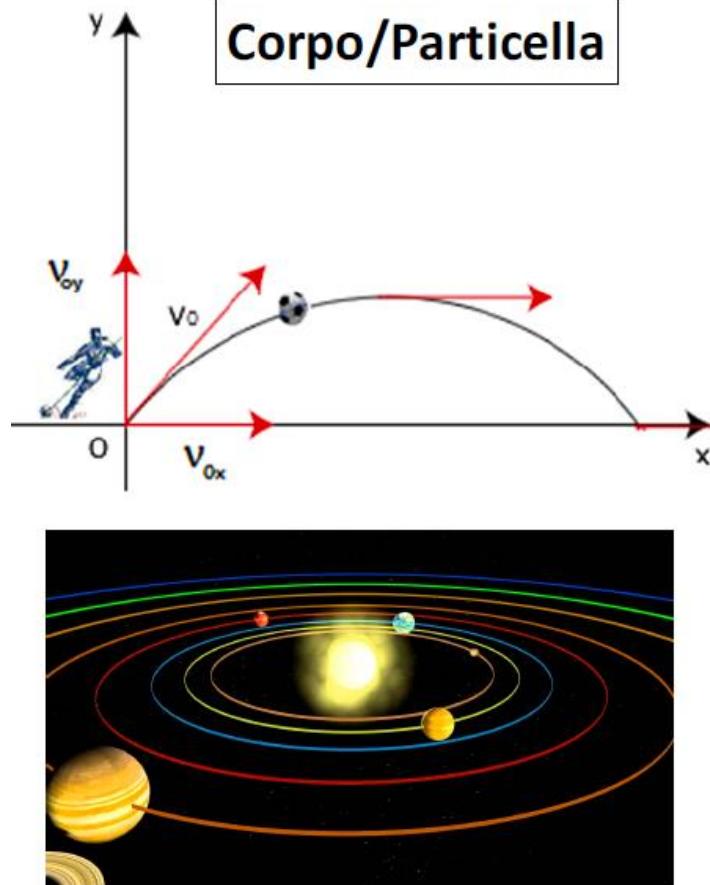


FISICA
CLASSICA

FISICA
QUANTISTICA

CRAAKK!

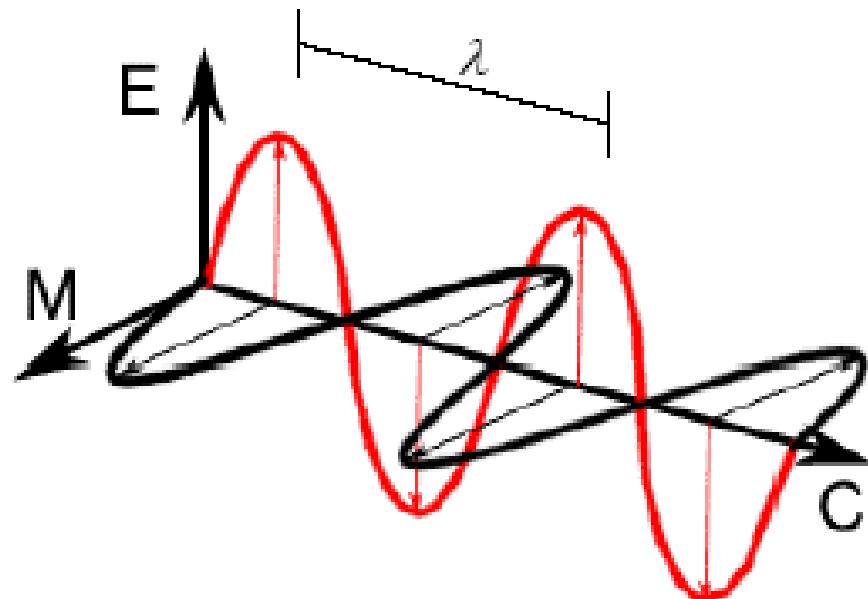
Nella fisica “classica” si fa una chiara e netta distinzione tra:



La RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

campo elettrico (E) \perp al campo magnetico (M)

velocità della luce c



Equazione generale

$$c = \lambda v$$

λ = lunghezza d'onda (m)

v = frequenza (cicli al secondo, Hz)

c = velocità della luce ($3 \cdot 10^8$ m/s)

Nanometri ($1\text{nm} = 10^{-9}$ m)

Micrometri ($1\mu\text{m} = 10^{-6}$ m)

Lo sviluppo della fisica atomica nei primi decenni del XX sec. evidenzia l'inadeguatezza dell'elettromagnetismo classico (e più in generale la meccanica classica (MC)) nello spiegare fenomeni in cui intervengono oggetti di massa e carica estremamente piccole, quali elettroni, protoni (e neutroni), atomi, molecole,

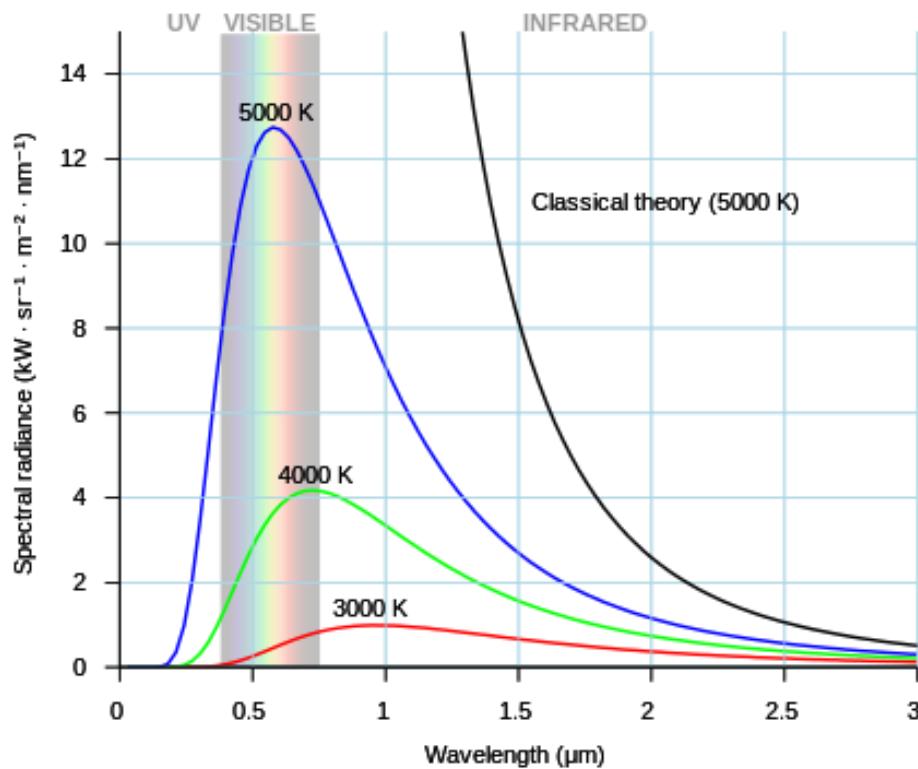
Tra questi:

- *lo spettro del corpo nero*: natura della radiazione in equilibrio con un solido ad una data T
- *l'effetto photoelettrico*
- *gli spettri atomici*
- *la "diffrazione" di particelle*
- *la dipendenza del calore specifico da T*
- *effetto Compton*

Il tentativo di spiegare questi fenomeni portò alla nascita della

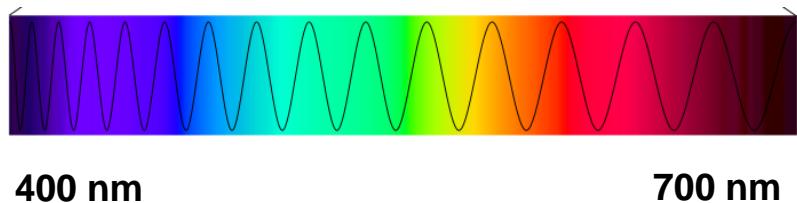
Meccanica Quantistica (MQ)

La radiazione del corpo nero



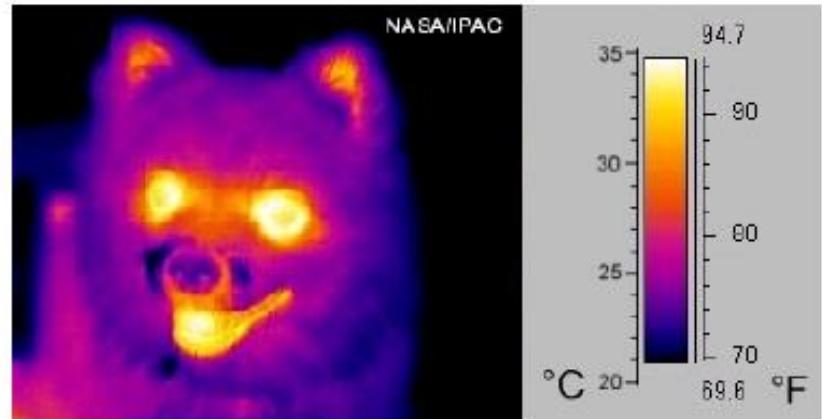
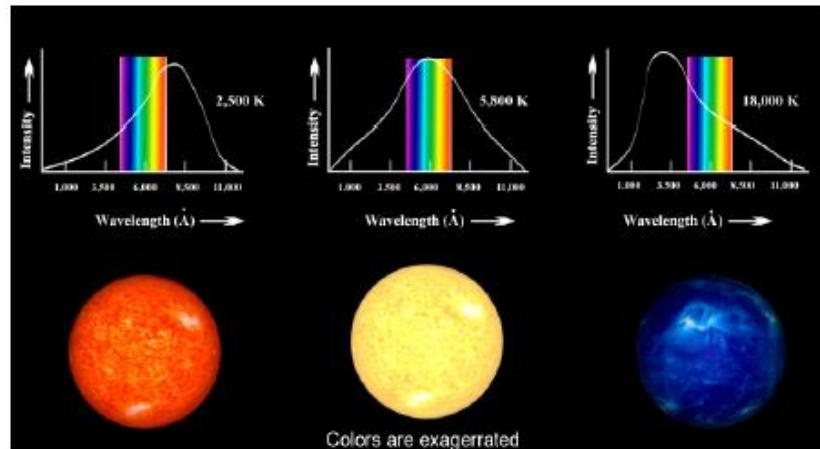
Il colore di un corpo incandescente dipende solo dalla temperatura

- man mano che la temperatura di un corpo aumenta, il colore si sposta gradualmente dal rosso verso il violetto.
- l'intensità del flusso luminoso cresce molto rapidamente con T



In fisica un corpo nero è un oggetto ideale che assorbe tutta la radiazione elettromagnetica incidente senza rifletterla, ed è perciò detto "nero" secondo l'interpretazione classica del colore dei corpi. La radiazione emessa da un corpo nero viene detta radiazione del corpo nero e la densità di energia irradiata spettro di corpo nero. (Wikipedia)

Divagazioni sul tema dell'emissione del corpo nero



Alla base di applicazioni e dispositivi

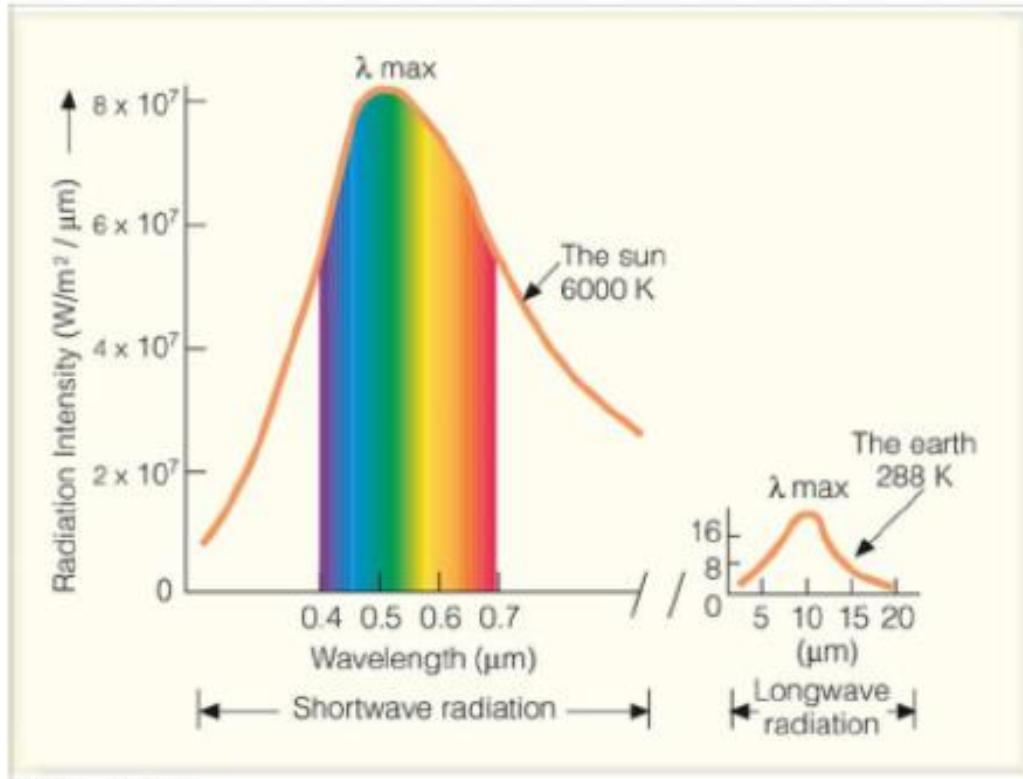
- Studi astronomici (T dei corpi terrestri)
- Termometri a IR
- Visione notturna, sistemi militari di puntamento, etc..



Divagazioni sul tema dell'emissione del corpo nero/2

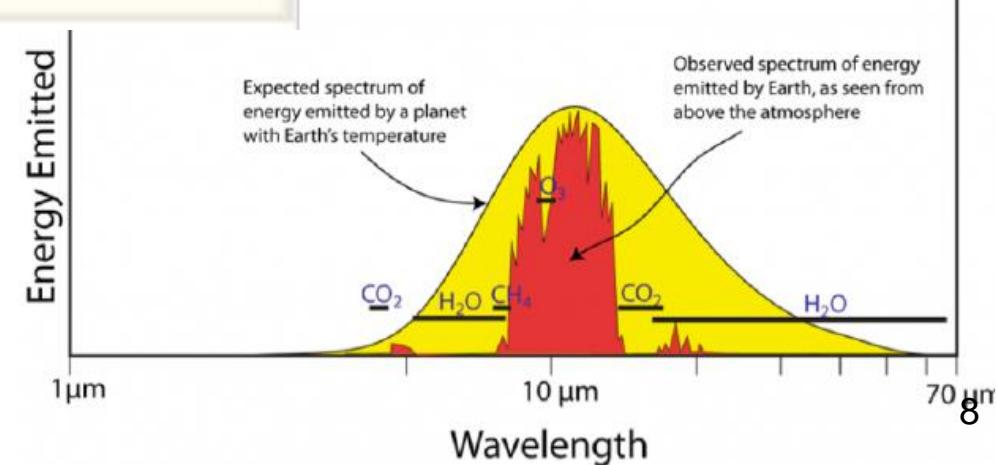
Spettro di emissione del sole

e della terra



La terra emette radiazione e.m.
nel campo delle λ micrometriche
(essenzialmente calore)

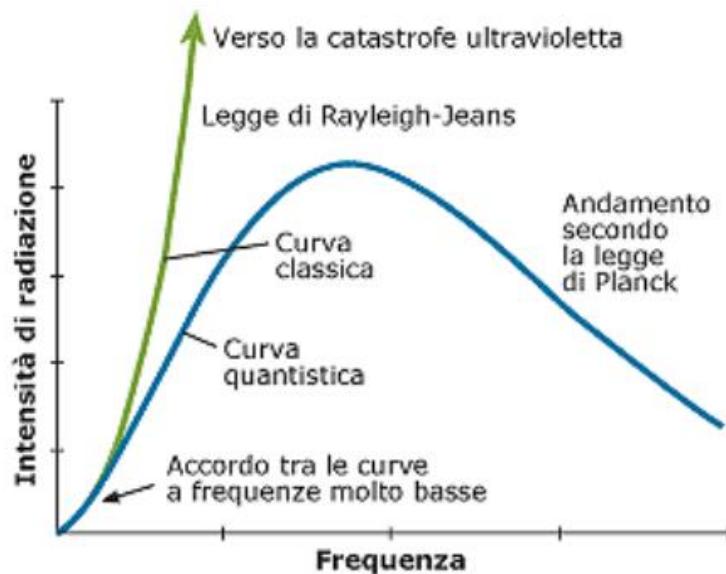
Effetto serra



Secondo la teoria classica la densità di energia dipende dal quadrato della frequenza

$$\rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \cdot \nu^2 d\nu \quad \lambda = c/\nu$$

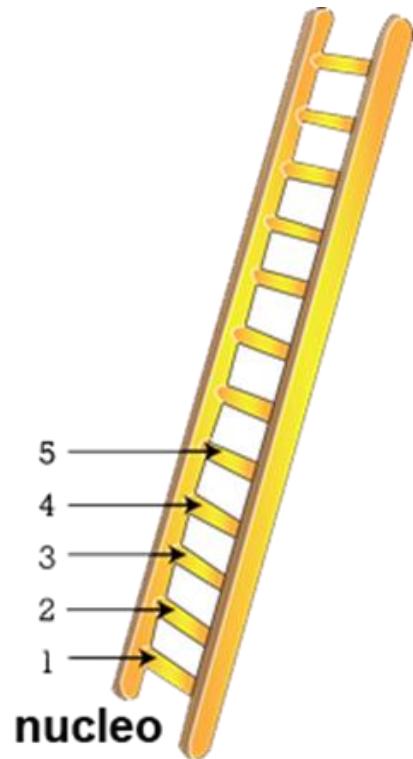
Catastrofe ultravioletta prevista dalla teoria classica
grande quantità di energia irradiata a basse λ
Irradiazione da oggetti freddi: non si avrebbe il buio!



Planck: quantizzazione dell'energia

Per spiegare la curva sperimentale Planck immagina che l'emissione sia dovuta ad oscillazioni degli elettroni negli atomi. Classicamente l'energia E associata alle oscillazioni può variare in modo continuo; nella visione di Planck **E può variare solo per multipli interi della frequenza**: secondo la legge:

$$E = nh\nu$$



Dove $h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ è la **costante di Planck**

Ipotesi di Planck:

gli oscillatori si eccitano solo se **acquistano energia di almeno $h\nu$** . Oscillatori ad alta ν non vengono eccitati: **energia grande**

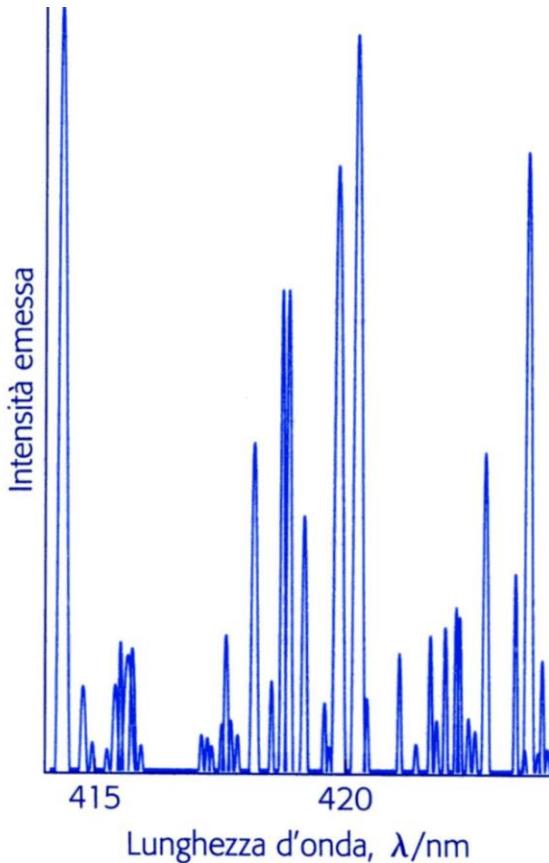
Effetto della **quantizzazione dell'energia**

Spettri atomici e molecolari

Prova diretta della quantizzazione dell'energia:

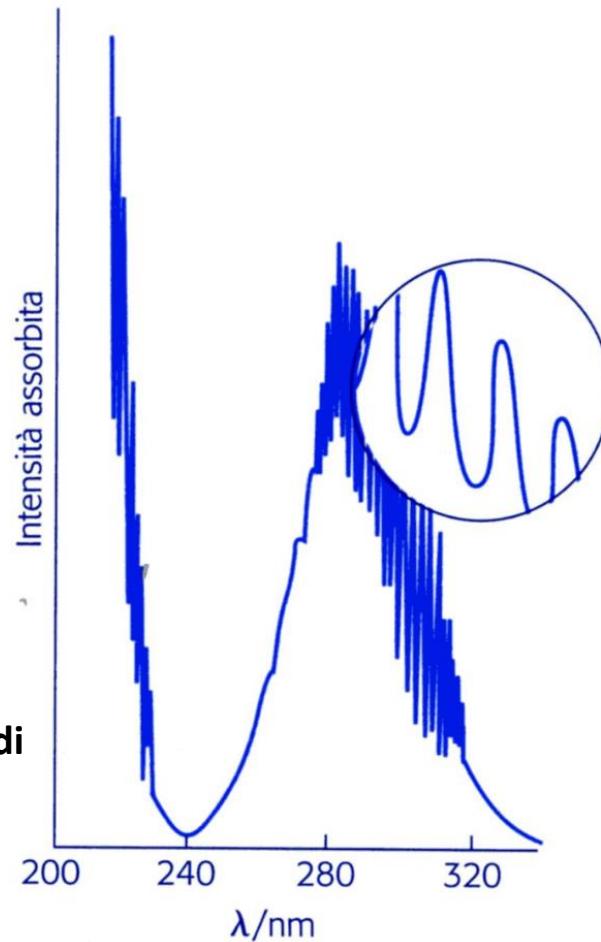
frequenze assorbite ed emesse da atomi e molecole.

Radiazione emessa o assorbita secondo **frequenze discrete**.



**Spettro della
radiazione
emessa da atomi
di ferro eccitati**

**Spettro di
assorbimento
della molecola di
 SO_2**



Energia di atomi o molecole circoscritta a valori discreti

l'energia assorbita o emessa in quantità discrete.

$$\Delta E = h\nu$$

Quantizzazione dell'energia del campo e.m. e degli atomi in oscillazione

Il dualismo onde-particelle

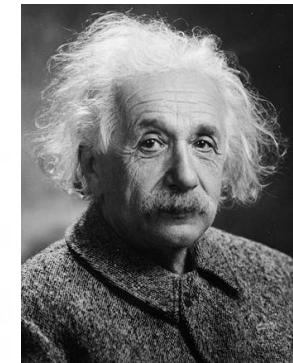
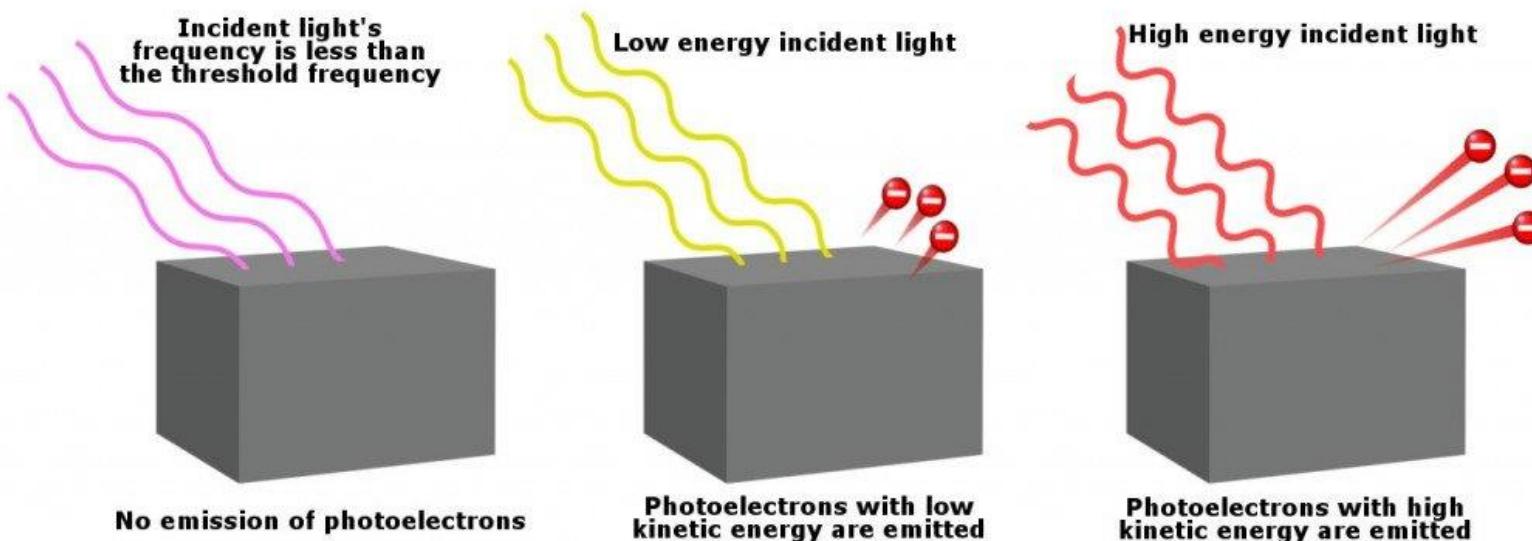
Problemi per la fisica classica:

- la radiazione e.m. ha anche caratteristiche tipiche delle particelle.
- gli elettroni mostrano anche caratteristiche tipiche delle onde.

Il carattere corpuscolare della radiazione e.m.

La radiazione e.m. di frequenza ν può avere solo valori di energia $0, h\nu, 2h\nu$

Hip: "particelle di radiazione" di energia $h\nu$, i fotoni.



Nobel per la
fisica nel
1905

Evidenze sperimentali : **effetto fotoelettrico**: metalli esposti alla radiazione ultravioletta producono degli elettroni
"proiettile corpuscolare": fotone di energia $h\nu$.

La natura ondulatoria delle particelle

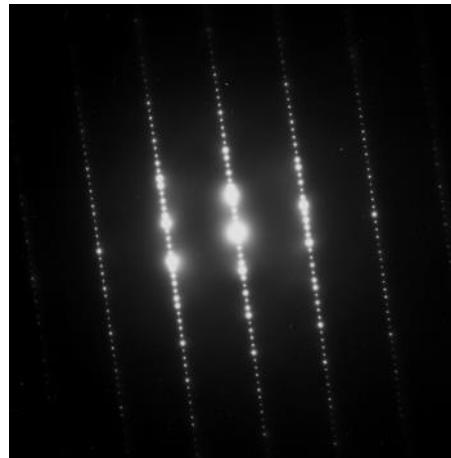
Diffrazione degli elettroni da parte di un cristallo (Davisson e Germer, 1925, diffrazione di elettroni da una sottile lamina d'oro)

La diffrazione è proprietà delle onde, interferenza costruttiva o distruttiva (max e min di intensità)



Wide angle view of TEM diffraction tilting.

By P. Fraundorf - Own work, CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16529529>



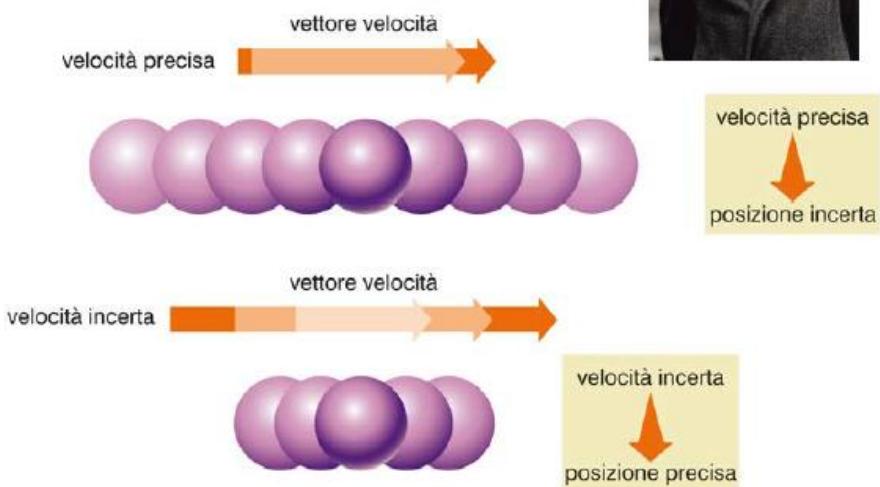
Typical electron diffraction pattern obtained in a TEM with a parallel electron beam

By Oysteinp at the English language Wikipedia, CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3193481>

Evidenza che le particelle possiedono proprietà ondulatorie.
Concetti classici di onda e particella fusi su scala atomica

Principio di indeterminazione di Heisenberg

$$\Delta v \Delta x = \text{cost}$$

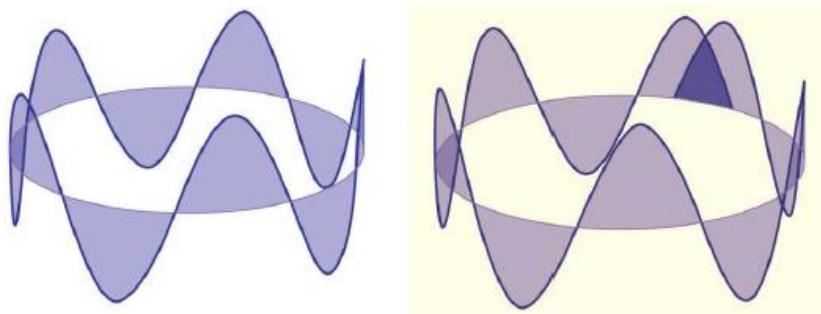


Non possiamo determinare contemporaneamente con errore minimo a piacere la **posizione** e la **velocità** di un e-

Lunghezza d'onda di De Broglie



$$\lambda_D = \frac{h}{mv}$$

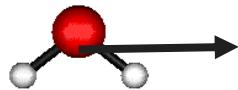


È possibile considerare gli e- come **onde** di materia, ovvero corpuscoli con proprietà fisiche tipiche delle onde.

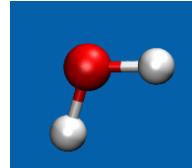
Alcuni risultati della meccanica quantistica

L'energia complessiva di una molecola è la somma di diversi contributi:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}}$$



Associata al moto traslazionale, che comporta una **variazione della posizione** della molecola nello spazio (descrivibile attraverso il moto del suo baricentro) tenendone fissi l'orientazione e la dimensione/forma.

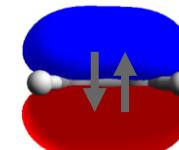


Associata al moto rotazionale, che comporta una **variazione dell'orientazione** della molecola nello spazio tenendone fissi la posizione del baricentro e la dimensione/forma.

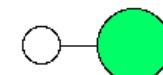
Associata al moto vibrazionale, che comporta una **variazione della dimensione/forma** della molecola tenendone fissi la posizione del baricentro e l'orientazione nello spazio.



Associata alle forze che tengono insieme le particelle dei nuclei...ma anche al loro spin (NMR)



Associata al moto al **moto degli elettroni** in ben precise porzioni dello spazio in prossimità dei nuclei atomici (orbitali molecolari).

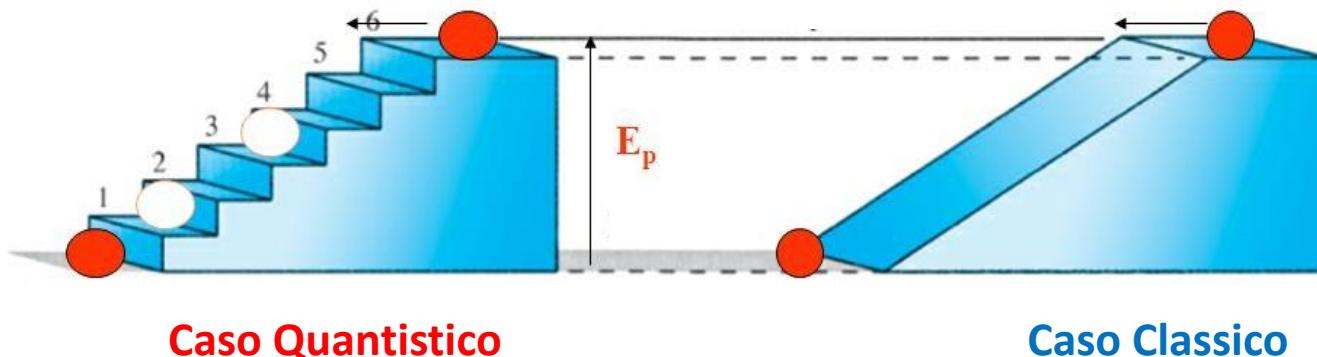


$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}}$$

Tranne che per la parte traslazionale, che può ancora essere descritta attraverso equazioni classiche, la definizione dei contributi rotazionali, vibrazionali, ecc. all'energia totale richiede il ricorso ai metodi della meccanica quantistica, che prevedono la risoluzione di una particolare equazione differenziale detta equazione di Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Qualunque sia il contributo energetico a cui siamo interessati (escluso quello traslazionale), il principale risultato che si ricava dalla soluzione di questa equazione è che, contrariamente al caso classico dove l'energia di un qualsiasi sistema può variare per quantità piccole a piacere, l'energia di un sistema quantistico può variare solo per quantità discrete. Con una descrizione un po' naif:



La funzione d'onda

Dualismo onda-corpuscolo per la meccanica quantistica:
ogni particella si distribuisce nello spazio non secondo una traiettoria definita ma
come un'onda.

Funzione d'onda Ψ : rappresentazione matematica dell'onda

Sostituisce il concetto di traiettoria in fisica classica

Equazione di Schrödinger

per trovare la funzione d'onda di qualsiasi sistema.
indipendente dal tempo

L'equazione di Schrödinger

particella di massa m con energia E , moto in una dimensione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$V(x)$: funzione potenziale della particella nel punto x .

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Significato

soluzioni

implicazioni per la quantizzazione dell'energia.

Interpretazione della funzione d'onda

Contiene tutta l'informazione *dinamica* del sistema che descrive.

posizione della particella (Born).

analoga con la teoria ondulatoria della luce

quadrato dell'ampiezza dell'onda in una regione: intensità

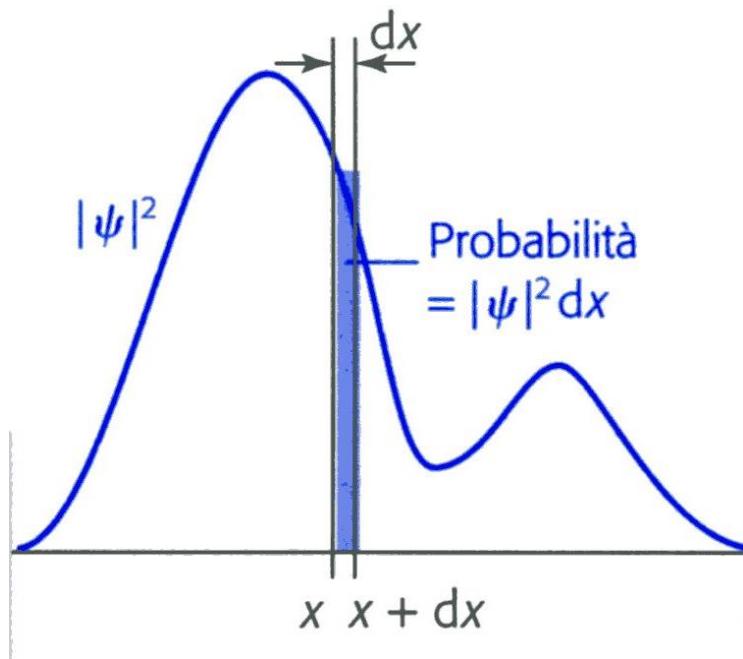
misura della probabilità di trovare un fotone in quella regione.

Quadrato della funzione d'onda (del suo
modulo se la funzione è complessa)

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi$$

Interpretazione di Born:

sistema unidimensionale, funzione d'onda di una particella ha valore ψ in un punto x , la probabilità di trovare la particella tra x e $x+dx$ è proporzionale a:



$$|\psi|^2 dx$$

La funzione d'onda ψ è un'ampiezza di probabilità

$$|\psi|^2$$

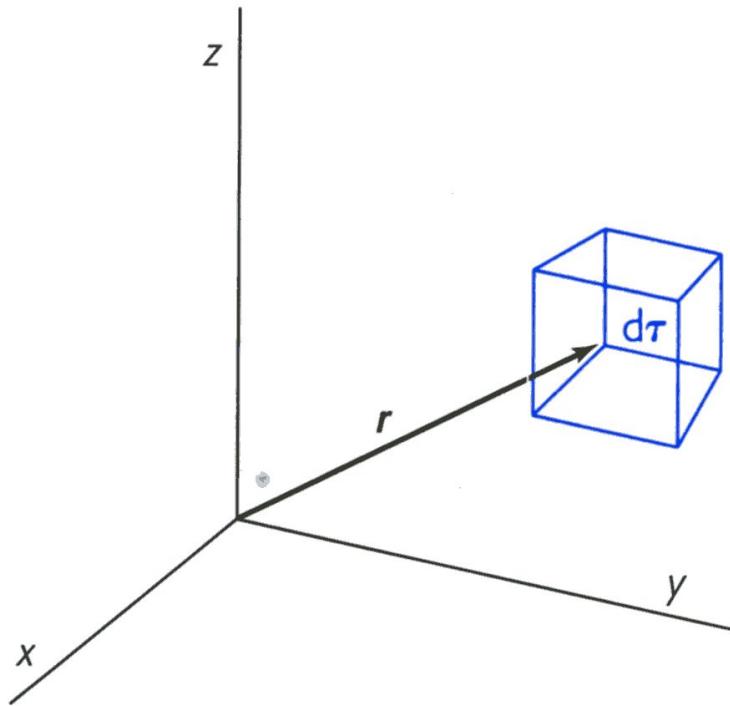
È la densità di probabilità

nelle tre dimensioni: punto r (di coordinate x , y e z).

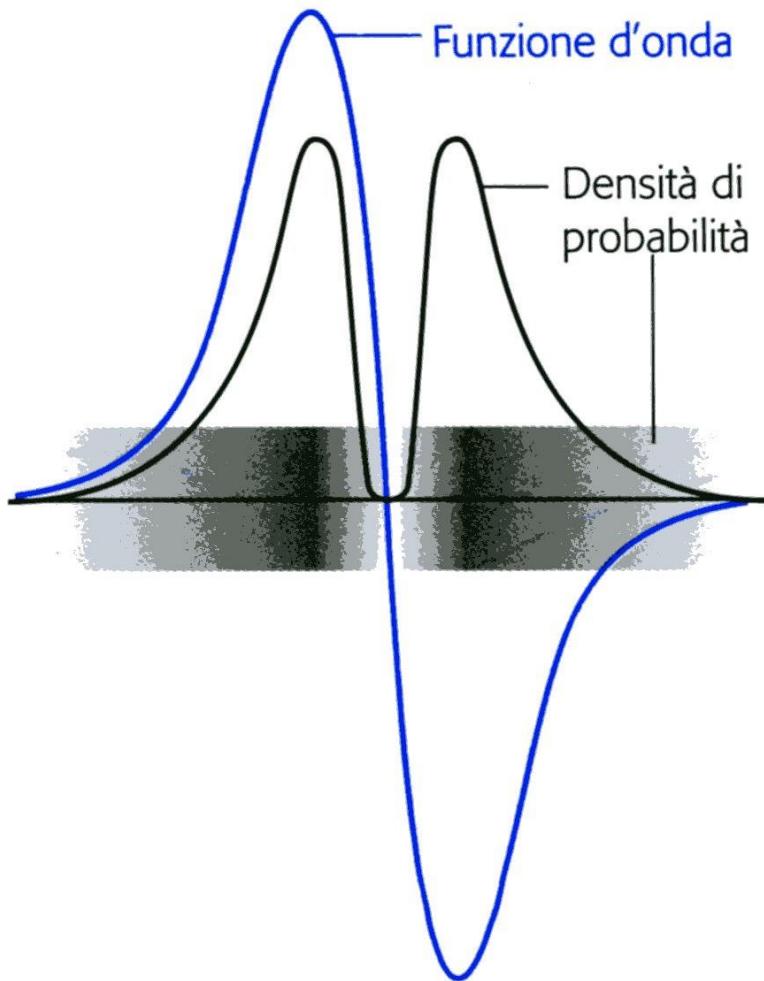
probabilità di trovare una particella nel volume infinitesimo $d\tau = dx dy dz$:

$$|\psi|^2 d\tau$$

ψ valore della
funzione d'onda nel
punto r

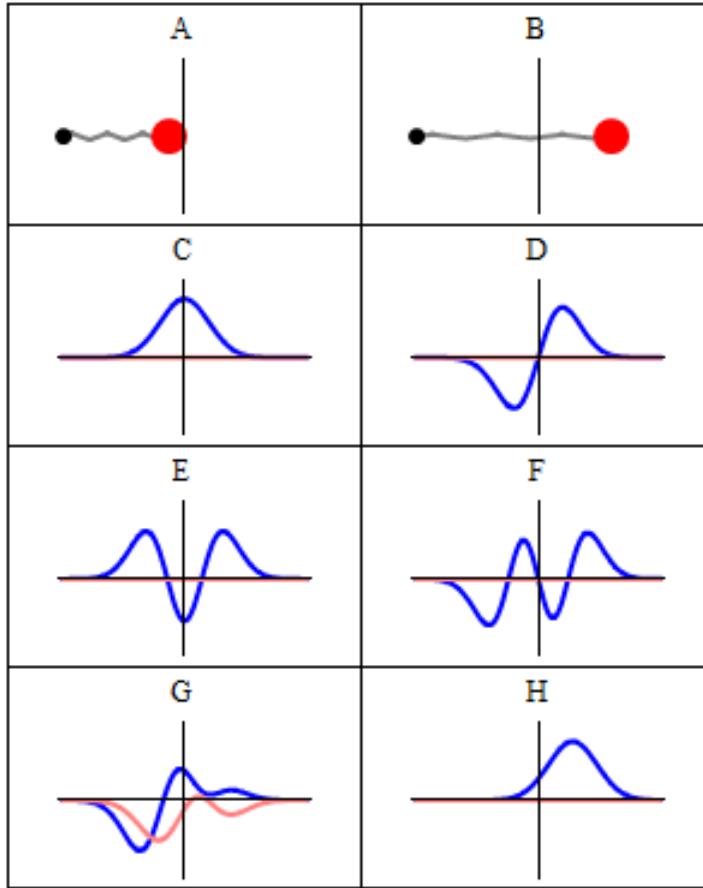


Segno della funzione d'onda



probabilità di trovare una particella in una regione sia f. d'onda con segno + che -

significato indiretto: possibilità di interferenze costruttiva e distruttiva



Confronto delle concezioni dell'oscillatore armonico classico e quantistico per una singola particella senza spin. I due processi differiscono notevolmente. Il processo classico (A – B) è rappresentato come il moto di una particella lungo una traiettoria. Il processo quantistico (C – H) non ha tale traiettoria. Piuttosto, è rappresentato come un'onda; qui, l'asse verticale mostra la parte reale (blu) e la parte immaginaria (rossa) della funzione d'onda.

Quantizzazione dell'energia (Interpretazione di Born)

vincoli sulla natura della funzione d'onda

ψ soluzione dell'eqz di Schrödinger

- finita (fattore di normalizzazione zero)
- univoca (solo un valore di probabilità per particella in un punto)
- continua e con coefficiente angolare continuo (eqz differenziale del 2° ordine: derivata seconda definita)

→ l'equazione di Schrödinger non esiste per qualsiasi valore di energia E.

Per ψ fisicamente accettabile: una particella può avere solo determinati valori di energia

l'energia della particella quantizzata.

Riassumendo:

F. d'onda: funzioni matematiche che sostituiscono il concetto di traiettoria della fisica classica.

F. d'onda ψ (soluzione dell'equazione di Schrödinger) contiene tutta l'informazione dinamica del sistema.

Contiene l'informazione relativa alla posizione (x o r) della particella.

ψ è un'ampiezza di probabilità: il quadrato del suo modulo è una densità di probabilità.

$$|\psi|^2 d\tau \quad \text{probabilità di trovare una particella nel volume infinitesimo } d\tau = dx dy dz$$

Affinchè ψ sia fisicamente accettabile l'energia della particella deve essere quantizzata.

LA STRUTTURA MOLECOLARE

Descrizione quantomeccanica del legame covalente

Definizione di Lewis: condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi contigui

Legame ionico visto come caso limite di legame covalente tra due atomi dissimili

Approssimazione di Born-Oppenheimer:

Suppongo che i nuclei, essendo più pesanti degli elettroni, si muovono più lentamente e posso considerarli fermi, mentre gli e^- si muovono nel loro campo.

Tale approssimazione mi permette di fissare una distanza internucleare e **risolvere (in modo non esatto) l'eqz di Schrodinger per gli elettroni**

Diverse teorie quantomeccaniche per descrivere la struttura molecolare ed il legame chimico

- TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VB)
- TEORIA DELL'IBRIDIZZAZIONE
- TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

La **teoria degli OM** è quella caratterizzata da uno sviluppo più ampio e completo, e presta il suo linguaggio alla trattazione moderna del legame chimico (calcolo quantomeccanico)

Tuttavia le altre teorie sono utili per descrivere proprietà e reazioni dei composti organici. Ad esempio la **VB introduce concetti** quali:

- appaiamento degli spin
- legami σ , π
- Ibridizzazione

La teoria OM considera gli elettroni non appartenenti a determinati legami ma all'intera molecola

Teoria degli orbitali molecolari (OM)

elettroni dell'intera molecola

OM: combinazione lineare di orbitali atomici (OA)

n OA generano n OM

OM legante

- stabilizzato rispetto agli OA
- occupato lega due atomi
- Densità elettronica nella regione internucleare

OM antilegante (*)

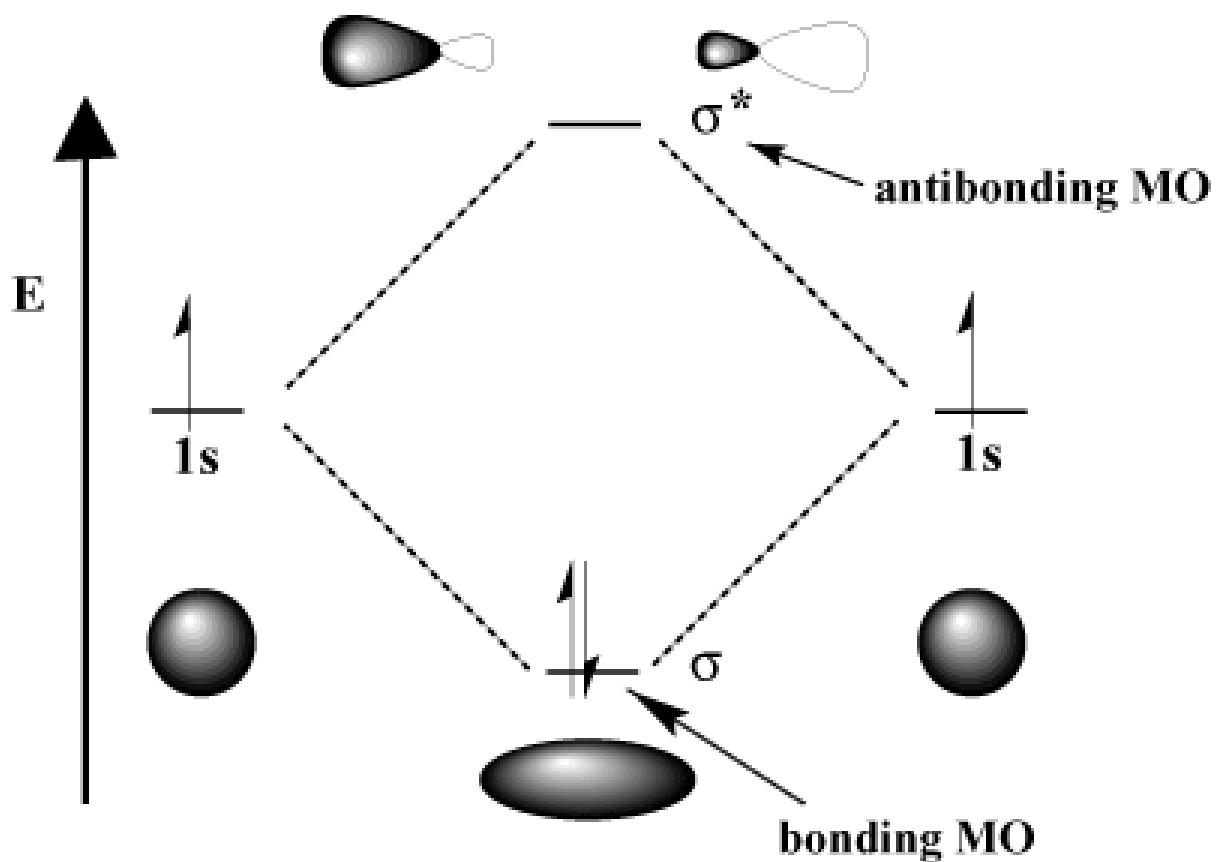
- destabilizzato
- occupato riduce la coesione tra gli atomi
- elettrone escluso dalla regione internucleare

orbitale molecolare occupato più elevato HOMO

più basso orbitale molecolare non occupato LUMO

MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI: H₂

H 1s¹



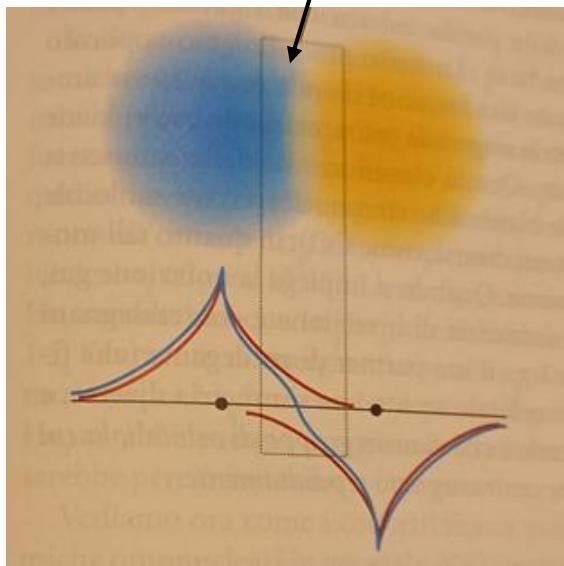
Configurazione $1\sigma^2$

Configurazione della molecola He₂?

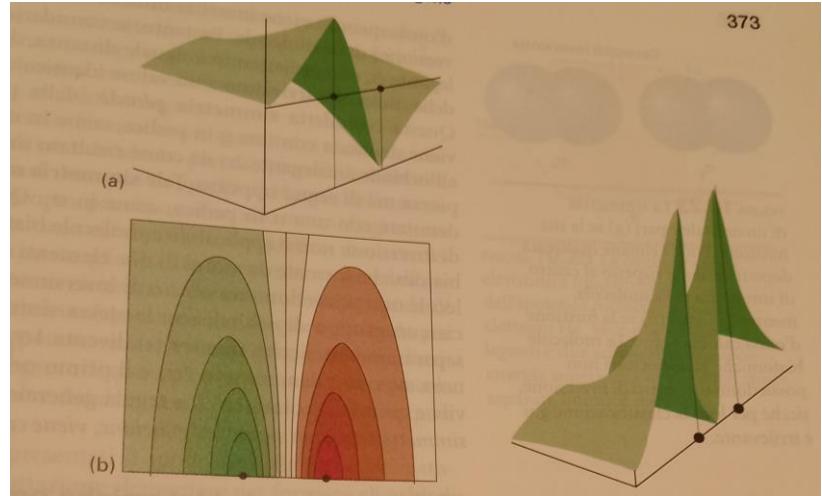
ORDINE DI LEGAME

OdL = $\frac{1}{2} (n - n^*)$

Regione di interferenza distruttiva

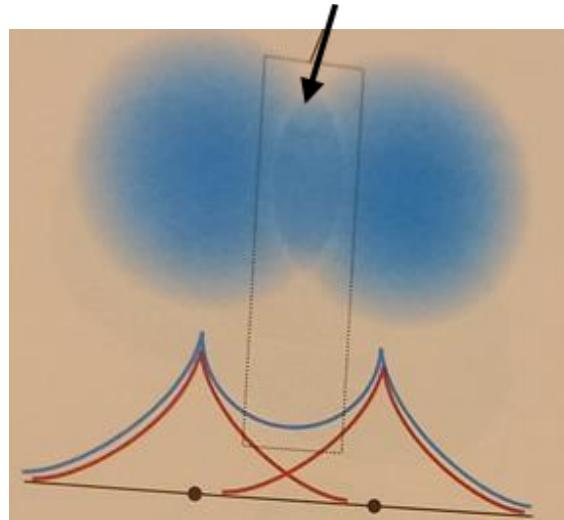


Orbitale σ^*



373

Regione di interferenza costruttiva

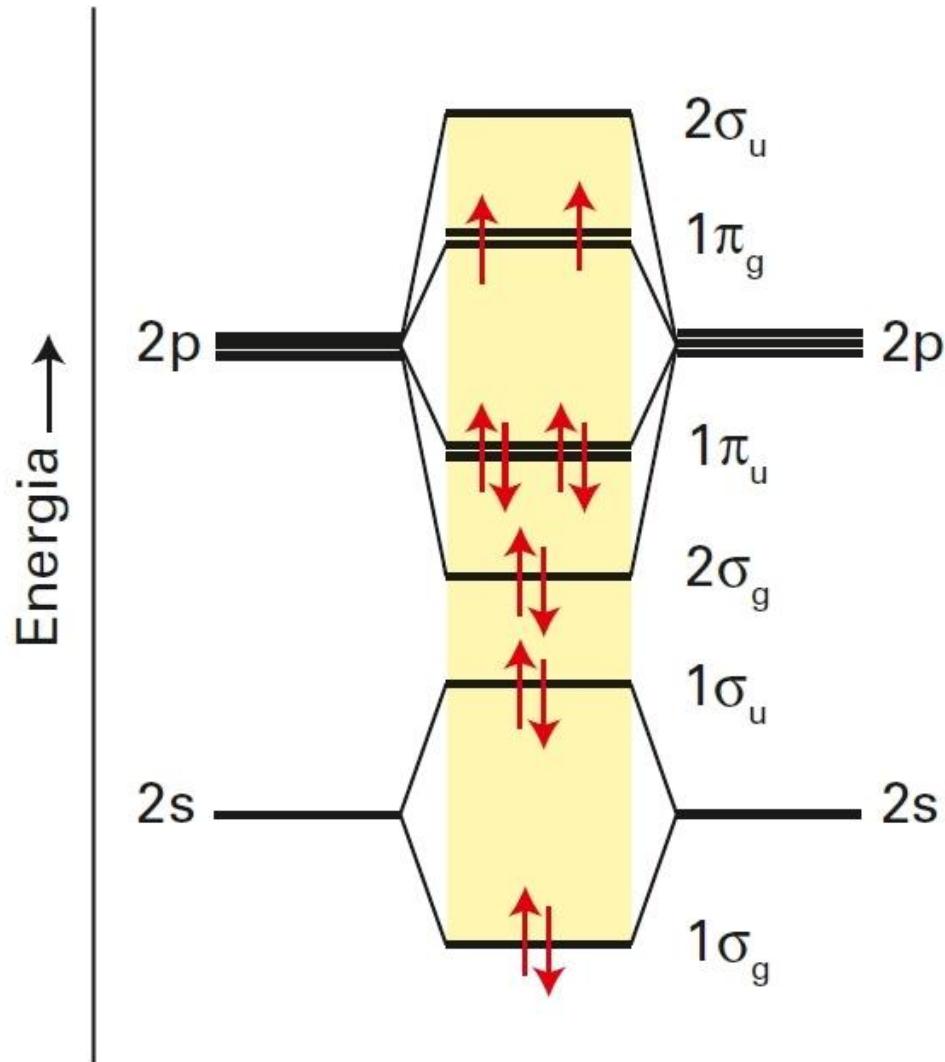


Orbitale σ

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \chi_i .$$

Funzione d'onda dell'OM come
combinazione lineare (somma
pesata) degli orbitali atomici (AO) χ_i

MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI: O₂



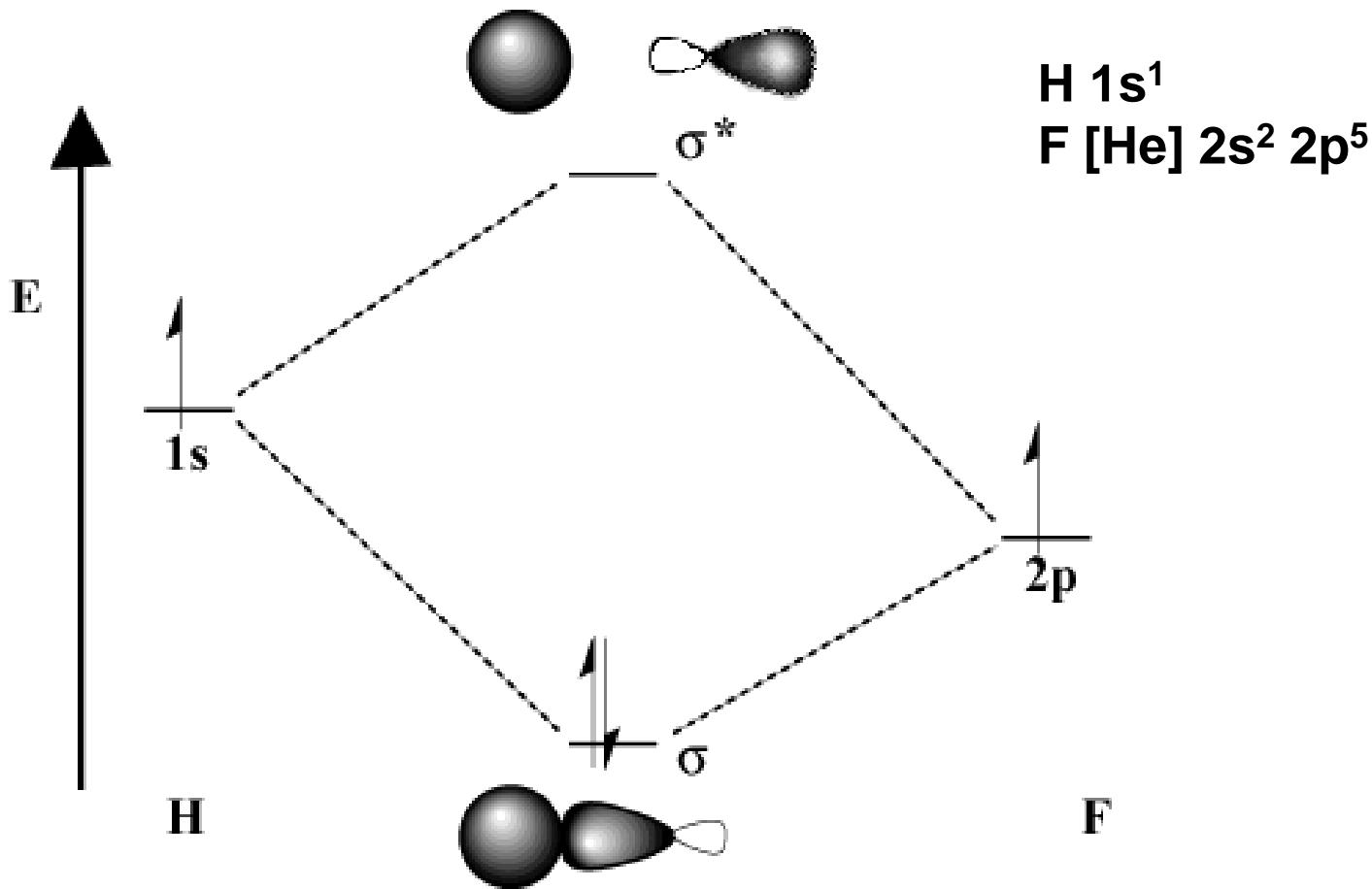
Molecola di O₂
paramagnetica:
2 e⁻ spaiati
biradicale

Reattività

Con e⁻ dalla catena
respiratoria forma lo ione
superrossido O₂⁻
¹O₂ singoletto

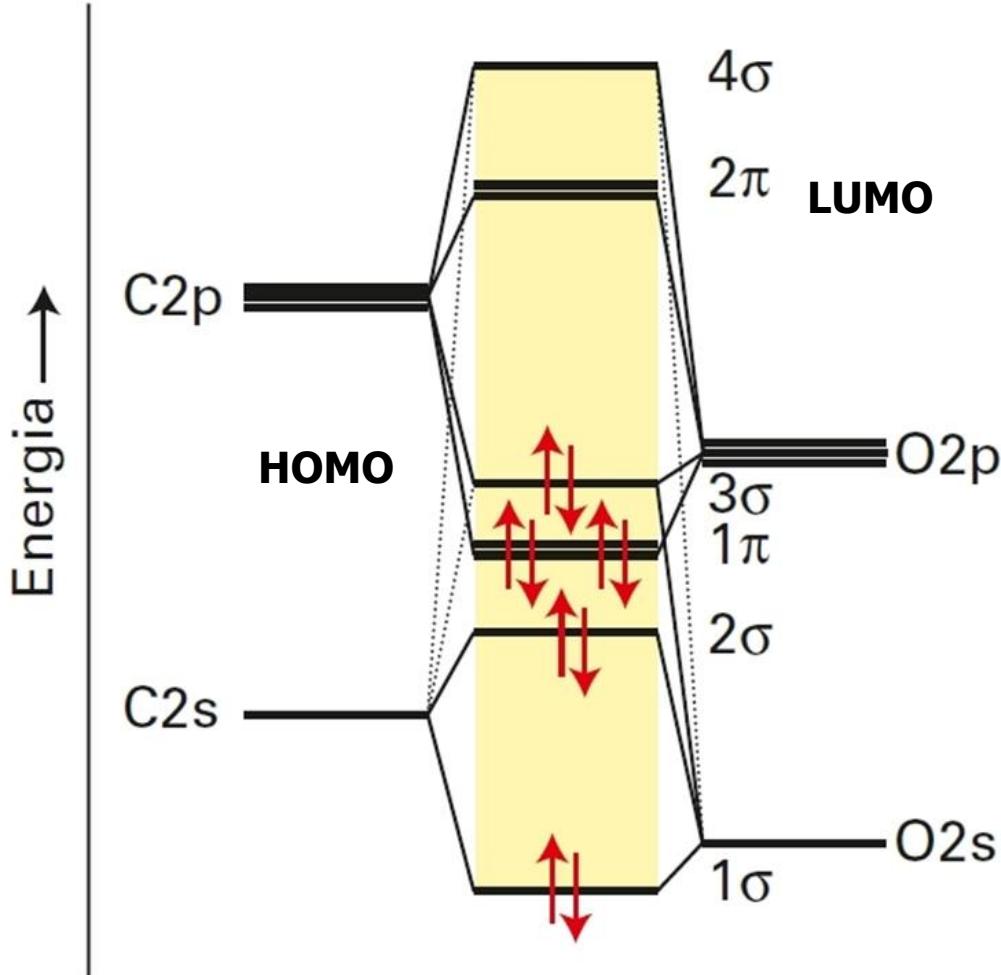
$$\text{OdL} = \frac{1}{2} (8-4)=2$$

MOLECOLE BIATOMICHE ETERONUCLEARI: HF



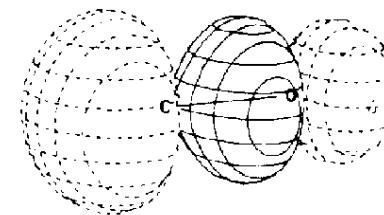
Legame covalente polare: distribuzione elettronica non paritaria
coppia elettronica è più vicina all'atomo F (parziale cariche δ^- e δ^+)

SCHEMA DEI LIVELLI ENERGETICI MO DI CO



C [He] 2s² 2p²
O [He] 2s² 2p⁴

10 elettroni di valenza.



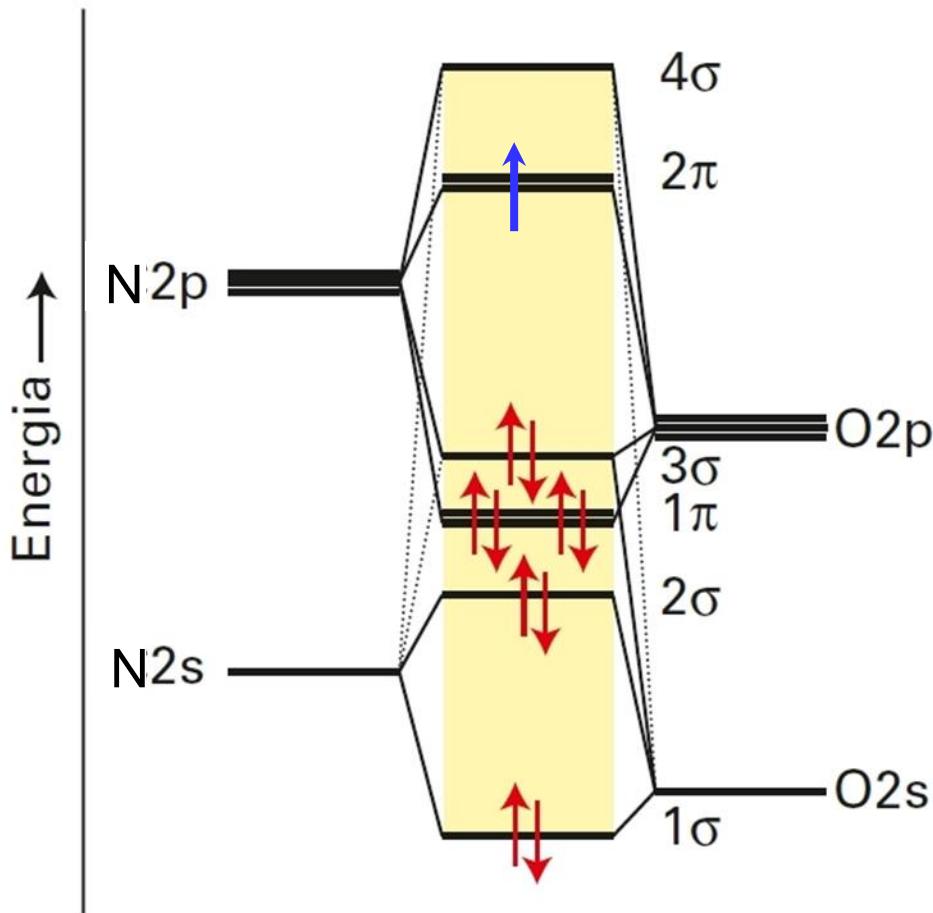
Orbitale 3σ (AKA 5 σ)

- parziale carattere non legante (tipo n)
- prevalentemente localizzato sull'atomo di C.

$$\text{OdL} = \frac{1}{2} (8-2) = 3$$

Nel conteggio considero il 3σ come orbitale legante.

SCHEMA DEI LIVELLI ENERGETICI MO DI NO



N [He] 2s² 2p³

O [He] 2s² 2p⁴

11 elettroni di valenza

Il terzo OM di tipo σ ha carattere prevalentemente legante

NO paramagnetico per un elettrone spaiato nell'orbitale $2\pi^*$ antilegante

porta messaggi chimici attraverso le cellule

$$OdL = \frac{1}{2} (8-3) = 2.5$$

L'NO ionizza facilmente dando lo ione nitrosonio NO^+ , reaz. con O_2^- a dare ione perossinitrito

Orbitali di frontiera

HOMO (*highest occupied molecular orbital*, orbitale molecolare a più alta energia occupato)

LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*, orbitale molecolare a più bassa energia non occupato)

Posso calcolare la forma degli orbitali di frontiera (funzione d'onda) e la loro energia

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

La ΔE tra HOMO e LUMO è misurabile mediante spettroscopia e fornisce informazioni sulla stabilità e reattività

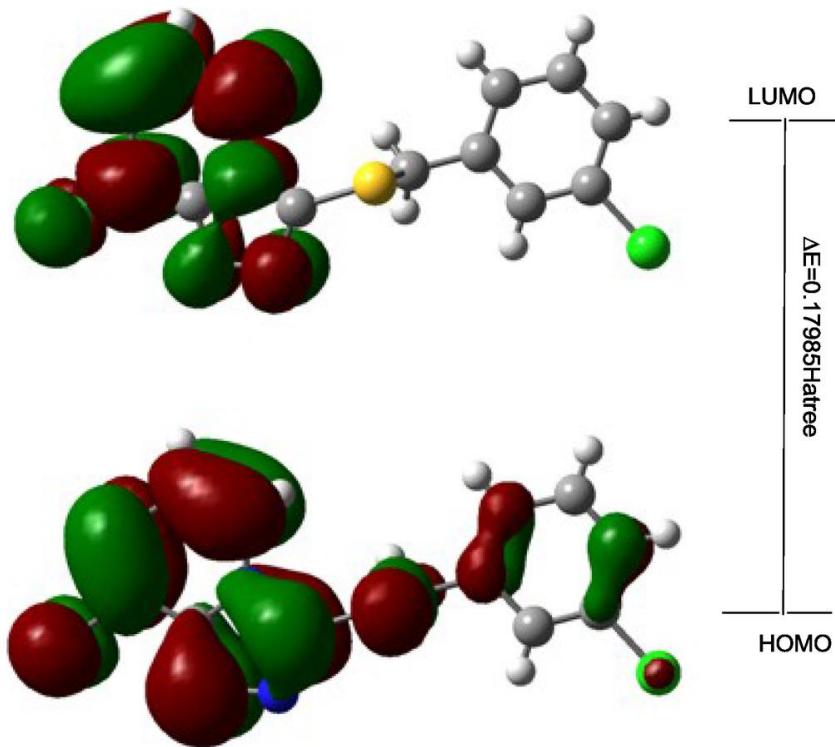
L'eqz di Schrödinger è implementata in opportuni software per calcolare:

- ottimizzazione della geometria di una molecola (o ricerca conformazionale), il potenziale elettrostatico
- le frequenze vibrazionali,
- simulare transizioni elettroniche o reazioni

ORBITALI DI FRONTIERA

importanti sia per l'instaurarsi del legame chimico sia nell'ambito della spettroscopia.

Possibilità di formazione di un legame chimico quando un orbitale HOMO di una molecola interagisce con l'orbitale LUMO di un'altra molecola reagente

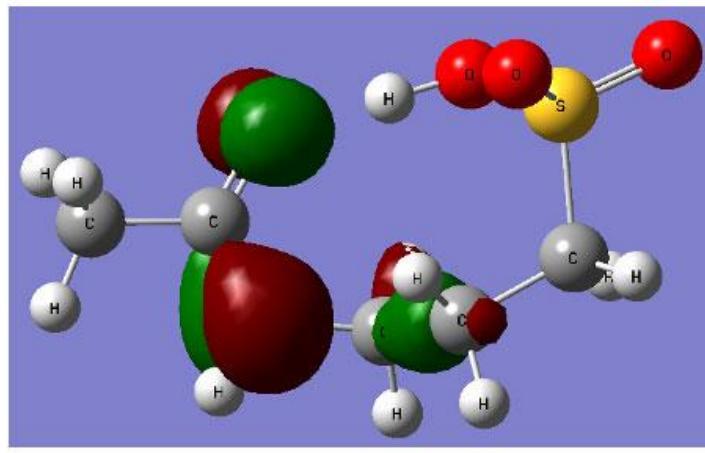


8-chloro-3-((3-chlorobenzyl)thio)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridine

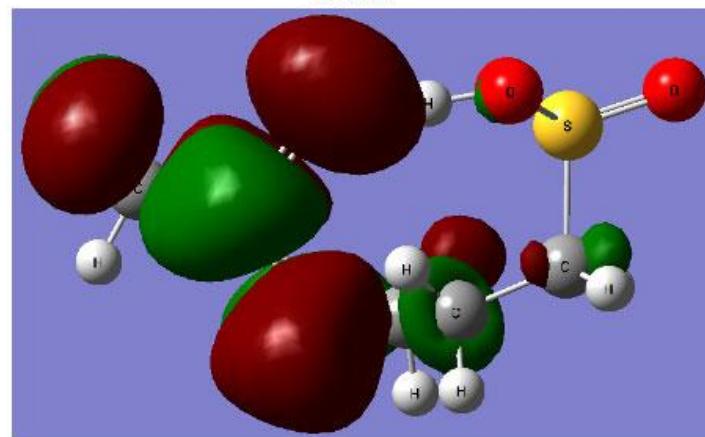
Esempio/1

Calcolo della geometria e degli orbitali di frontiera per un farmaco

Acamprosato (trattamento dell'alcolismo)

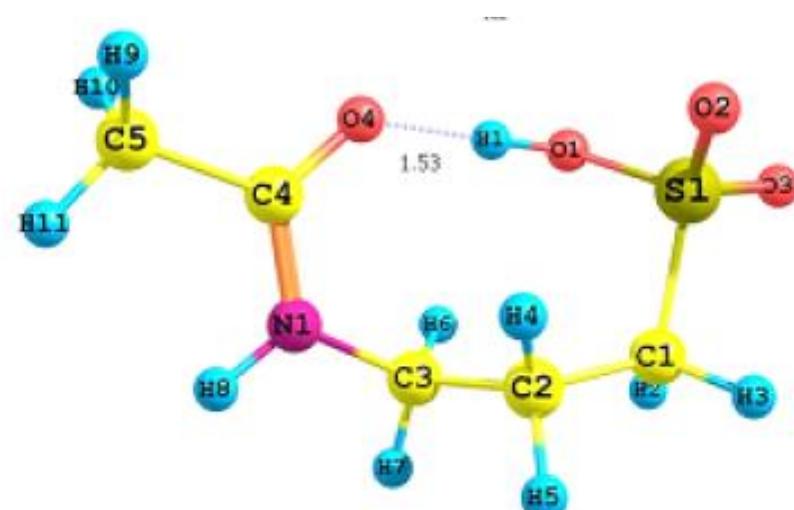


HOMO



LUMO

La molecola può dare tautomerismo cheto-enlico e ognuno dei tautomeri può dare due conformeri

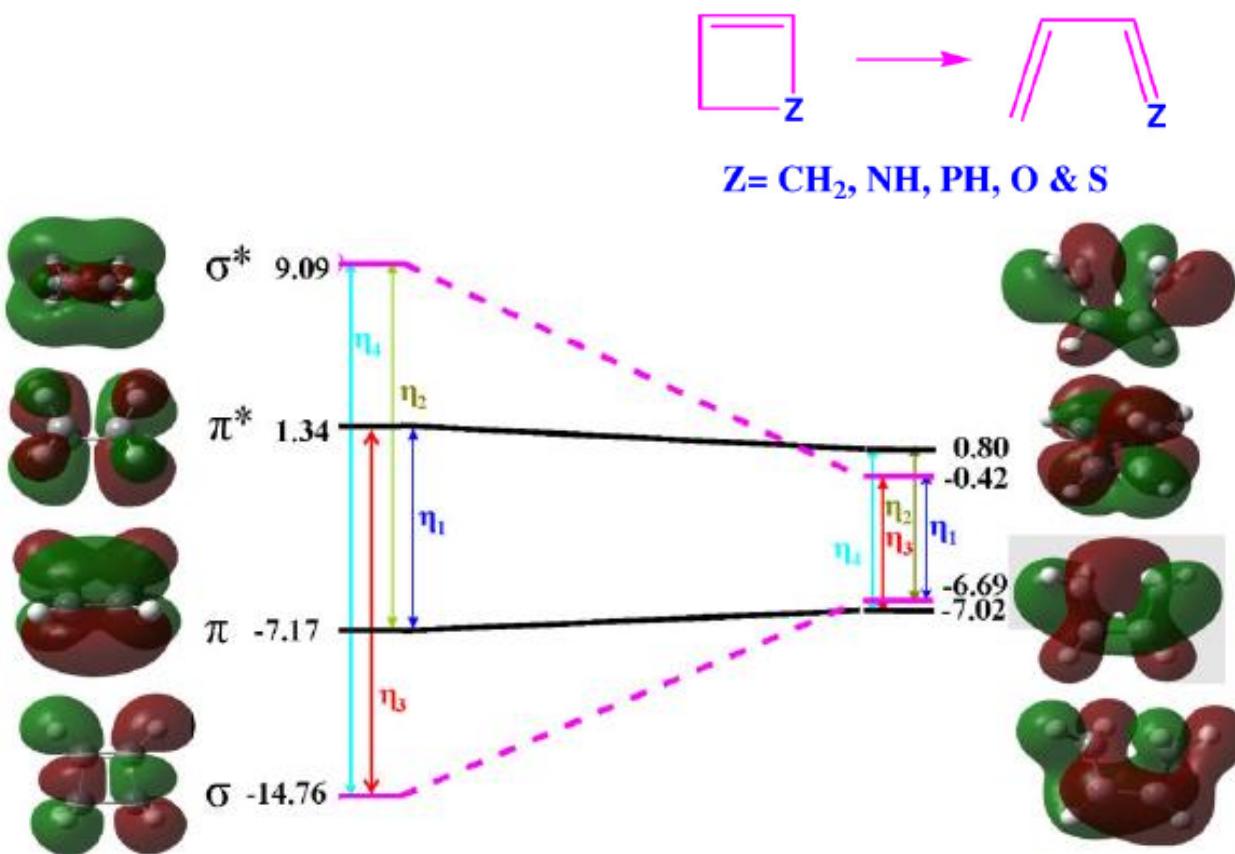


Orbitali di frontiera per comprendere meglio alcuni meccanismi della chimica organica

un legame chimico si stabilisce quando un orbitale HOMO di una molecola interagisce con l'orbitale LUMO di un'altra molecola reagente, originando una nuova configurazione stabilizzata.

Esempio/2

Reazioni di apertura dell'anello in eterociclobuteni



Calcolo degli orbitali per il ciclobutene (sin) e per lo stato di transizione Conrotatorio (ds)

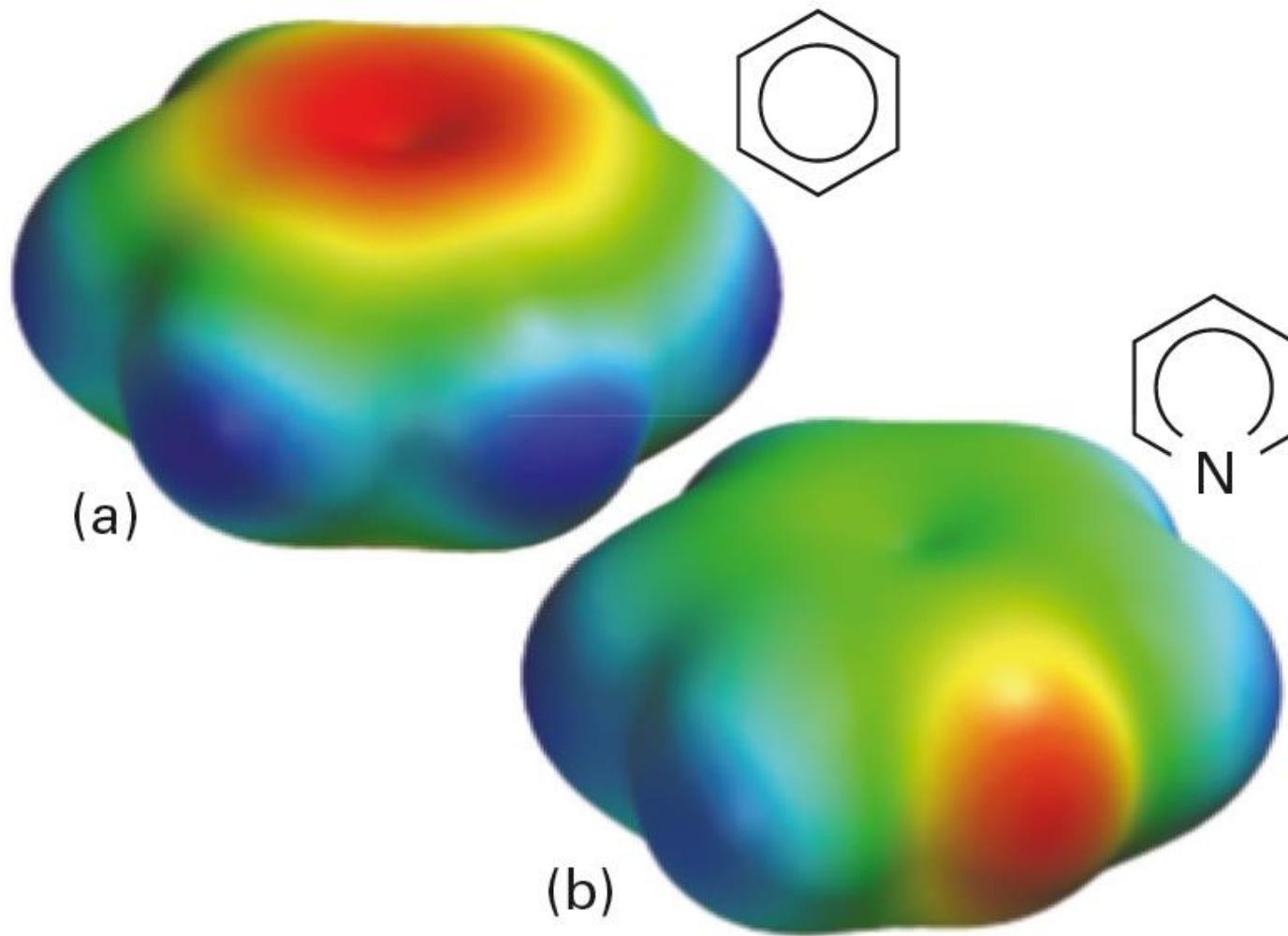


Figura 7 Le superfici di potenziale elettrostatico di (a) benzene e (b) piridina. Si noti l'accumulo di densità elettronica sull'atomo di azoto della piridina a scapito degli altri atomi.

I COLLOIDI

Particelle sospese in un solvente

Proprietà fisiche delle miscele influenzate dalle **dimensioni delle particelle**

	Soluzioni	Dispersioni colloidali	Sospensioni
Particelle	Atomi, ioni, piccole molecole (0.1- 1 nm)	Aggregati di atomi, ioni o piccole molecole (1-1000 nm)	Visibili con microscopio ottico (>1000 nm)
Gravità	Molto stabili	Meno stabili	Instabili
Omogeneità	sì	Al limite	No, ma uniformi
Trasparenza	Sì (colore)	A volte, spesso traslucide o opache	no
Effetto Tyndall	No	Sì	Non applicabile
Moto browniano	No	Sì	Non applicabile
Separazione per filtrazione	No	No	Sì

dimensioni

Colloide/disersione colloidale: miscela

- **Fase dispersa (la fase suddivisa)**
- **Fase continua (mezzo disperdente)**

- **diametro < 1 μm**
- **non visibili al microscopio ottico.**
- **non filtrabili**
- **rilevabili per sedimentazione e diffusione della luce.**
- **moto browniano**

“le dimensioni trascurate del mondo”

Graham (1861) e Ostwald (1876)

Tipi di sistemi colloidali

Tipo	Fase dispersa	Mezzo disperdente	Esempi comuni
Schiuma	Gas	Liquido	Saponata, panna
Schiuma solida	Gas	Solido	pomice
Aerosol	Liquido	Gas	Nebbia, nubi
Emulsione	Liquido	Liquido	Crema, maionese, latte
Emulsione solida	Liquido	Solido	Burro, formaggio
Fumo	Solido	Gas	Polveri, particolato inquinante
Sol*	Solido	Liquido	Amido in H ₂ O, gelatine**
Sol solido	Solido	Solido	Leghe, perle, opali

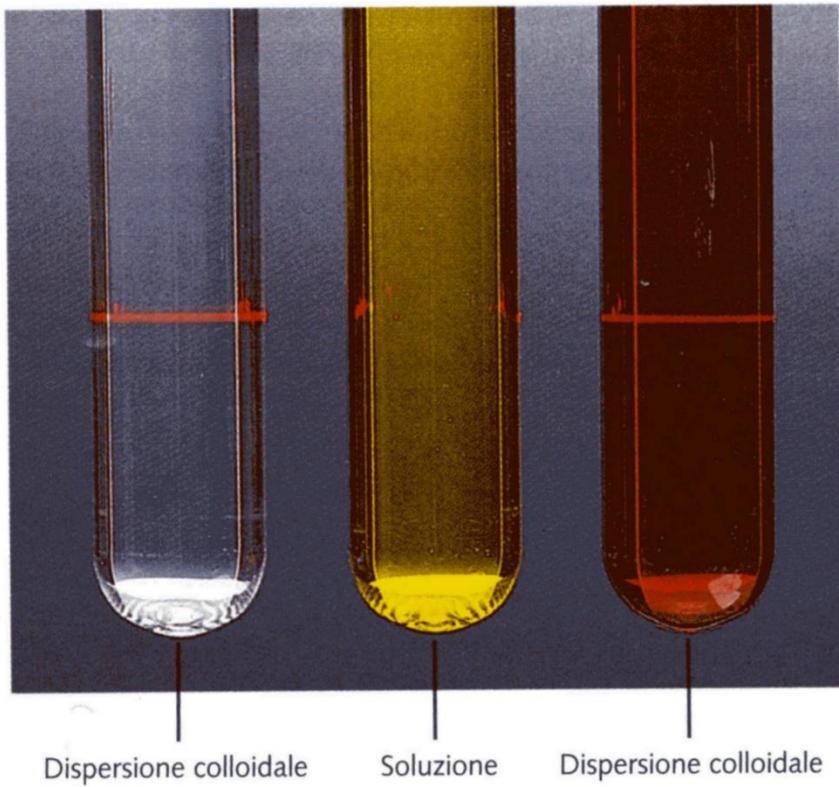
* Sospensioni

** Gel: sol semisolidi o semirigidi

Interazione con la radiazione UV-Vis

Effetto Tyndall: diffusione della luce da parte di una soluzione colloidale

Es. polvere



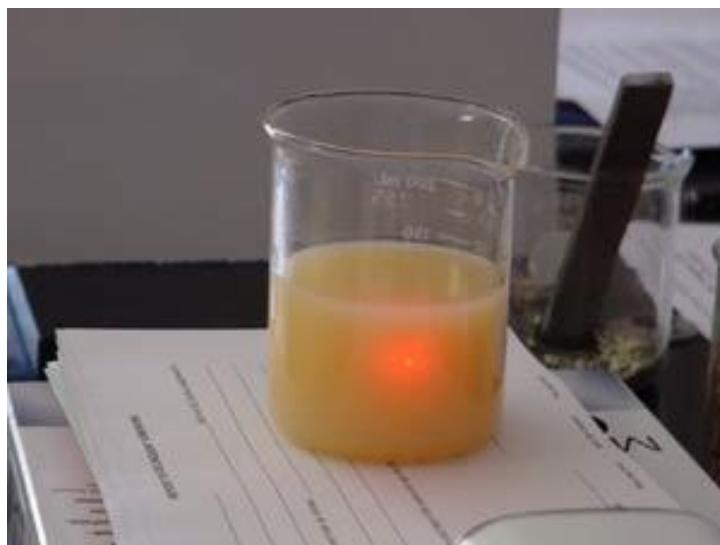
Dispersione della luce da parte di un colloide

- a) Amido in H_2O
- b) Na_2CrO_4 in H_2O
- c) Fe_2O_3 in H_2O



Soluzione limpida

- assorbimento
- legge di Lambert-Beer.



Dispersione colloidale

luce diffusa in tutte le direzioni: non attraversa

Il diametro delle particelle dello stesso ordine di grandezza della λ della radiazione luminosa (UV-Vis)

Moto browniano

Soluzione colloidale all'ultramicroscopio

Moto continuo a "zig-zag" delle particelle disperse

Collisioni con le molecole del mezzo disperdente

Moto casuale di particelle in un mezzo disperdente

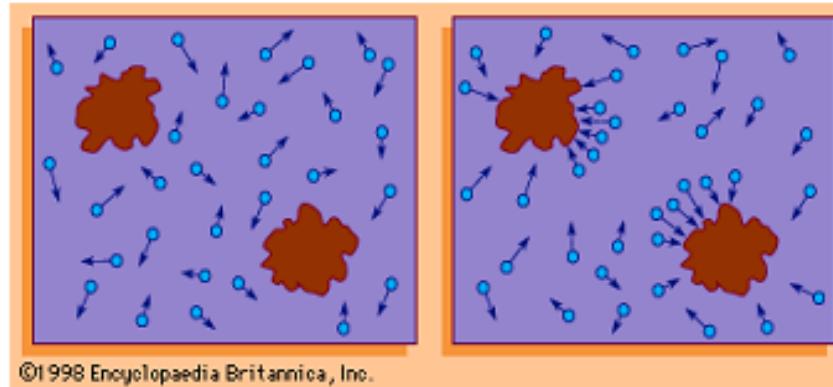
Moto browniano:

- **più rapido per particelle piccole**
- aumenta **con T (E cinetica)**
- diminuisce **con la viscosità**

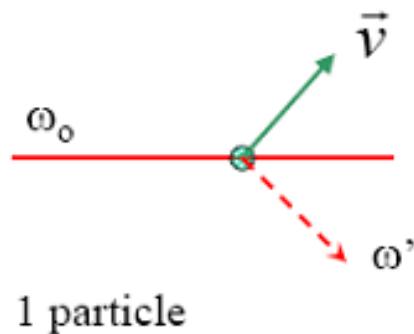
contrasta l'azione della gravità

Brownian Motion—Doppler Effect

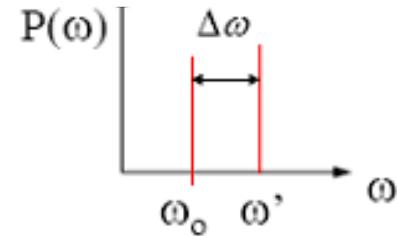
First observed
By Robert Brown
(1827)



Mathematical
description by
Albert Einstein
(1905)



$$\omega' - \omega_0 = \Delta\omega = \vec{q} \cdot \vec{v}$$



q è un parametro che ha le dimensioni $[m^{-1}]$

<https://www.youtube.com/watch?v=VJ3xzfGUGA>

Dynamic light scattering

luce monocromatica (es laser) interagente con piccole particelle in movimento

Luce diffusa a frequenza diversa da quella incidente.

Cf: autoambulanza in movimento

Effetto (shift) Doppler.

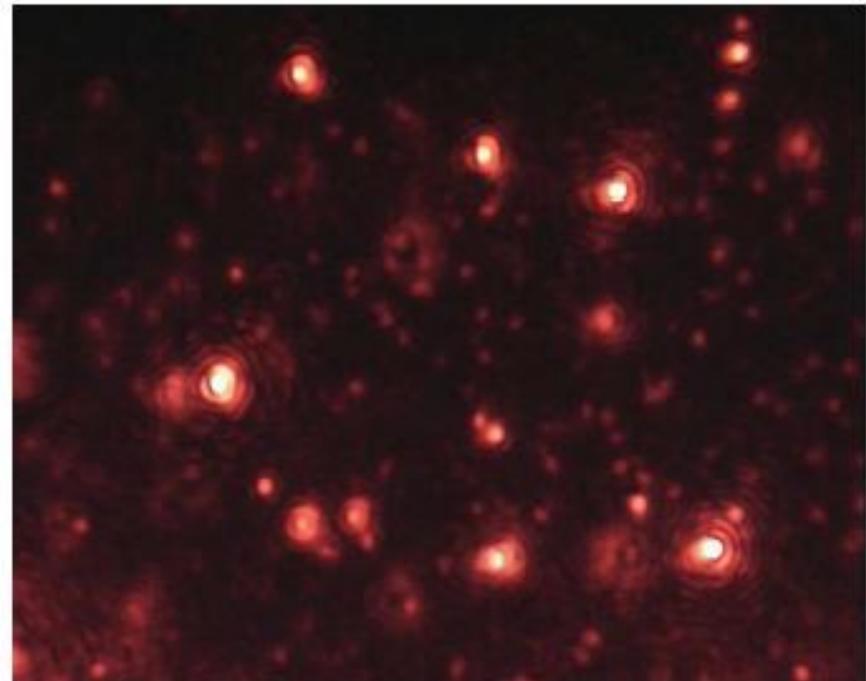
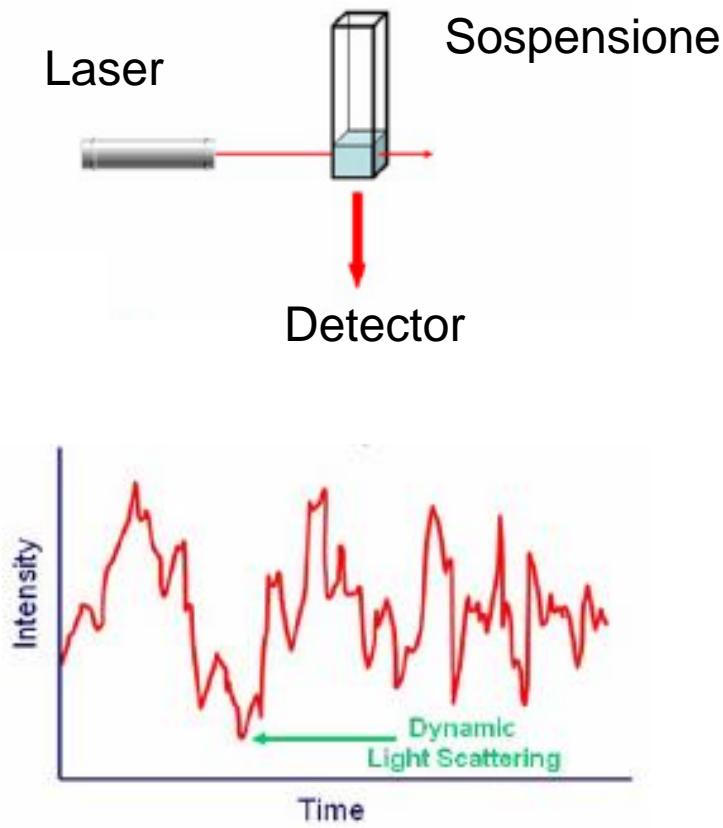
Particelle in moto Browniano: shift in frequenza della luce legato alle dimensioni delle particelle

particelle più piccole: maggiore velocità media: shift maggiore

La tecnica DLS viene utilizzata per determinare la dimensione di particelle in soluzioni colloidali. Non misura lo shift in frequenza della radiazione diffusa ma la sua intensità in funzione del tempo

DLS: Dynamic Light Scattering

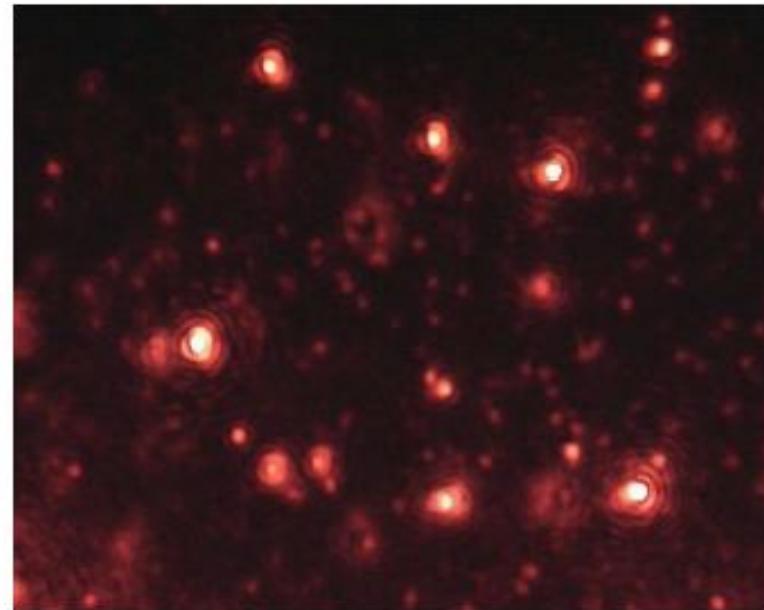
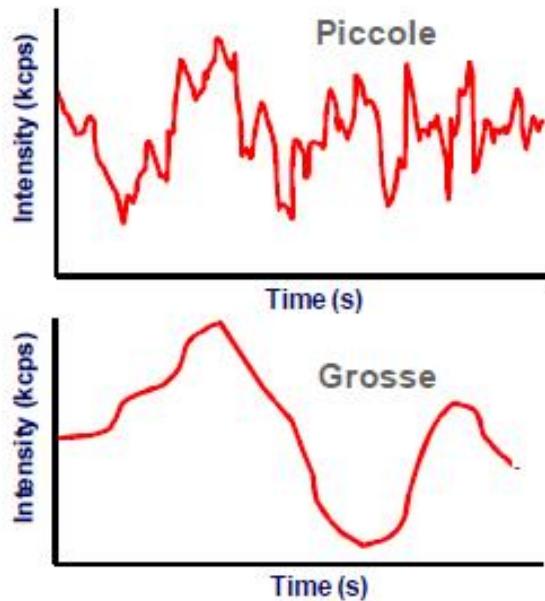
Principio: misura le variazioni di intensità dello scattering



Dalla misura dinamica delle fluttuazioni di intensità determino una distribuzione di velocità delle particelle

Moto Browniano delle particelle/molecole

Particelle (o macromolecole) sospese in un mezzo liquido subiscono un moto Browniano che causa fluttuazioni nella concentrazione locale di particelle, il che a sua volta causa inomogeneità nell'indice di rifrazione



Temperatura - Viscosità

Ne consegue una fluttuazione nell'intensità della luce diffusa (scattered). L'ampiezza di banda dello spettro di luce diffusa Γ (half-width at half-maximum, FWHM) è proporzionale al coefficiente di diffusione D delle particelle

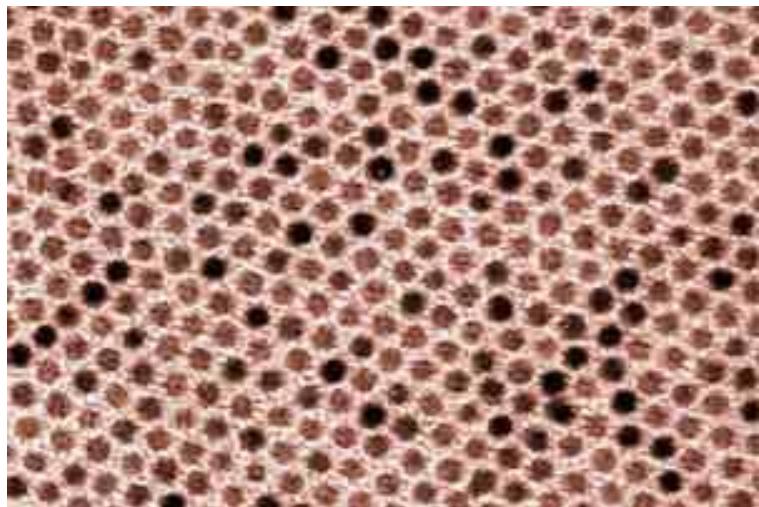
► Misura della distribuzione dimensionale di un campione:

- Si illuminano le particelle/molecole con un laser
- Si misurano le **variazioni d'intensità** dovute al movimento Browniano
- Si determina il **Coefficiente di Diffusione (D)**
- D viene inserito nel equazione di Stokes-Einstein per calcolare il **diametro idrodinamico**

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

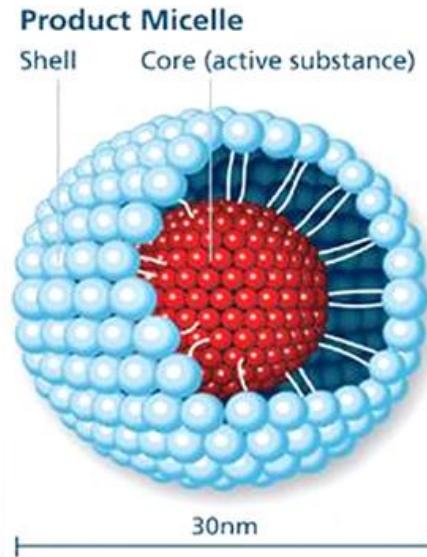
Altre tecniche:

Immagine di microscopia elettronica TEM di uno strato di nanoparticelle di oro (diametro di 6 nm) autoassemblatesi da una goccia di soluzione colloidale.



Funzione farmaceutica dei colloidii

- Emulsioni (es formulazioni di farmaci o nutrienti oleosi): veicoli per la somministrazione dei farmaci
- Sospensioni: preparazioni di farmaci insolubili in acqua
sospensioni di liposomi e micro o nanosfere di polimeri o proteine.



Es. veicolazione di un principio attivo disciolto all'interno della micella

Problema farmaceutico: stabilizzazione di sistemi colloidali
Fenomeni biologici legati all'instabilità colloidale.

Stabilità dei colloidì

Termodinamicamente instabili rispetto alla corrispondente configurazione macroscopica (macrofase).

Instabilità: dG dipende dalla variazione dell'area superficiale del campione $d\rho$ (T e P costanti)

$$dG = \gamma d\rho$$

γ tensione superficiale interfacciale.

$$\mathbf{dG < 0} \quad \text{se} \quad \mathbf{d\rho < 0.}$$

Elevato rapporto superficie/volume di particelle disperse
tendenza ad associarsi per minimizzare l'area superficiale

Equilibrio: coalescenza

Sopravvivenza: cinetica del collasso
colloidi non cinematicamente labili.

Forze di interazione tra particelle colloidali

- forze di repulsione elettrostatiche
- forze di attrazione di van der Waals
- forze steriche (geometria e conformazione in macromolecole)
- forze di solvatazione

Teoria DLVO della stabilità dei colloidi

Equilibrio tra le forze attrattive di van der Waals e di repulsione elettrostatica

$$V_{TOT} = V_A + V_R$$

Forze attrattive di van der Waals

- coppie di atomi o molecole sulla superficie delle particelle
- $\propto 1/R^6$ (interazioni a corto raggio tra molecole)
- forze additive
- somma delle interazioni di coppia $\propto 1/R^2$

Punto di vista cinetico: particelle colloidali instabili

Tendenza a condensare per forze attrattive di VdW (lungo raggio)

Stabilizzazione opposta a forze attrattive di VdW

Pellicola protettiva sulla superficie

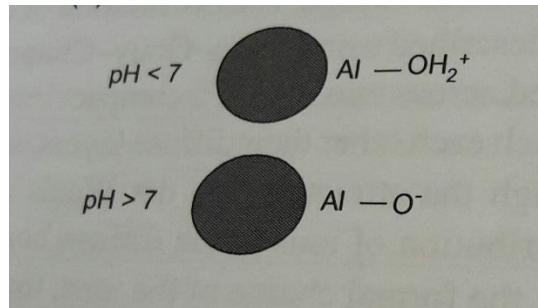
Stabilizzazione dell'interfaccia

“Guscio”

Metodi per caricare la superficie di un solido immerso in un liquido (elettrolita)

a) Ionizzazione di gruppi superficiali
(es. ossidi, **proteine**)

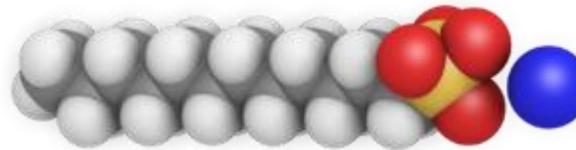
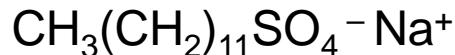
a pH > o < del loro punto isoelettronico



b) Adsorbimento di ioni
Tensioattivi (es. Inchiostri)



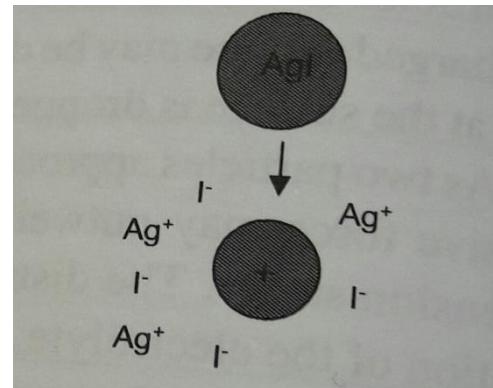
Es. Sodium dodecyl sulfate SDS



a) Dissoluzione di solidi ionici

Solidi poco solubili (es. Alogenuri di Ag)

In eccesso di cationi o anioni la superficie si carica

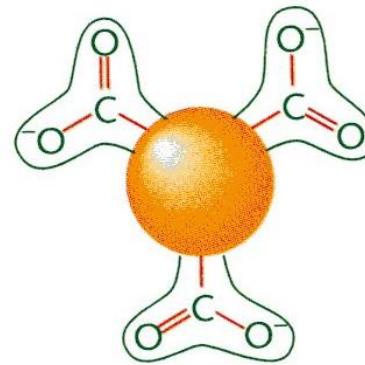


Stabilità dei colloidì

Adsorbimento di ioni sulla superficie delle particelle

Neutralità data da controioni

Repulsione tra particelle con stessa carica



Ioni adsorbiti o ionizzazione superficiale

es. sapone



Sol

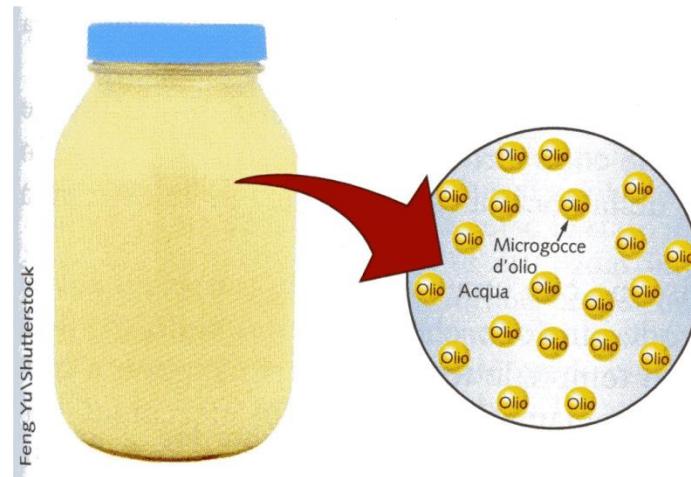
vetro rubino: oro/vetro

clusters di atomi d'oro in acqua

Sistemi stabili per anni

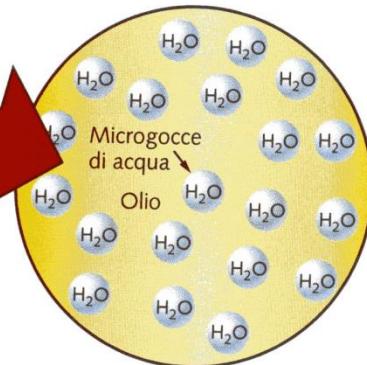
Stabilità dei colloidii: emulsioni (I/I)

Necessità di emulsionante
(tensioattivo) che conferisca la
carica negativa superficiale



olio in acqua (o/w)
Maionese (lecitina), latte (caseina)

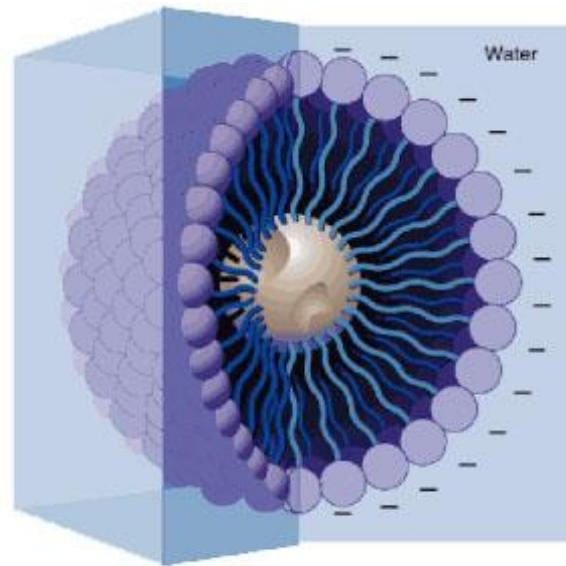
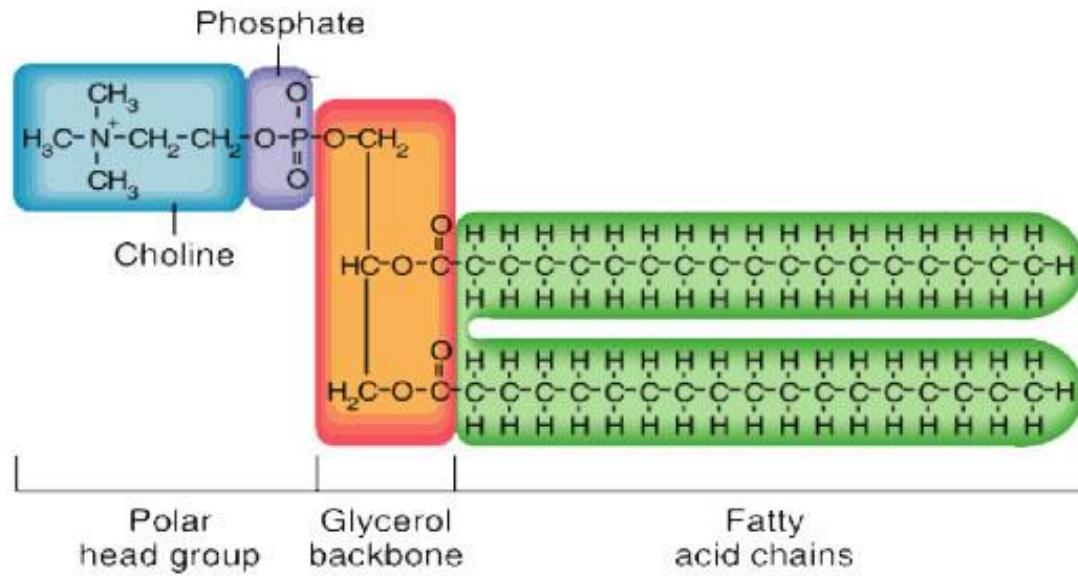
Dori O'Connell\Shutterstock



Margarina: acqua in olio (w/o)
Emulsionante: prodotto della soia

Micelle e vescicole fosfolipidiche

stabili



Il doppio strato elettrico

Colloidi cinematicamente non labili per carica elettrica superficiale
atmosfera ionica (cf. ioni in solz)

Due regioni di carica

- strato immobile di ioni sulla superficie della particella
- atmosfera circostante di carica contraria: ioni mobili.

Doppio strato elettrico

carica dello strato interno + atmosfera ionica esterna

Ruolo del doppio strato: non labilità cinetica

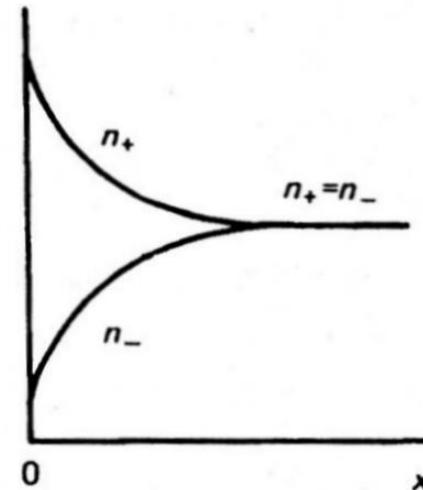
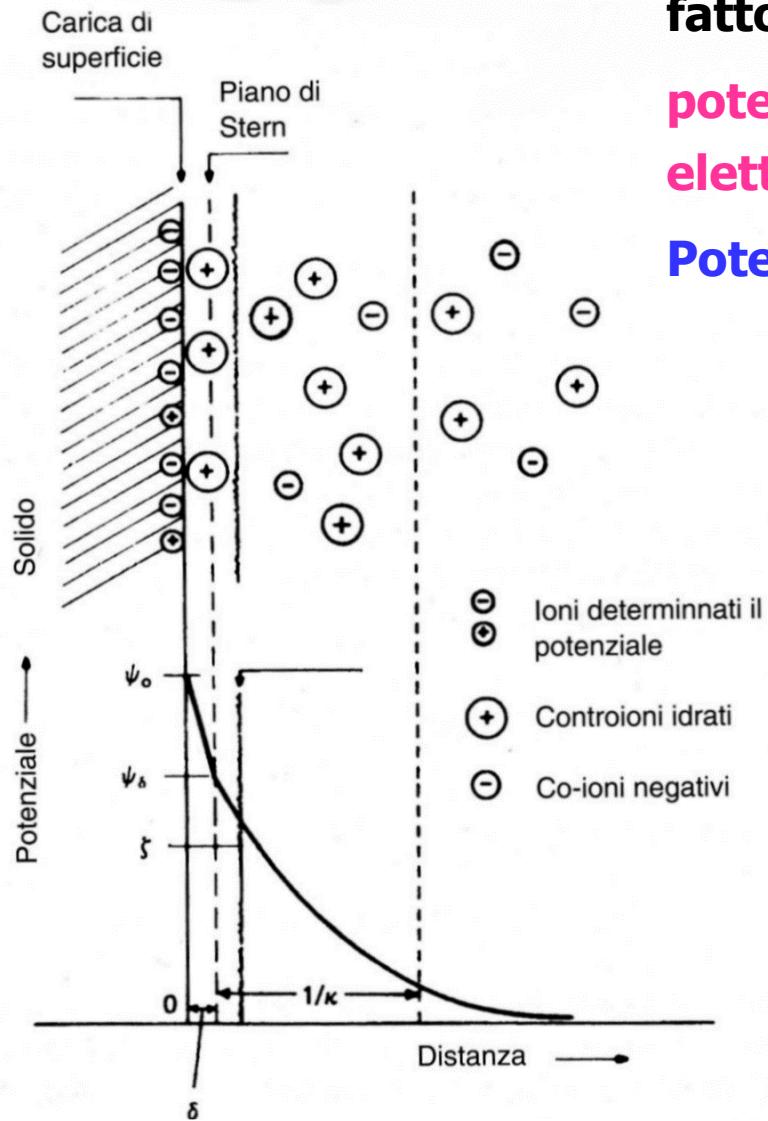
Aggregazione possibile

- energia dell'urto sufficiente a superare il doppio strato
- accumulo superficiale di carica eliminato da agitazione termica

Raggio di taglio: racchiude lo strato rigido fattore di mobilità delle particelle.

potenziale zeta ζ o potenziale elettrocinetico:

Potenziale elettrico al raggio di taglio



La distribuzione di ioni nello strato mobile (diffuso) dipende dalla

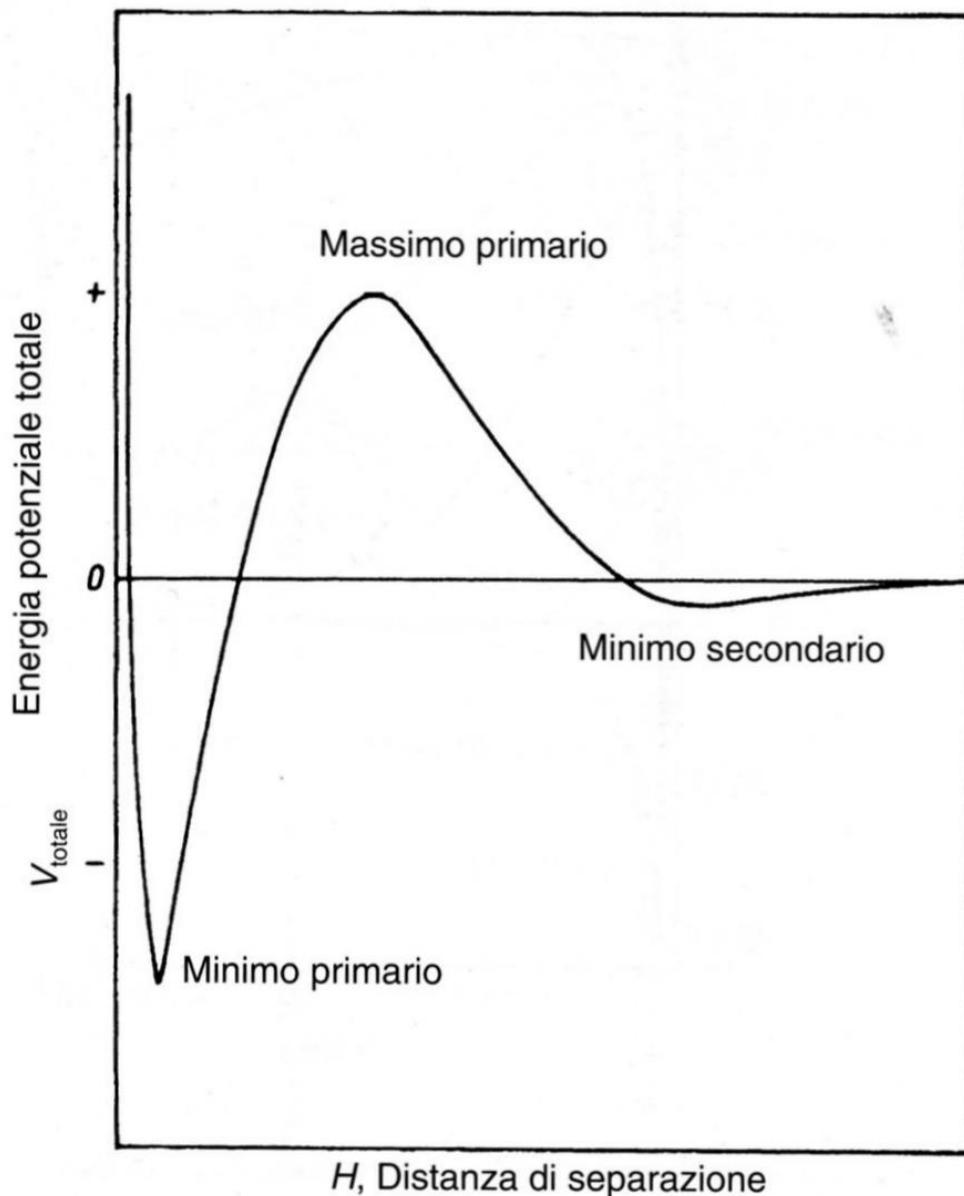
- concentrazione dell'**elettrolita**
- **Carica** formale degli ioni
- **Solvente**
- **Potenziale al confine** tra lo strato compatto interno di ioni e strato esterno diffuso

Tale potenziale di interfaccia è spesso definito come il **potenziale zeta ζ** , ovvero il potenziale al piano di taglio tra la particella ed il solvente durante un flusso

Il **potenziale zeta ζ** viene misurato in **esperimenti elettrocinetici** (misura della relazione tra una corrente o voltaggio e il flusso relativo delle due fasi in sospensione)

Utilizzato come **parametro per determinare la stabilità dei colloidì**.

Energia potenziale di interazione vs separazione



Alta forza ionica
(doppio strato sottile)

Due minimi:

1. coagulazione
2. flocculazione

DLVO

$$V_{\text{tot}} = V_A + V_R$$

E di repulsione

$$\propto e^{-kR}$$

E di attrazione

$$\propto 1/R^2$$

a raggio delle particelle sferiche e r_D spessore del doppio strato

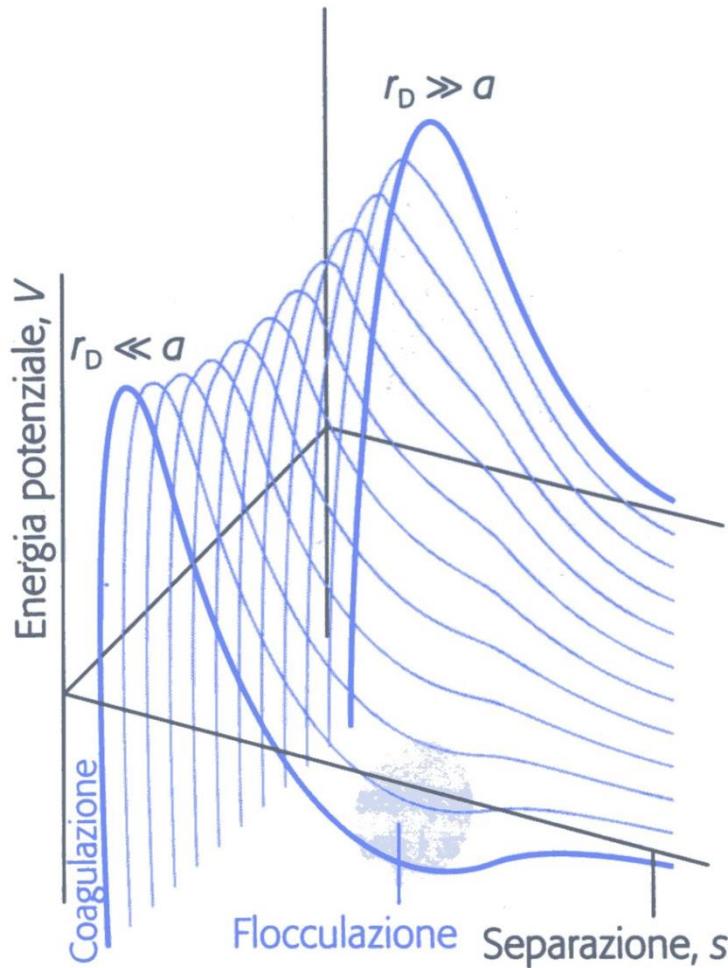
doppio strato sottile ($r_D \ll a$)

doppio strato spesso ($r_D \gg a$)

alta forza ionica

bassa forza ionica

no minimo secondario



[NaCl]	Spessore del doppio strato
30 mM	2 nm
10 mM	3 nm
1 mM	10 nm
0.1 mM	30 nm