

Transizioni di fase

Una sostanza può esistere in tre stati fisici:

solido liquido gassoso

Il processo in cui una sostanza passa da uno stato fisico ad un altro è noto come **transizione di fase** o **cambiamento di stato**

Vi sono sei possibili tipi di transizione di fase:

- solido → liquido fusione
- solido → gas sublimazione
- liquido → solido congelamento o solidificazione
- liquido → gas evaporazione
- gas → liquido condensazione o liquefazione
- gas → solido condensazione o deposizione (brinamento)

Scrittura in formule:

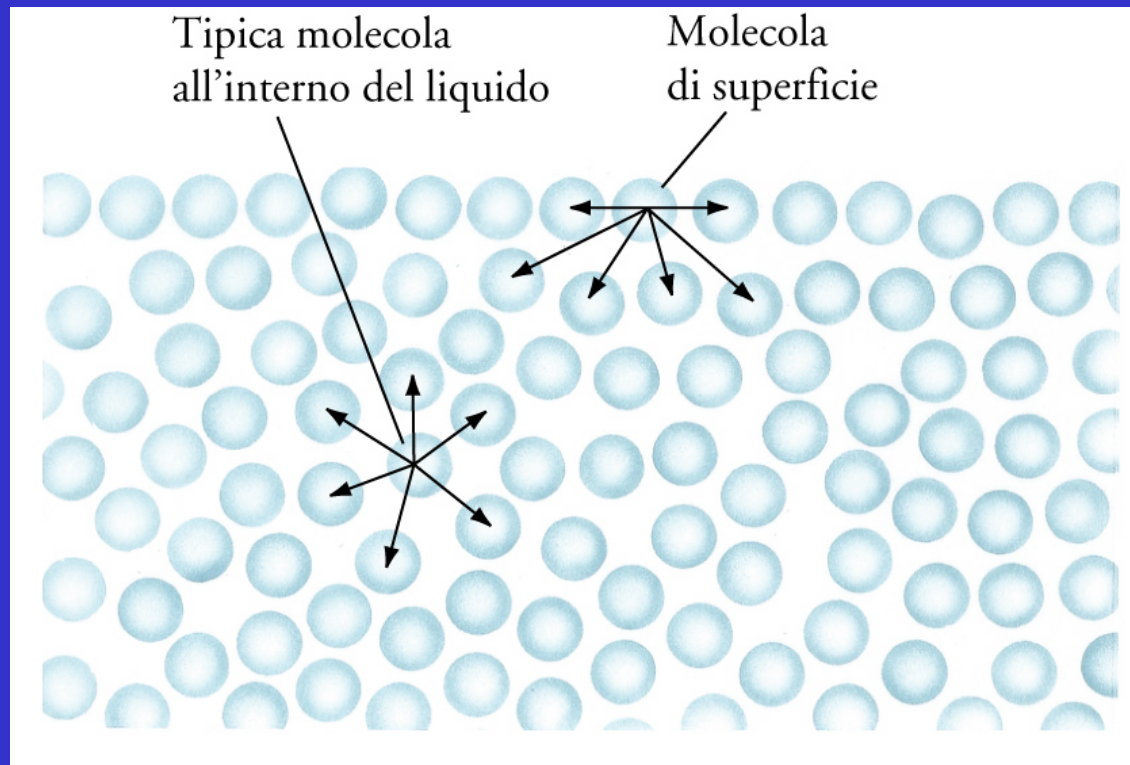
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ fusione
- $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ evaporazione
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ sublimazione

.....

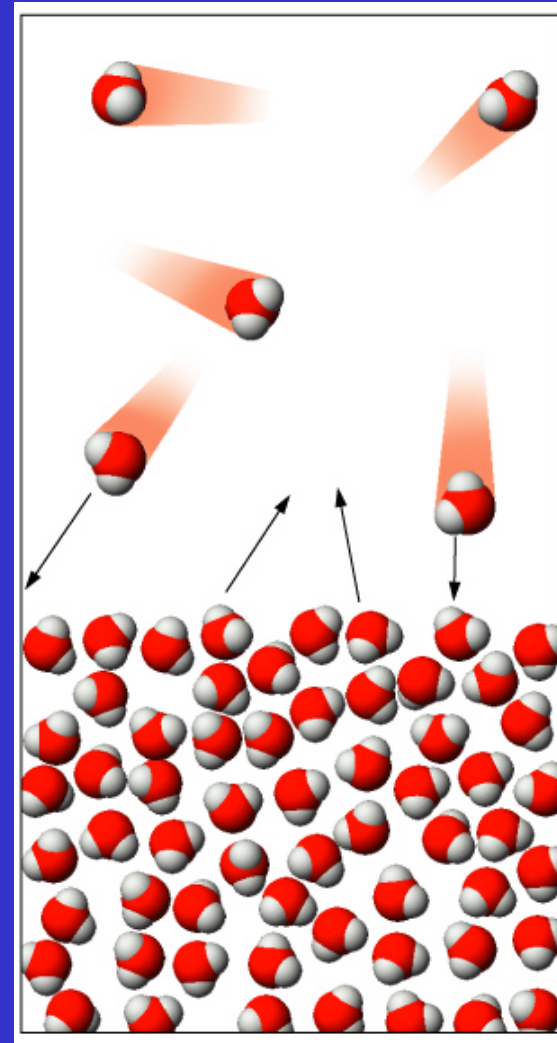
Tensione di vapore

I liquidi ed alcuni solidi (quelli molecolari) subiscono un processo continuo di **evaporazione**.

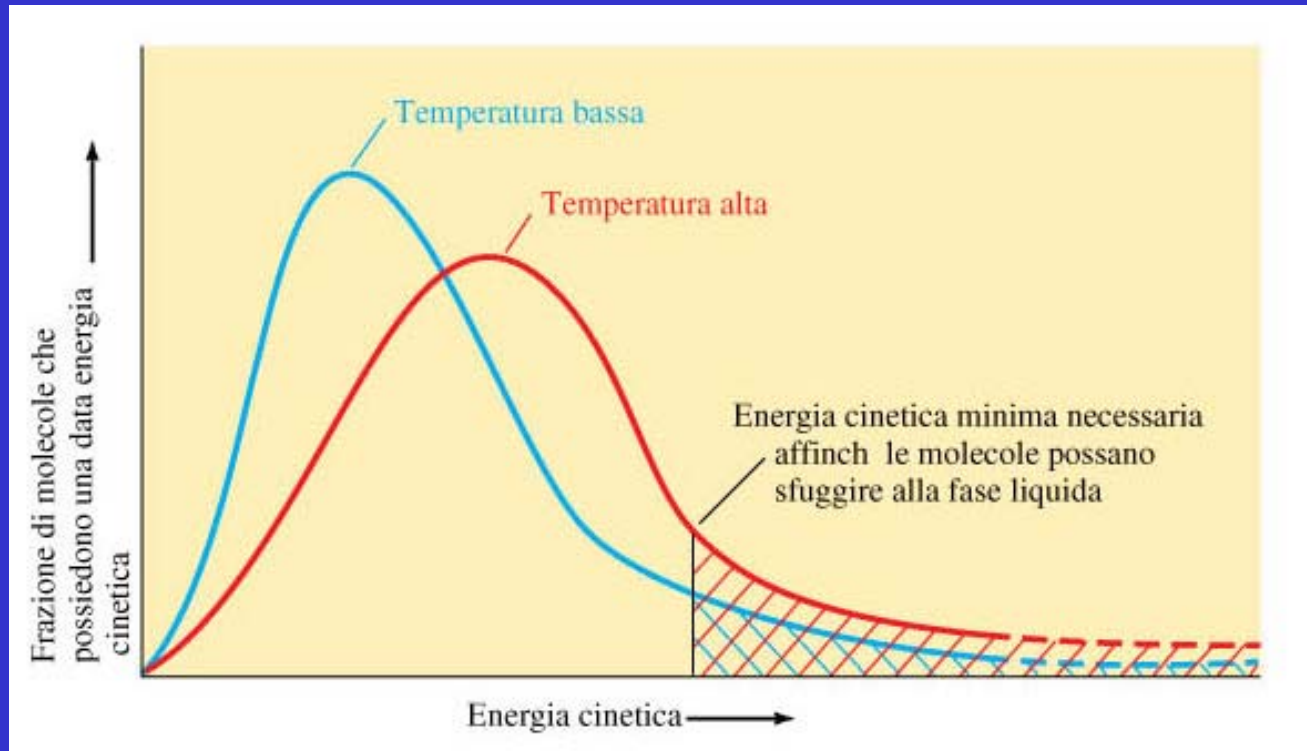
Le molecole sono trattenute nel corpo del liquido da una forza netta di attrazione verso l'interno. Le molecole con maggiore energia cinetica possono però sfuggire dalla superficie.



Le molecole possono sia sfuggire dalla superficie del liquido verso il vapore che ricondensare dal vapore verso la superficie del liquido.



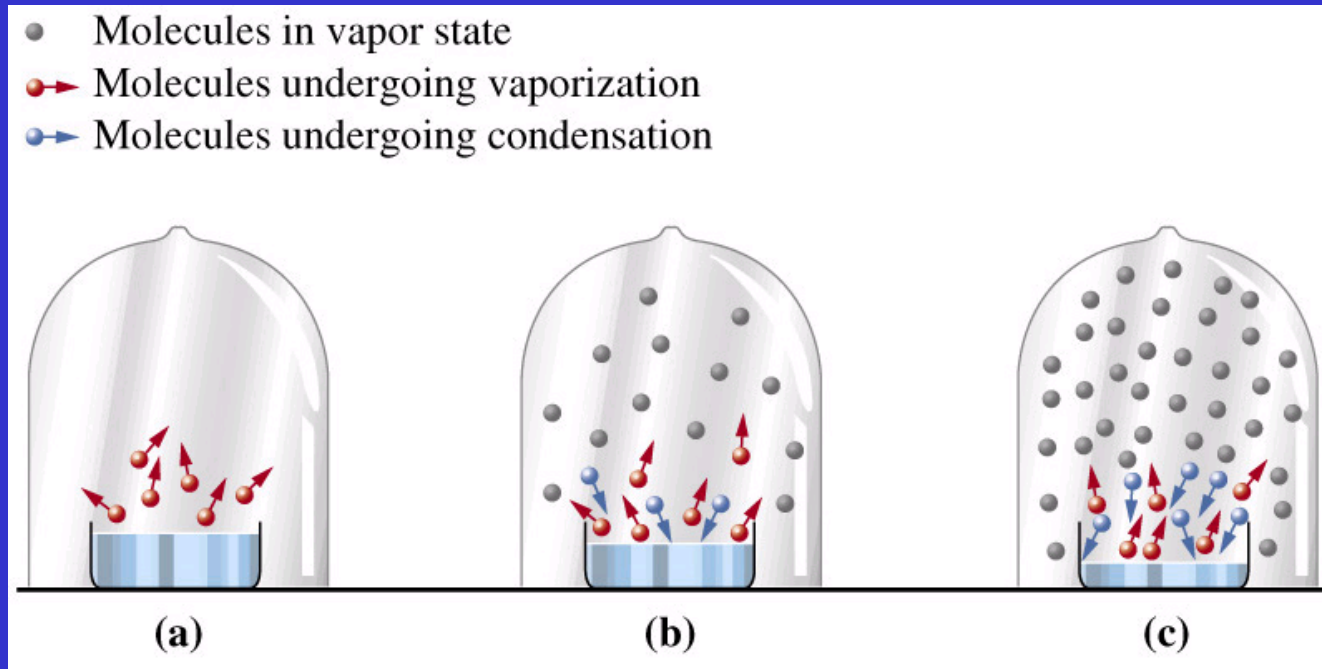
Parte delle molecole del liquido -quelle con energia cinetica maggiore- tenderanno a sfuggire dalla superficie del liquido per cui nello spazio sovrastante il liquido si forma del vapore.



Se il liquido è lasciato in un recipiente aperto col tempo evaporerà completamente. Diverso è il comportamento in un recipiente chiuso

Consideriamo un liquido in un recipiente chiuso in cui sia stato fatto il vuoto (per evitare interferenze con altre molecole di gas)

La pressione parziale del vapore sovrastante il liquido aumenta progressivamente e con essa aumenta il numero di molecole presenti in fase vapore e, allo stesso tempo, la probabilità che molecole del vapore collidano con la superficie del liquido e riconsentino in fase liquida.



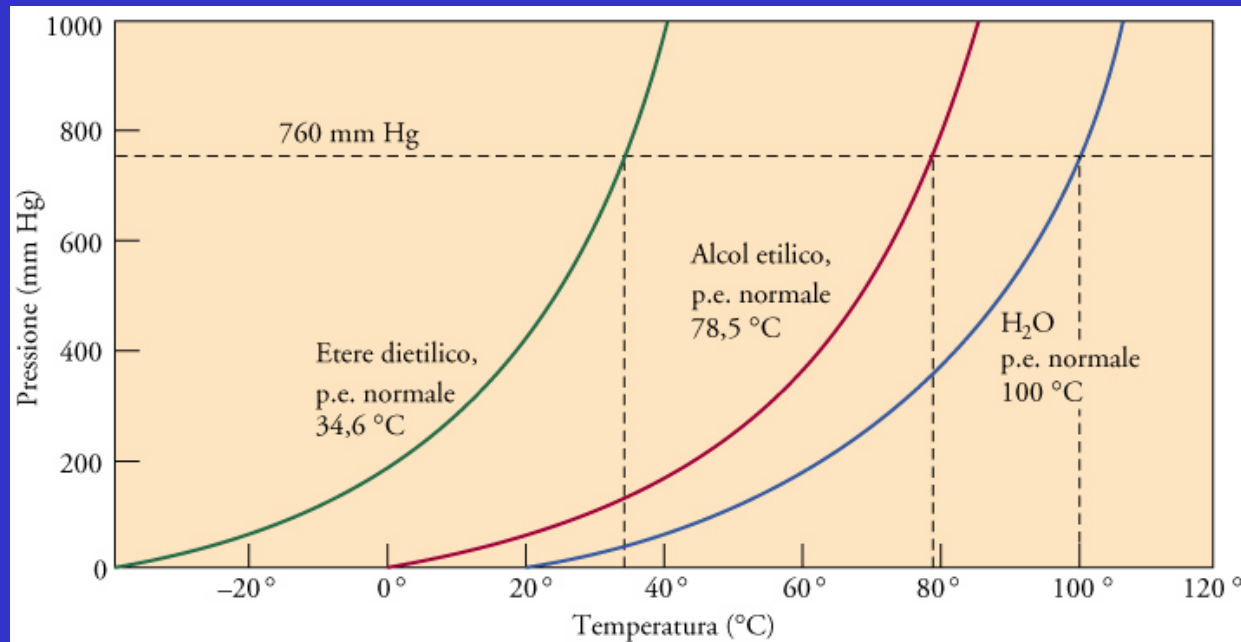
Quando la velocità di condensazione diventa uguale alla velocità di evaporazione si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico.



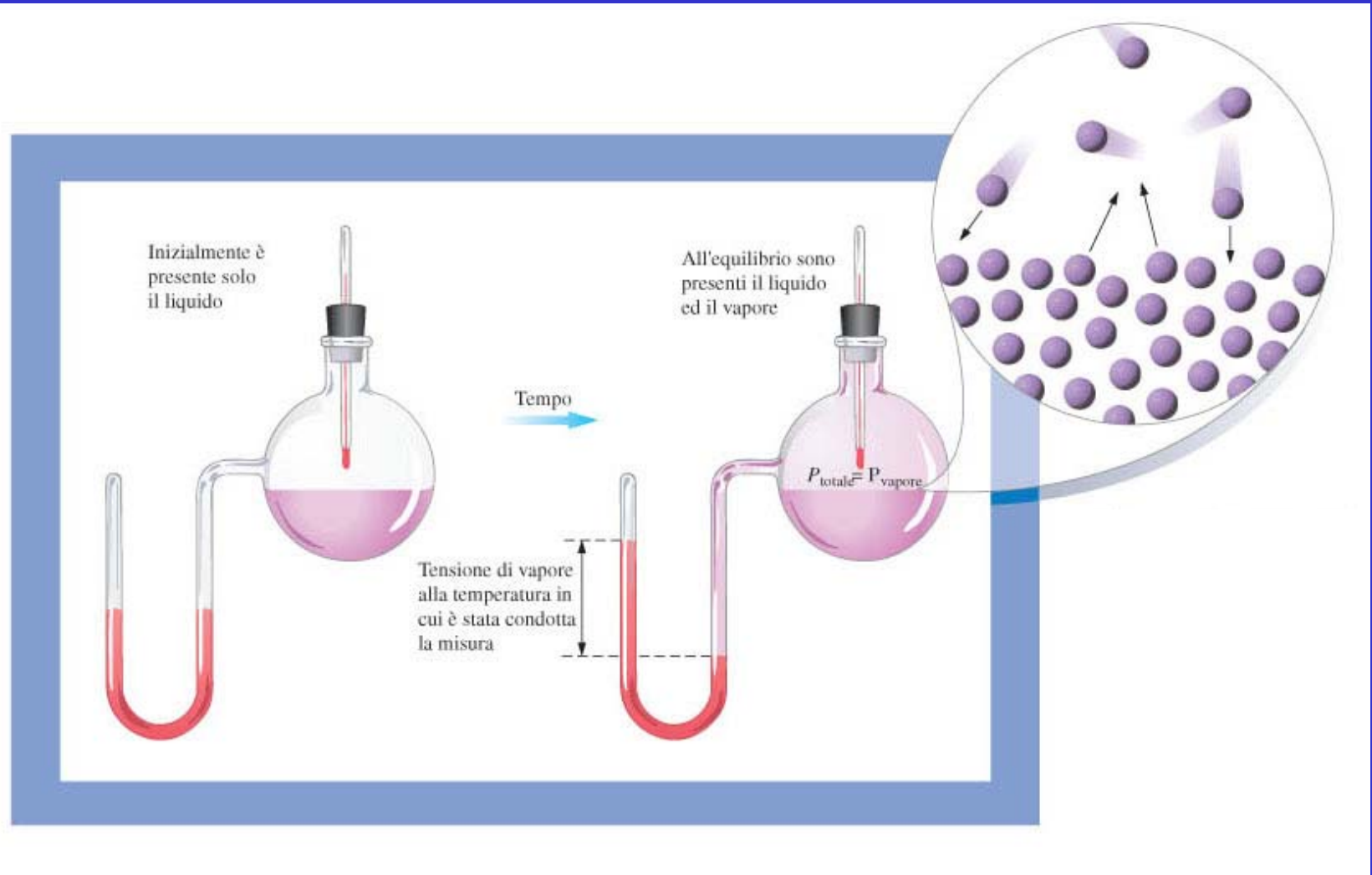
La pressione parziale esercitata dal vapore in condizioni di equilibrio con il suo liquido è chiamata **tensione di vapore**. Lo stato di equilibrio è una funzione di stato: non dipende dalla forma del recipiente, dalla quantità di liquido, ecc.

La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura.

Al crescere della temperatura aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido. Di conseguenza la tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.



Misura della tensione di vapore



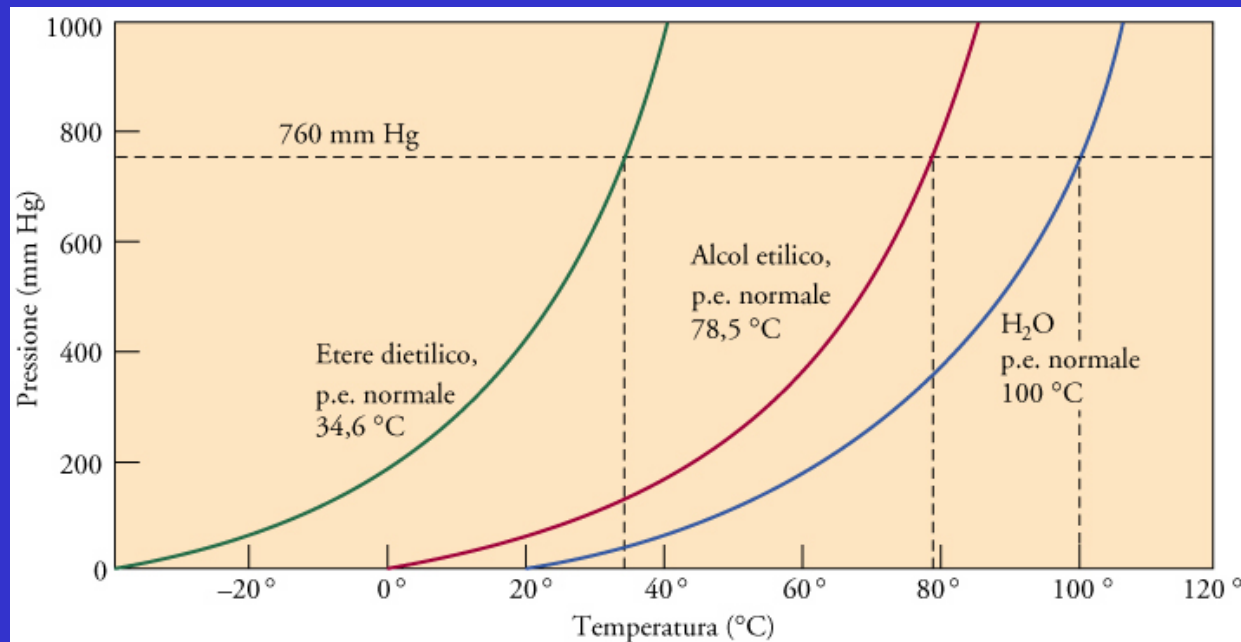
Un liquido (o un solido) è detto **volatile** se ha una elevata tensione di vapore a temperatura ambiente.

Si chiama **punto di ebollizione** la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (pressione atmosferica).

Il punto di ebollizione dipende dalla pressione esterna.

Ad esempio l'acqua bolle a 100°C ad 1 atm ma a 95°C a 0,83 atm.

Il **punto di ebollizione normale** di un liquido è il punto di ebollizione alla pressione esterna di 1 atmosfera.



Si chiama **punto di solidificazione o di congelamento** la temperatura alla quale un liquido si trasforma in un solido cristallino.

Si chiama **punto di fusione** la temperatura alla quale un solido cristallino si trasforma in un liquido.

Punto di congelamento e punto di fusione coincidono e corrispondono alla temperatura alla quale solido e liquido sono in equilibrio dinamico fra di loro:



Contrariamente al punto di ebollizione il punto di fusione varia molto poco con la pressione.

Sia il punto di fusione che quello di ebollizione sono caratteristici di una data sostanza.

Calore nelle transizioni di fase

Una qualsiasi transizione di fase implica liberazione o assorbimento di energia sottoforma di calore.

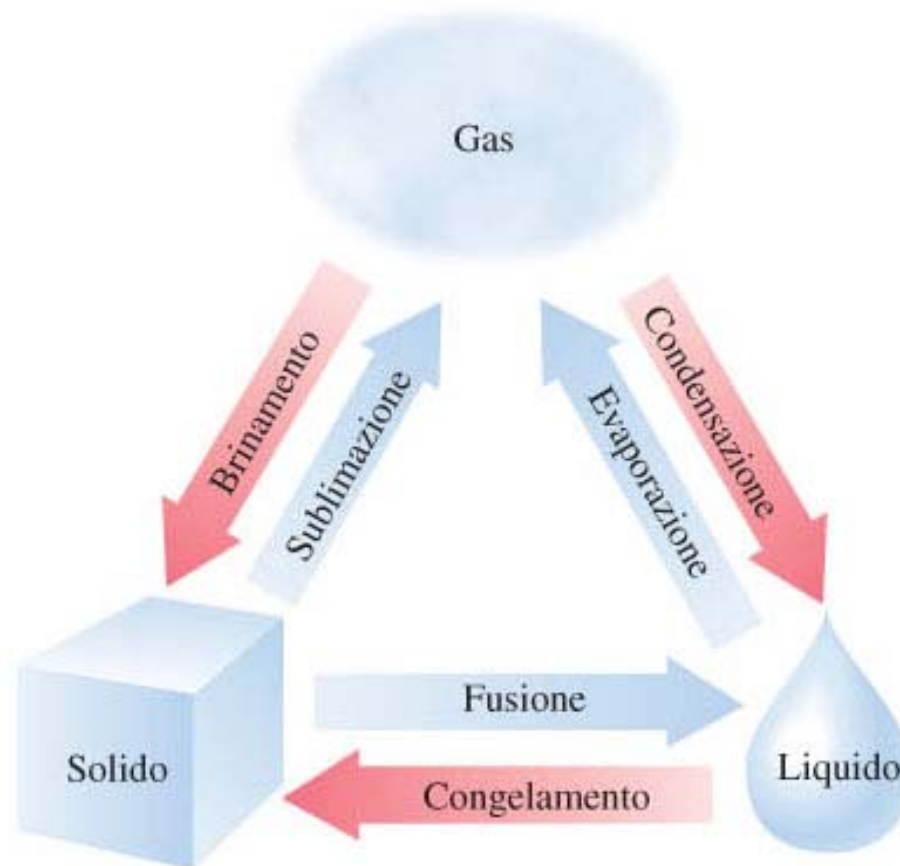
In particolare è richiesto calore per:

- far fondere un solido (fusione)
- far evaporare un liquido (evaporazione)
- far evaporare un solido (sublimazione)

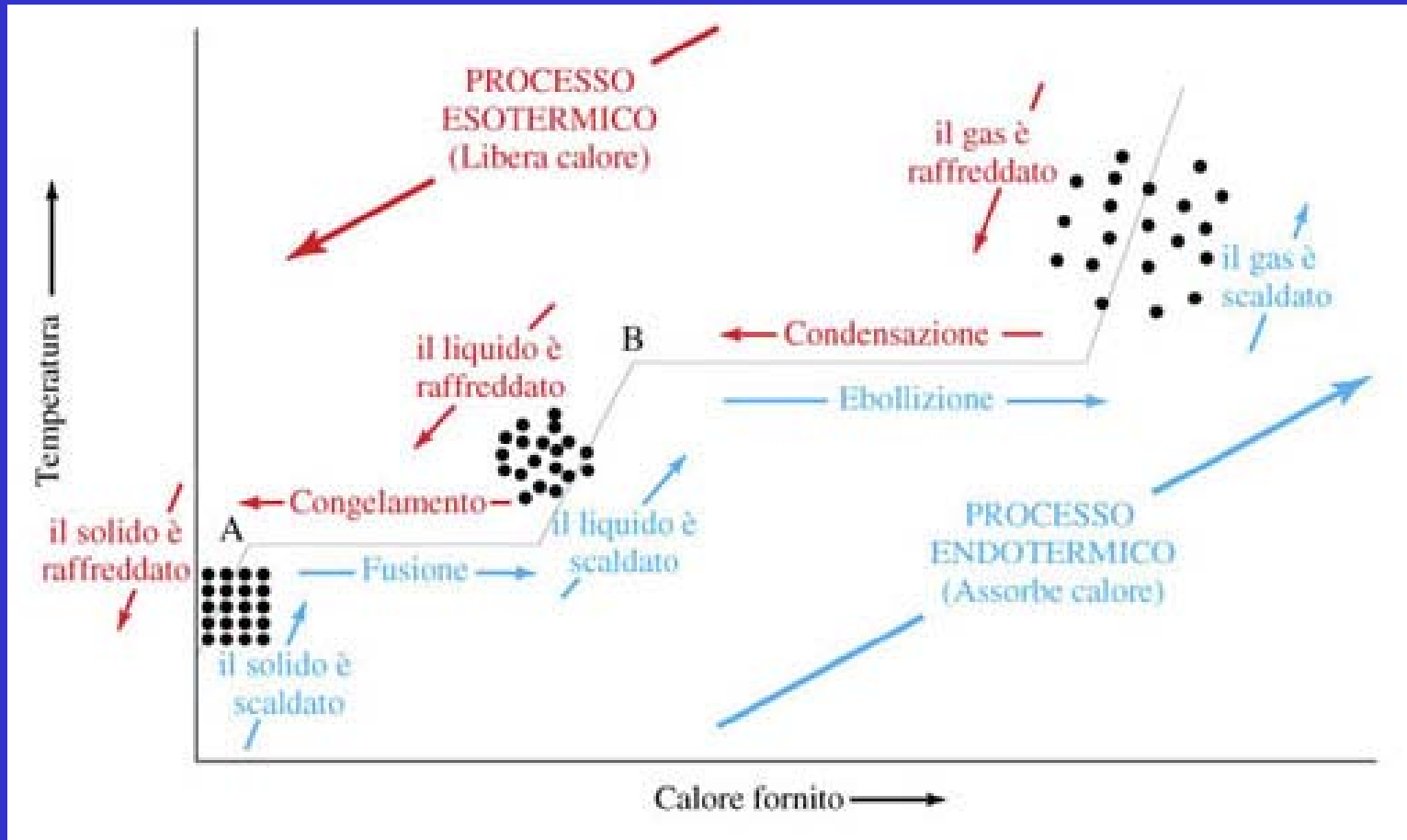
Ovvero questi processi fisici sono **endotermici** ($\Delta H > 0$).

Al contrario i processi inversi sono **esotermici** ($\Delta H < 0$) e producono la stessa quantità di calore.

Riassunto relazione tra calore e transizioni di fase



Schema delle variazioni di entalpia nelle transizioni di fase



Lo scambio di calore durante la transizione di fase fa sì che la temperatura della sostanza rimanga costante

Infatti, riscaldando una sostanza - sia essa solida, liquida o gassosa - il calore fornito provoca un aumento della temperatura secondo la ben nota relazione:

$$q = m \times \text{calore specifico} \times \Delta T$$

calore = massa x calore specifico x variazione temperatura

Durante la transizione di fase nel verso solido → liquido → gas, invece, il calore fornito serve per separare le molecole e la temperatura rimane costante fino a che tutta la sostanza non è passata alla fase successiva.

Raffreddando una sostanza il calore viene sottratto e la temperatura diminuisce ma rimane costante durante una transizione di fase nel verso gas → liquido → solido

Durante una transizione di fase permane una situazione di equilibrio, fin tanto che siano presenti entrambe le fasi, e la temperatura si mantiene costante



Acqua
 $t=100,0^{\circ}\text{C}$



Charles D. Winters

Durante una qualunque trasformazione di fase:

liquido \rightleftharpoons gas

e

solido \rightleftharpoons liquido

la temperatura si mantiene costante.

Acqua
 $t=0,0^{\circ}\text{C}$

Esempio:



Osservazioni:

- $\Delta H_{\text{vap}} \gg \Delta H_{\text{fus}}$ poiché la fusione richiede la perdita della struttura ordinata del solido ma non un allentamento delle molecole come invece avviene nell'evaporazione.
- $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$ come facilmente dimostrabile applicando la legge di Hess.

Per i tre processi endotermici il calore è necessario per vincere le forze di attrazione fra le molecole.

Equazione di Clausius-Clapeyron

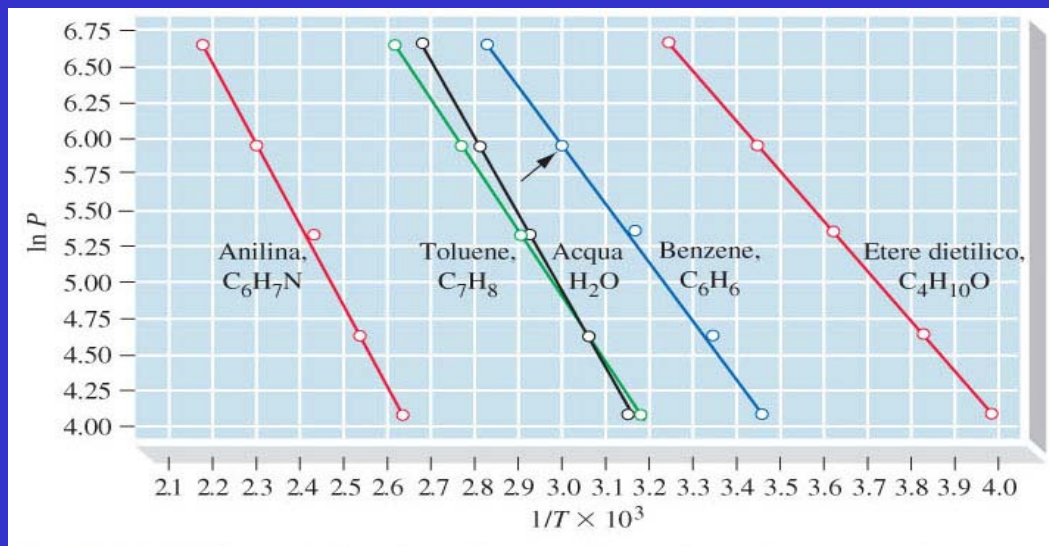
Abbiamo già osservato in precedenza che la tensione di vapore aumenta al crescere della temperatura.

E' stato osservato che la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore di un liquidi o di un solido è data da:

$$\log P = -\frac{A}{T} + B$$

in cui A e B sono costanti positive.

Questa relazione implica che se riportiamo $\log P$ in ordinata contro $1/T$ in ascissa si ottiene una retta con pendenza -A



Una rigorosa dimostrazione termodinamica mostra che A è proporzionale all'entalpia di evaporazione del liquido ΔH_{vap} (di sublimazione ΔH_{sub} per un solido) e permette di scrivere la seguente relazione nota come equazione di Clausius-Clapeyron

$$\log P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT} + B$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + B'$$

Esplicitando rispetto alla tensione di vapore si ha:

$$P = C \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}\right)}$$

che mostra come P aumenta esponenzialmente con la temperatura

Nelle applicazioni pratiche conviene scrivere l'equazione di Clausius-Clapeyron per due punti (P_1, T_1) e (P_2, T_2)

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + B'$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + B'$$

Sottraendo la prima equazione dalla seconda si ha:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + B' - B'$$

e, usando la proprietà dei logaritmi $\ln(A/B) = \ln A - \ln B$:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

In termini di logaritmo decimale si ha:

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Analoga equazione vale per un solido con ΔH_{fus} invece di ΔH_{vap}

Si noti che l'equazione di Clausius-Clapeyron per due punti contiene cinque variabili:

$$T_1, T_2, P_1, P_2 \text{ e } \Delta H_{vap}$$

Note quattro di esse è possibile applicare tale equazione per ottenere la quinta variabile.

Ad esempio:

- note le tensioni di vapore P_1, P_2 alle temperature T_1, T_2 , è possibile ricavare ΔH_{vap}

- nota la tensione di vapore P_1 alla temperatura T_1 e il ΔH_{vap} , è possibile ricavare la tensione di vapore P_2 alla temperatura T_2

Esempio - Calcolare l'entalpia di evaporazione ΔH_{vap} dell'etere sapendo che esso ha una tensione di vapore di 400 mmHg a 18°C e di 760 mmHg a 35 °C

$$P_1 = 400 \text{ mmHg} \quad P_2 = 760 \text{ mmHg} \quad T_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$$

Mettendo tali valori nell'equazione di Clausius-Clapeyron, si ha:

$$\log \frac{760 \text{ mmHg}}{400 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 \times 8,31 \text{ J / (K} \cdot \text{mol)}} \left(\frac{1}{291 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right)$$

$$\log (1,90) = \Delta H_{\text{vap}} \text{ (mol/J)} \times 9,91 \times 10^{-6}$$

$$0,279 = \Delta H_{\text{vap}} \text{ (mol/J)} \times 9,91 \times 10^{-6}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 2,82 \times 10^4 \text{ J/mol} = 28,2 \text{ kJ/mol}$$

Esempio - Calcolare la tensione di vapore dell'acqua a 85°C sapendo che il suo punto normale di ebollizione è 100°C e che la sua entalpia di evaporazione è 40,7 kJ/mol

$$P_1=760 \text{ mmHg} \quad P_2=? \quad T_1=100 \text{ °C} \quad T_2=85 \text{ °C} \quad \Delta H_{\text{vap}}=40,7 \text{ kJ/mol}$$

Mettendo tali valori nell'equazione di Clausius-Clapeyron, si ha:

$$\log \frac{P_2}{760 \text{ mmHg}} = \frac{40,7 \times 10^3 \text{ J/mol}}{2.303 \times 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{358 \text{ K}} \right)$$

$$\log (P_2/760 \text{ mmHg}) = 2127 \text{ K} (-1,123 \times 10^{-4} \text{ 1/K}) = -0,239$$

$$\text{antilog}[\log (P_2/760 \text{ mmHg})] = \text{antilog}[-0,239]$$

$$P_2/760 \text{ mmHg} = 10^{(-0,239)} = 0,577$$

$$P_2 = 0,577 \times 760 \text{ mmHg} = 439 \text{ mmHg}$$

DIAGRAMMI DI FASE

E' possibile costruire un grafico pressione-temperatura in cui ogni punto del grafico rappresenta uno stato (fase o equilibrio di fase) in cui può trovarsi una sostanza. Tale rappresentazione grafica viene detta **diagramma di fase** e fornisce le condizioni di temperatura e pressione alle quali una sostanza esiste come solido, liquido o gas, o come due o tre di queste fasi in equilibrio tra loro.

Un diagramma di fase consiste di un grafico pressione-temperatura e per la maggior parte delle sostanze è costituito da 3 curve.

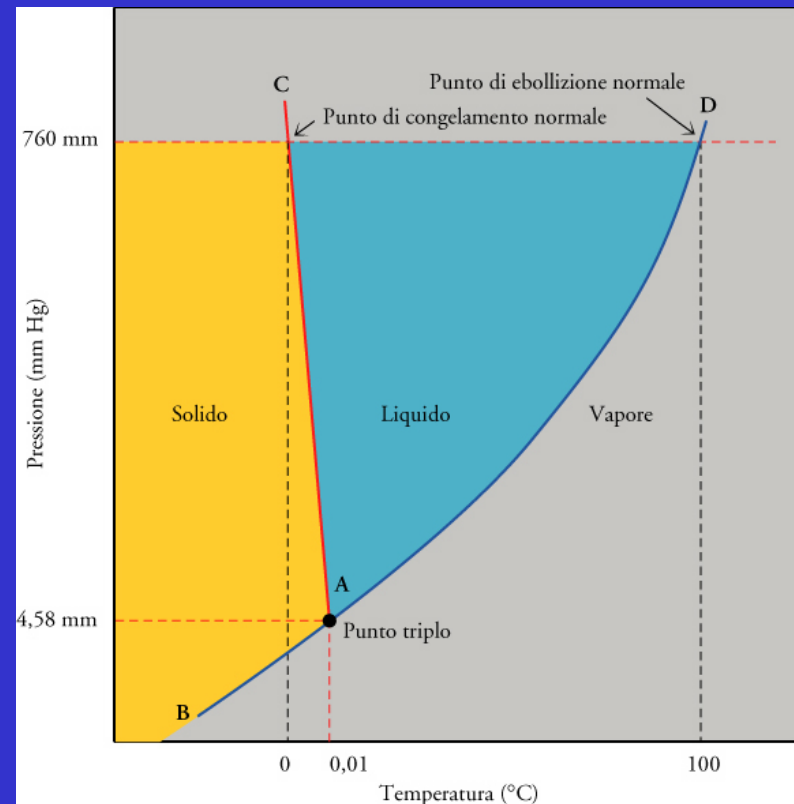


Diagramma di stato dell'acqua

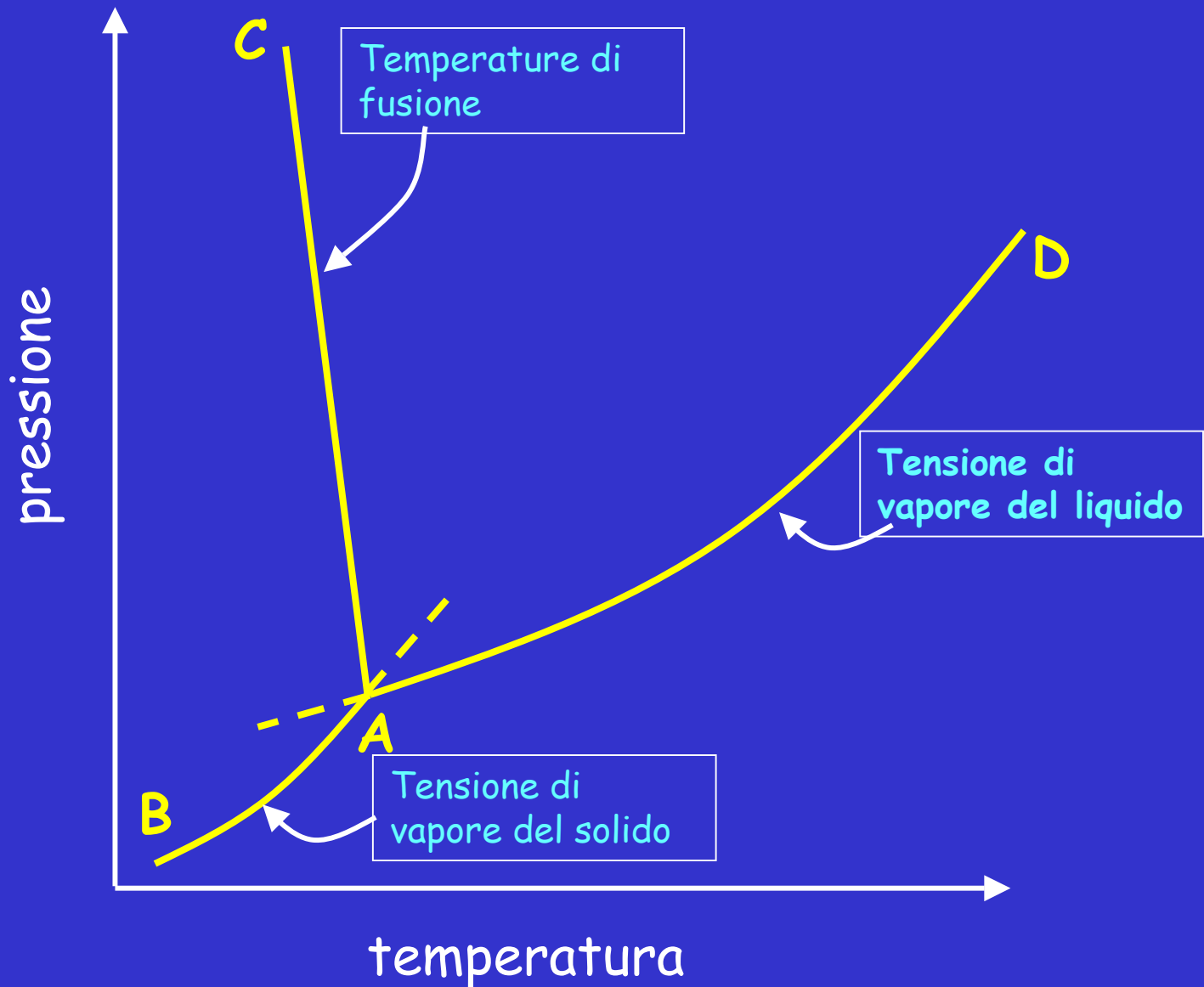
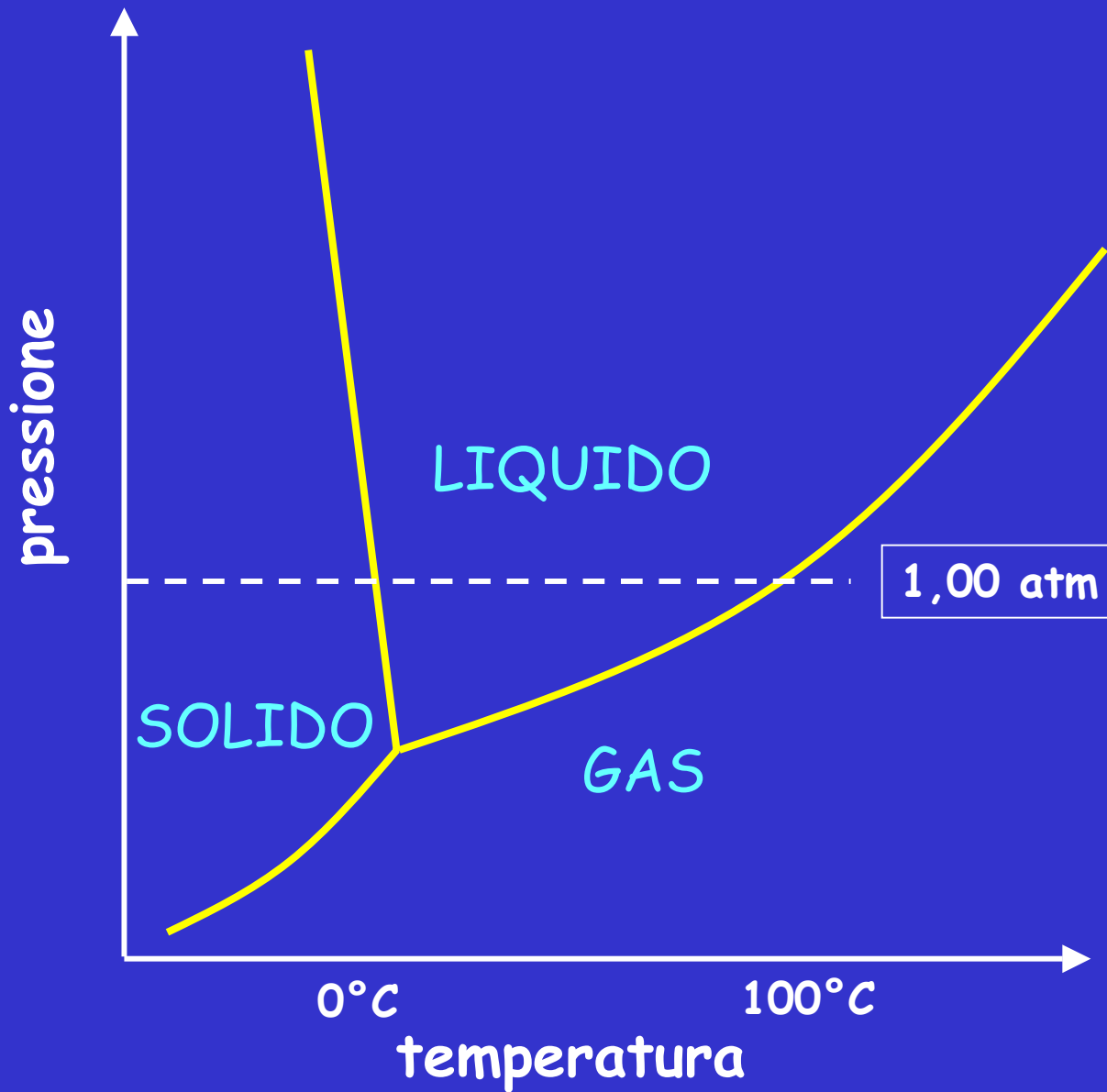


Diagramma di stato dell'acqua



Le tre curve dividono il diagramma in tre regioni in cui è stabile lo stato specificato.

Ogni punto su ciascuna delle curve corrisponde a valori di pressione e temperatura ai quali i due stati confinanti sono in equilibrio fra di loro.

AD liquido \rightleftharpoons gas

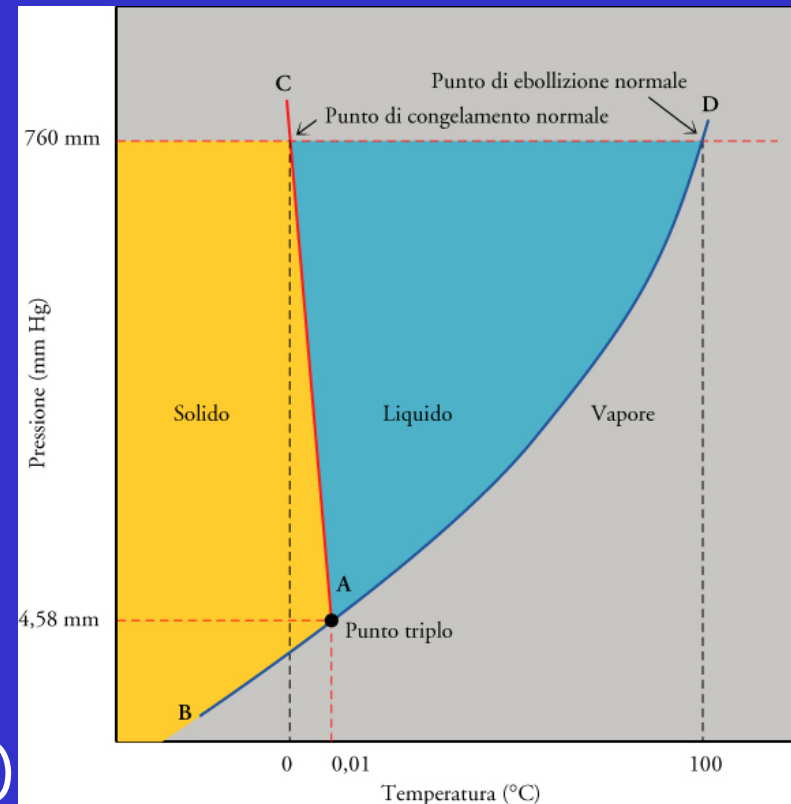
AC solido \rightleftharpoons liquido

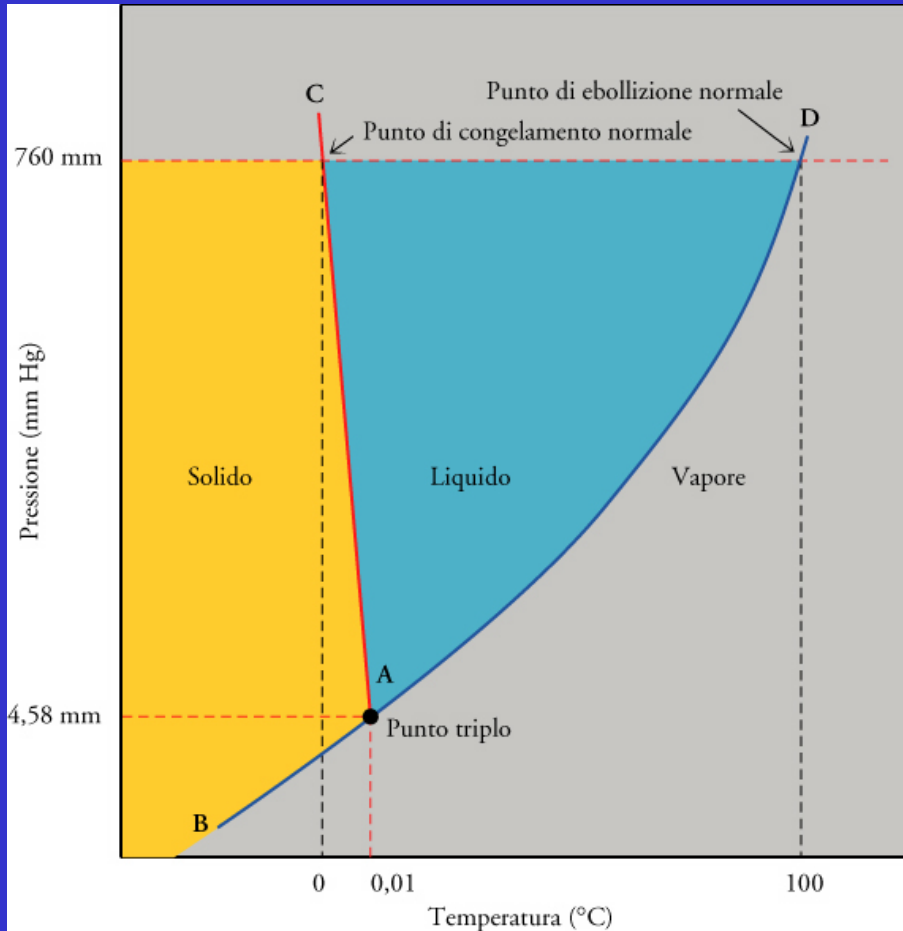
AB solido \rightleftharpoons gas

La **curva AD** è la curva della tensione di vapore della sostanza liquida in funzione della temperatura (evapor.)

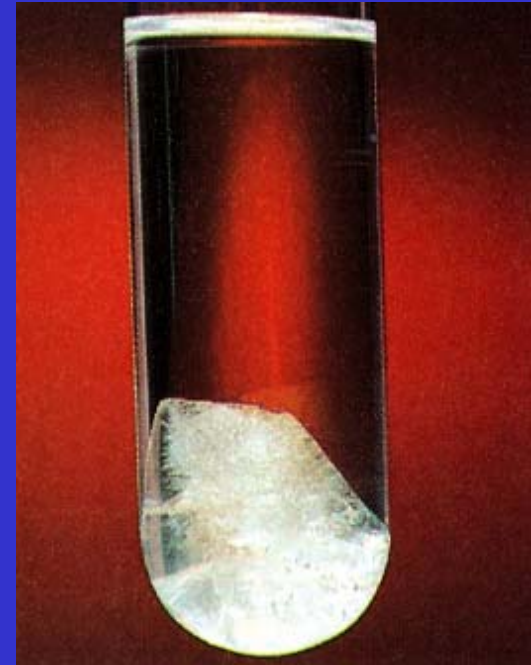
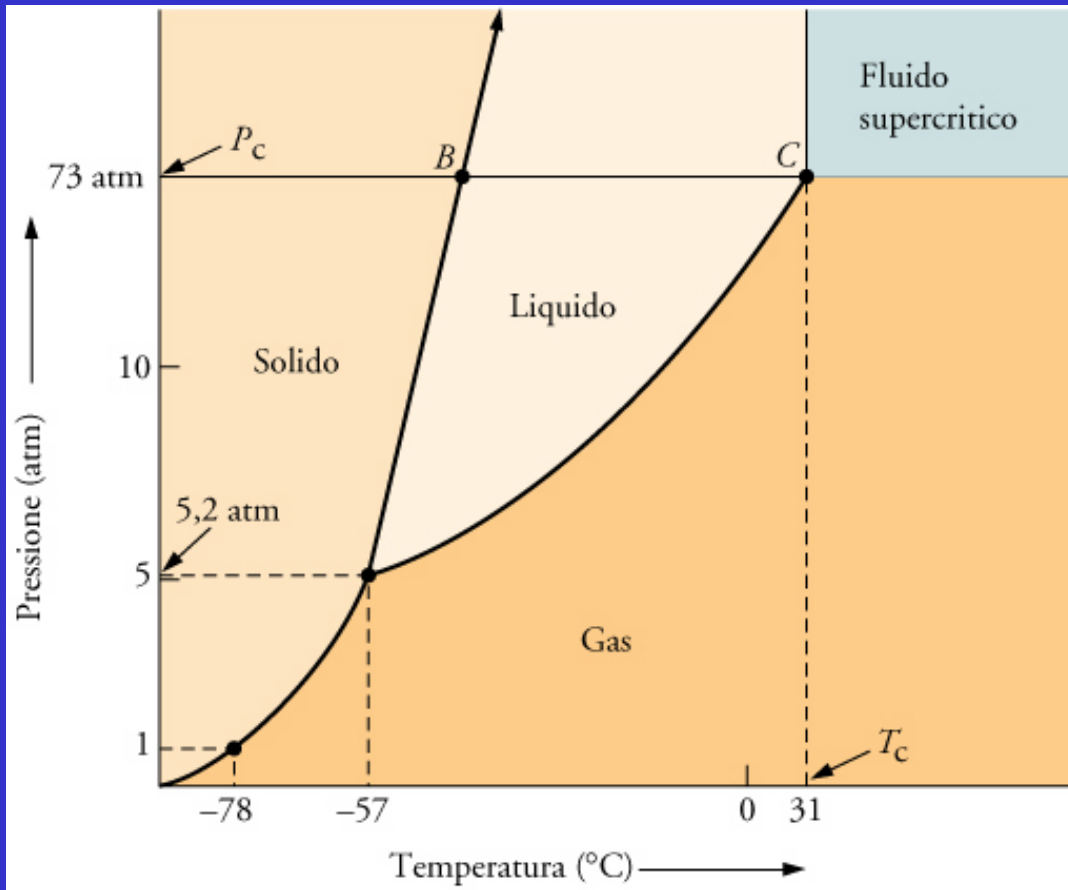
La **curva AB** è la curva della tensione di vapore della sostanza solida in funzione della temperatura (sublimaz.)

La **curva AC** rappresenta l'effetto della pressione sul punto di fusione della sostanza: essendo questo molto poco influenzato dalla pressione, la curva AC è quasi verticale.

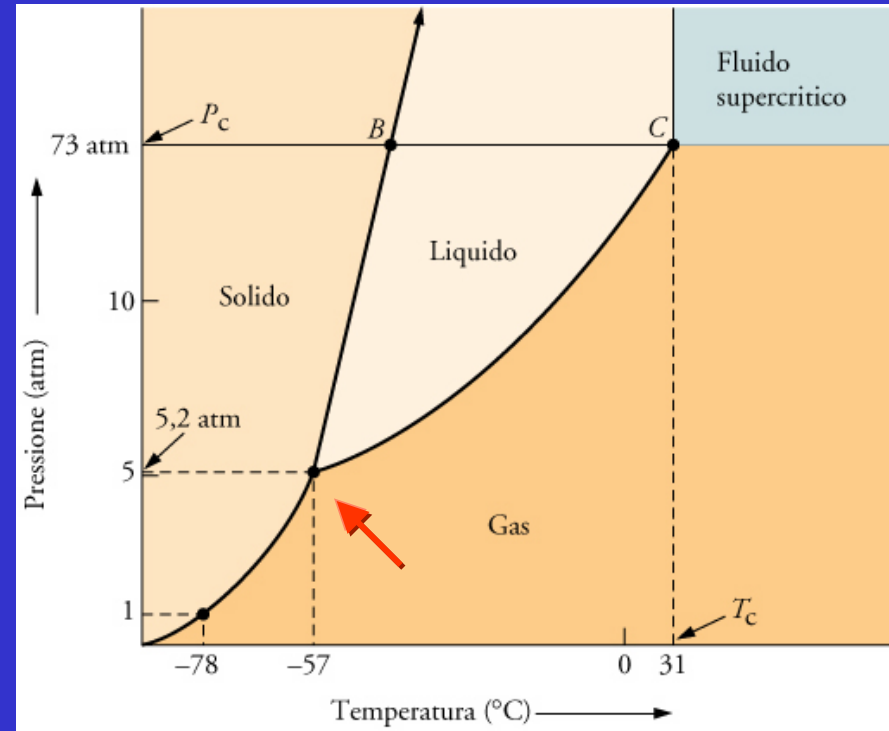
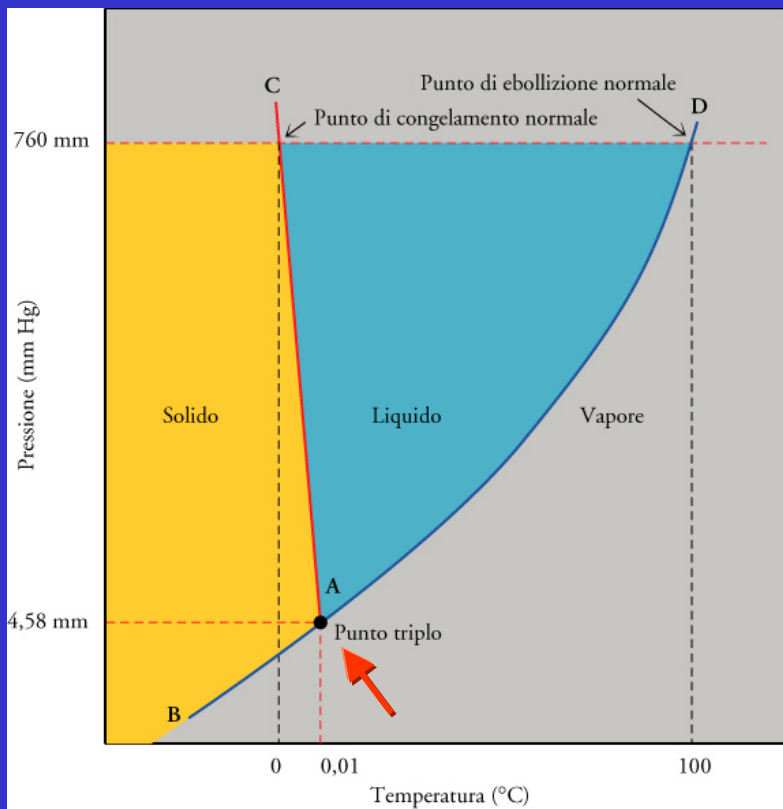




Se il liquido è più denso del solido (come accade per l'acqua) il punto di fusione diminuisce al crescere della pressione (il solido fonde più facilmente a pressioni maggiori) e la curva AC ha pendenza negativa.



Se il liquido è meno denso del solido (come accade in quasi tutti i casi) il punto di fusione aumenta al crescere della pressione (il solido fonde più facilmente a pressioni minori) e la curva AC ha pendenza positiva.



Le tre curve si incrociano in A detto **punto triplo** e corrisponde al valore di temperatura e pressione in corrispondenza al quale le tre fasi esistono in equilibrio fra di loro.

Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza.

Per l'acqua esso è a $0,01^{\circ}\text{C}$ e $4,6\text{ mmHg}$

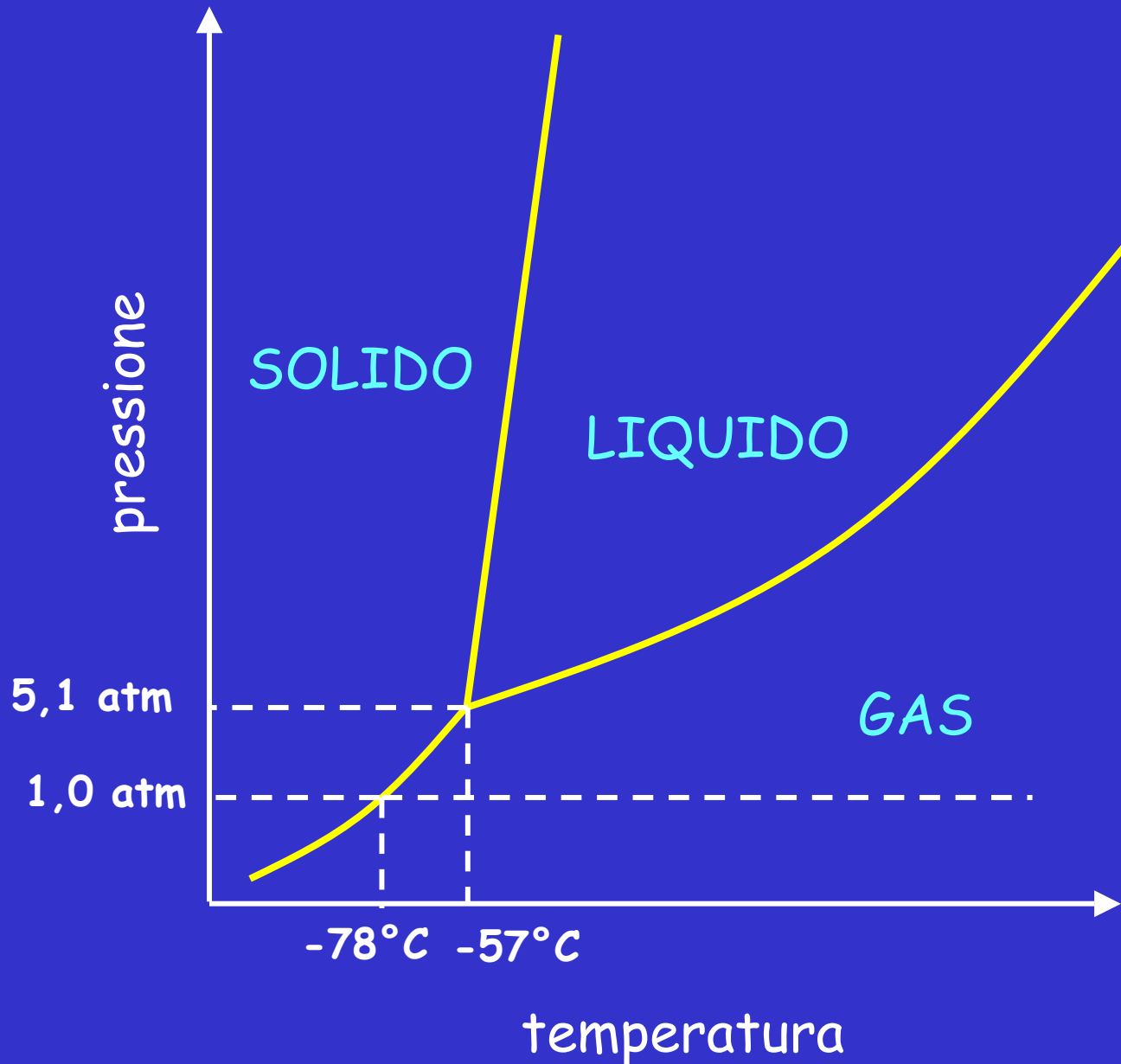
Per la CO_2 esso è a $-56,7^{\circ}\text{C}$ e $5,1\text{ atm}$

Nel diagramma di fase il riscaldamento della sostanza ad una certa pressione può essere seguito con uno spostamento verso destra lungo una linea orizzontale, mentre l'aumento di pressione ad una certa temperatura può essere seguito con uno spostamento lungo una linea verticale.

Ciò permette di determinare le transizioni di fase possibili a quella pressione o a quella temperatura data e a quale temperatura o pressione avvengano approssimativamente

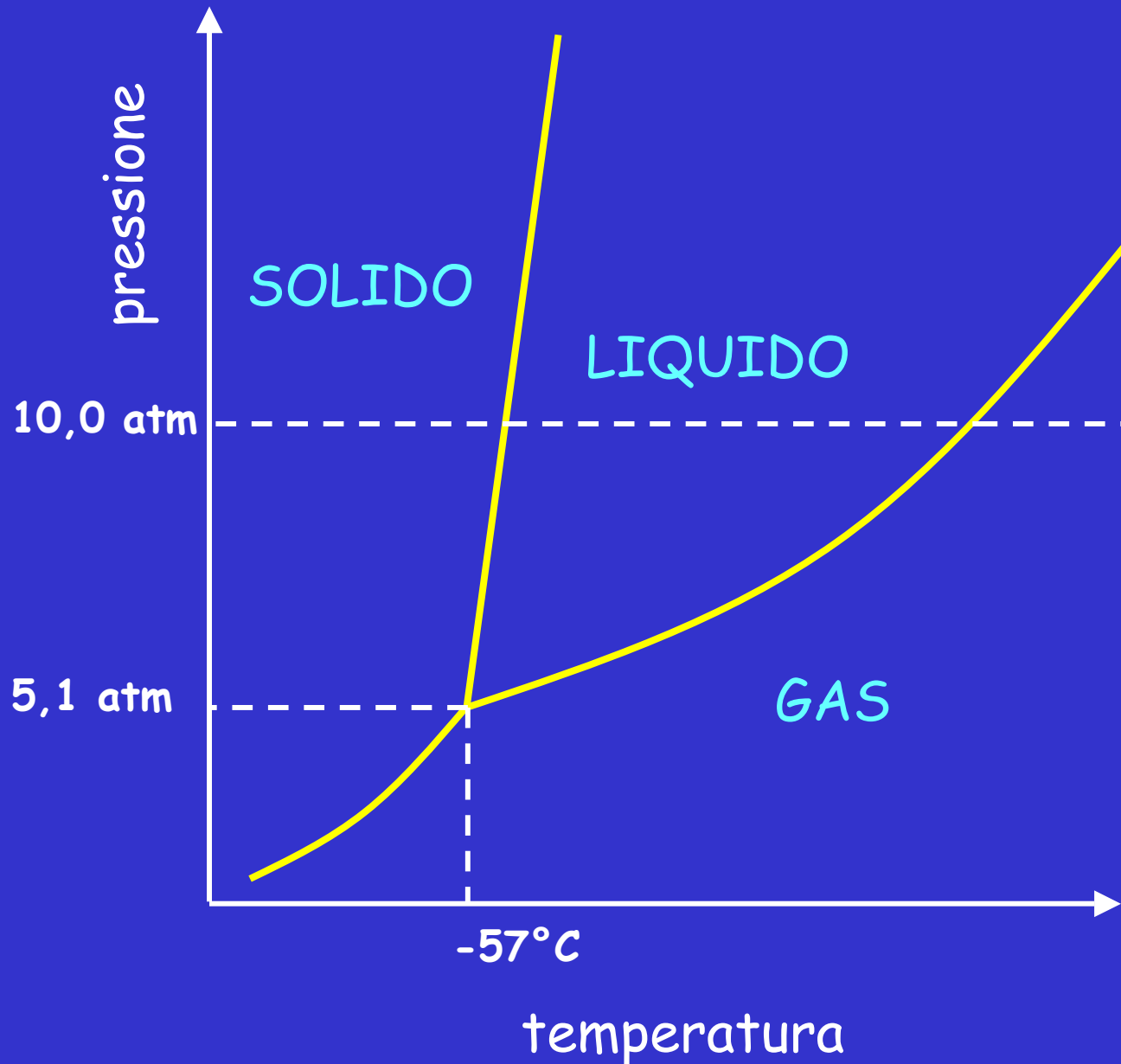
Consideriamo ad esempio il diagramma di fase di CO_2 .

Diagramma di stato di CO_2



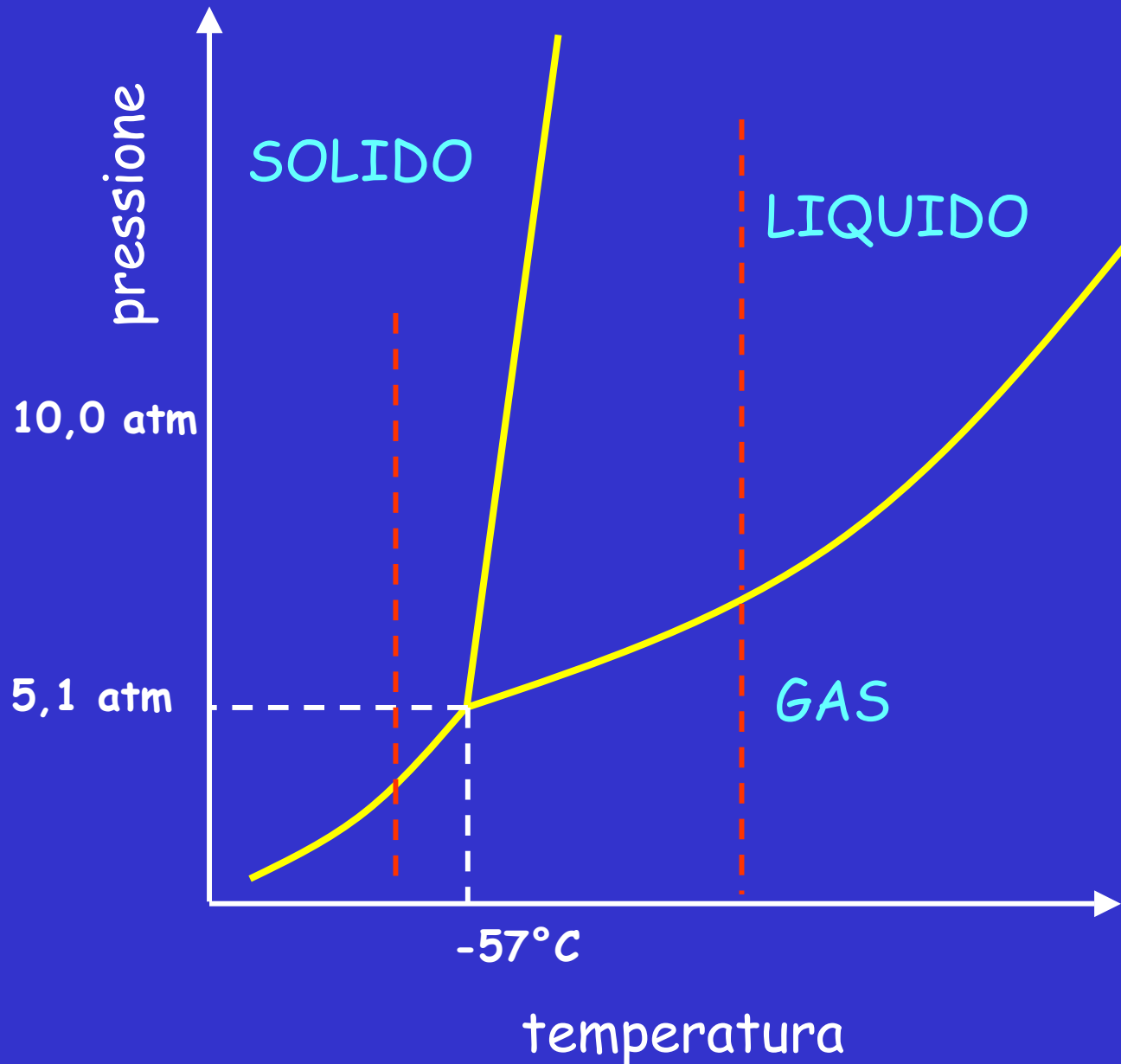
Se riscaldiamo CO_2 solida a $1,0\text{ atm}$ (minore della P del punto triplo $5,1\text{ atm}$) si incontra solo la curva di sublimazione e quindi a pressione atmosferica il solido sublima senza prima fondere (ghiaccio secco).

Diagramma di stato di CO_2

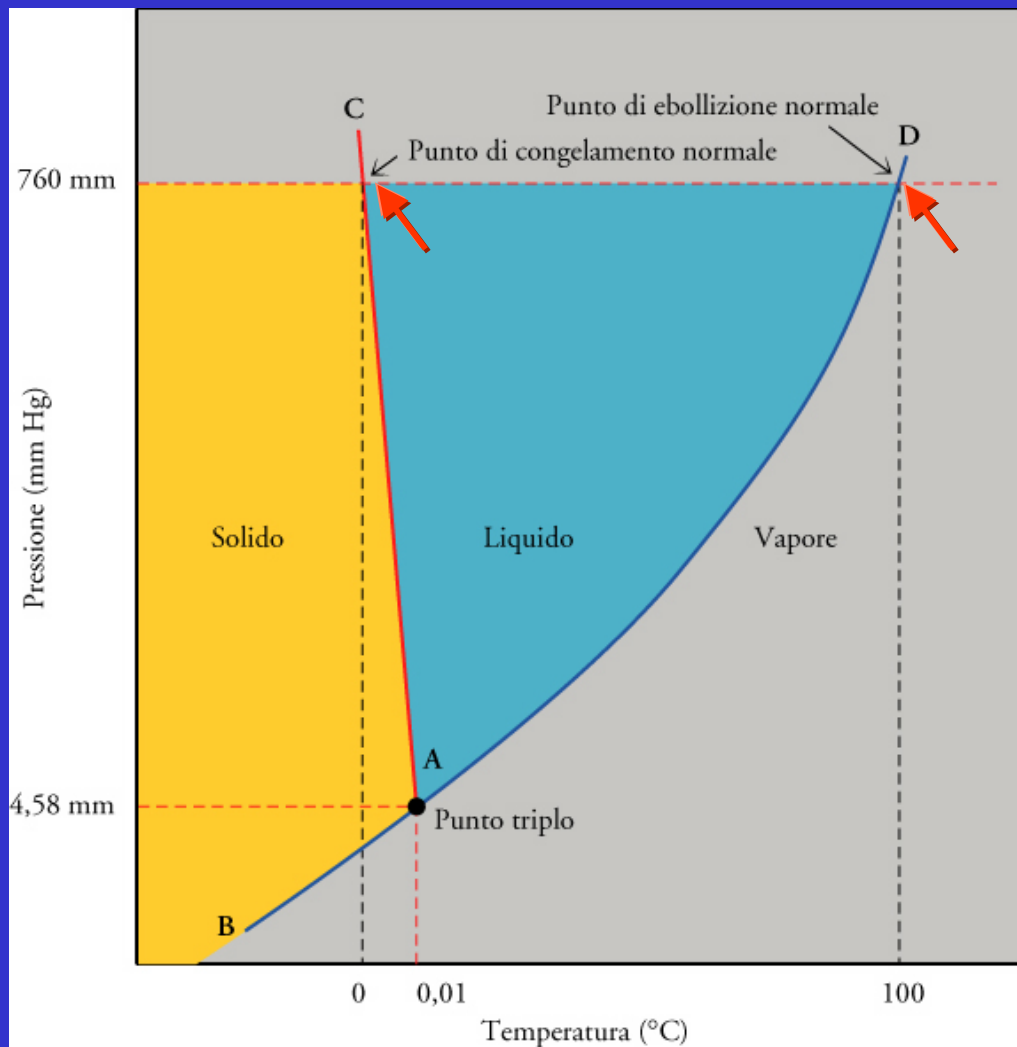


Se invece la CO_2 solida è riscaldata a pressione maggiore di $5,1 \text{ atm}$, es. a $10,0 \text{ atm}$, si incontra prima la curva di fusione e poi quella di evaporazione. Quindi il solido prima fonde e poi evapora.

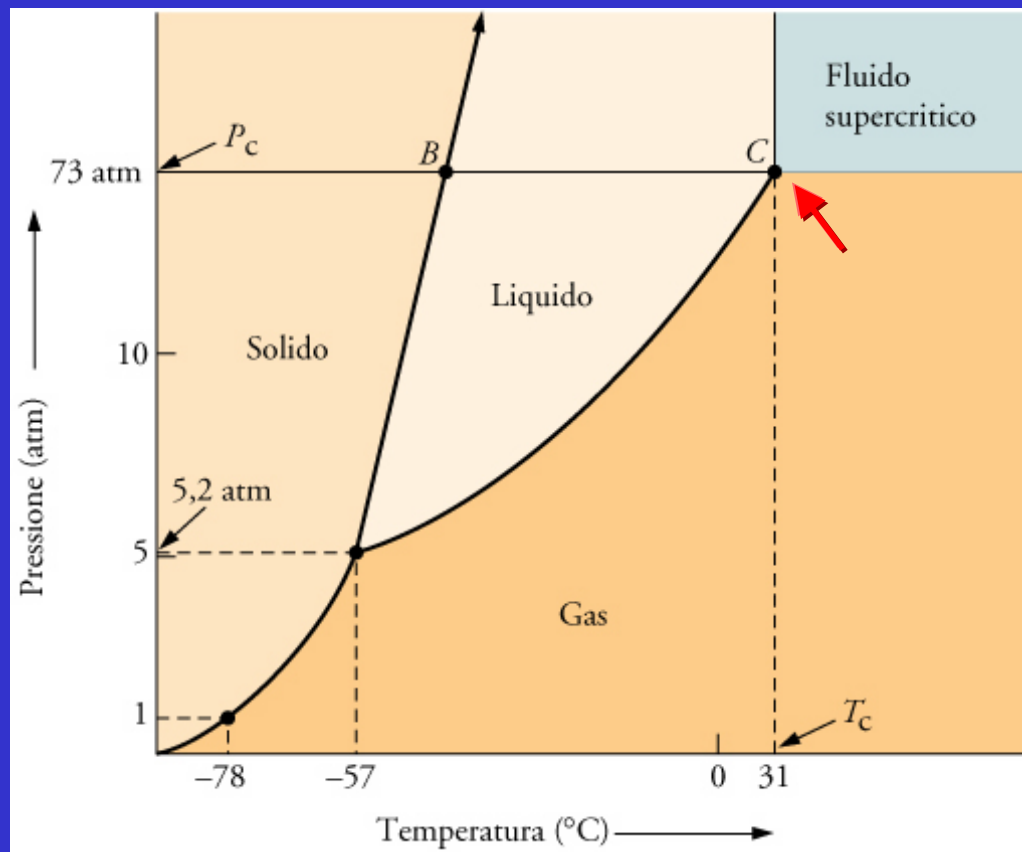
Diagramma di stato di CO_2



Se la CO_2 gassosa è compressa a temperatura costante maggiore di -57°C , si incontra solo la curva di liquefazione, mentre a temperature minori di -57°C si incontra solo la curva di brinamento.



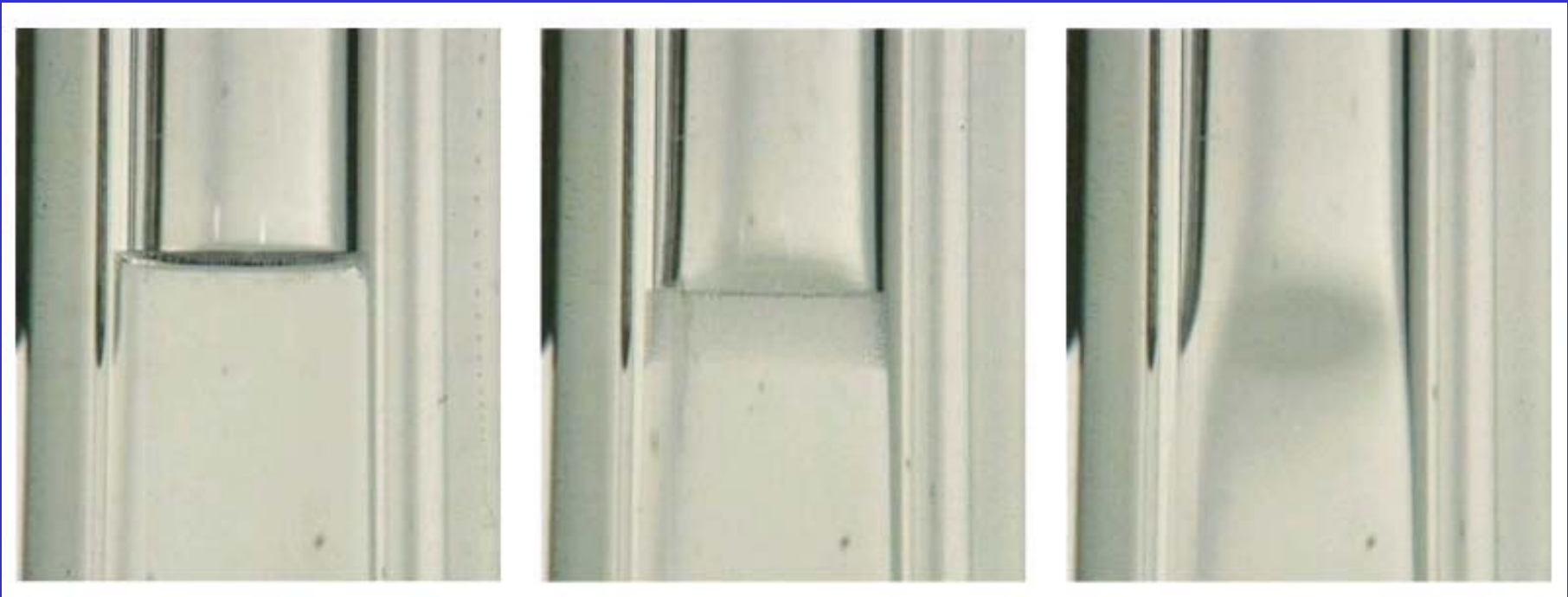
Per l'acqua il cui punto triplo è a 4,6 mmHg, a pressione atmosferica (760 mmHg) in seguito a riscaldamento si ha prima fusione e poi evaporazione



La curva di equilibrio liquido-gas termina in un punto detto **punto critico** (C in figura) caratterizzato da una temperatura critica T_c ed una pressione critica P_c .

La temperatura critica è quella temperatura al di sopra della quale una sostanza non può più esistere allo stato liquido. La pressione critica è la tensione di vapore della sostanza alla temperatura critica.

Sperimentalmente la temperatura critica corrisponde al valore in cui scompare il menisco di separazione fra la fase liquida e la fase gassosa in un recipiente chiuso.



**Circa 10°C
sotto T_c**

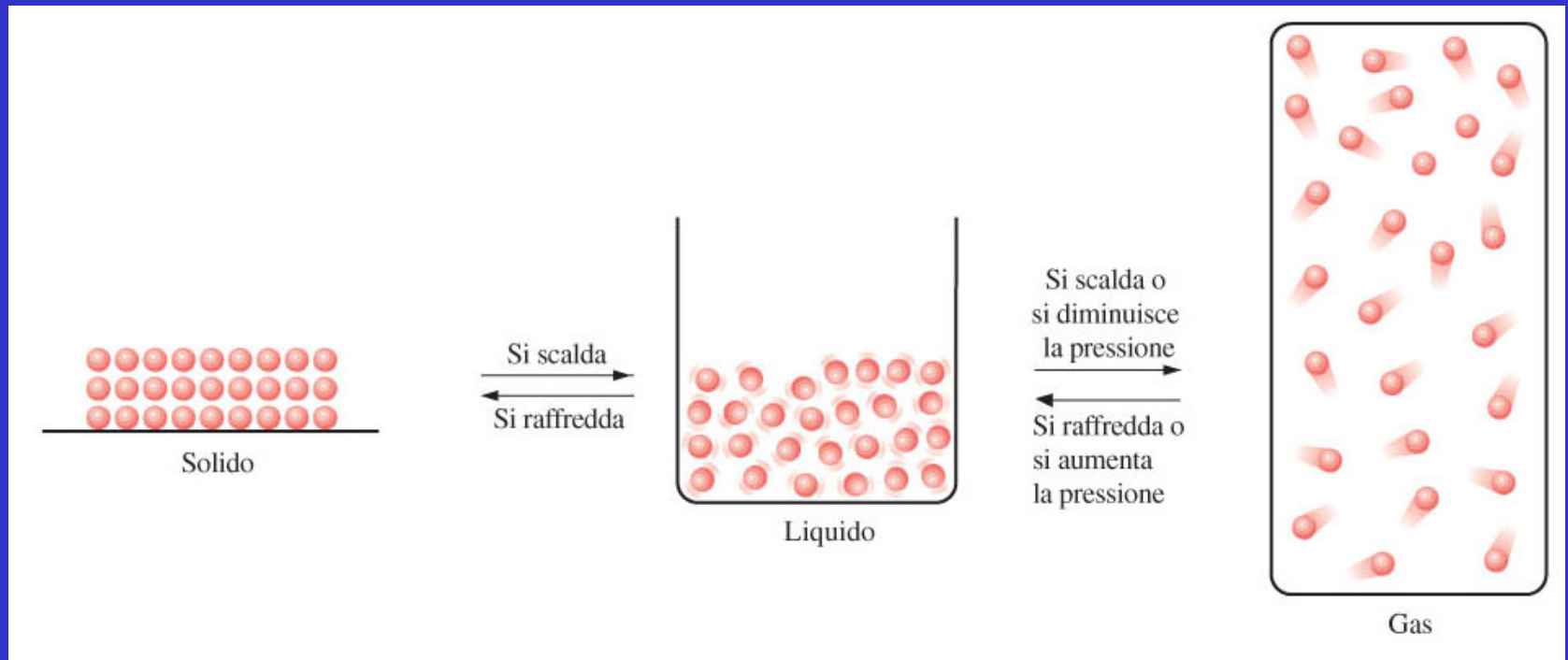
**Circa 1°C
sotto T_c**

**Temperatura
critica**

Molti gas hanno una temperatura critica bassa e non possono essere liquefatti per semplice compressione a temperatura ambiente.
Ad esempio N_2 ha $T_c = -147^\circ C$

FORZE INTERMOLECOLARI

Per un gas quale il neon che non forma legami chimici, sarebbe logico attendersi che rimanga gassoso a qualsiasi temperatura. In realtà il neon liquefa a 1 atm a -246°C con un calore di evaporazione pari a $1,77\text{ kJ/mol}$ e a temperature più basse può persino solidificare. Per qualsiasi sostanza il comportamento microscopico nelle transizioni di fase può essere schematizzato:



La formazione degli stati solido e liquido per qualsiasi sostanza suggerisce che tra le molecole o atomi di tale sostanza debbano esistere forze molecolari anche se, come nel caso degli atomi di Ne, molto deboli.

Queste deboli forze attrattive, generalmente chiamate forze intermolecolari, si esercitano tra gli atomi o tra le molecole di un composto.

Le corrispondenti energie di attrazione sono molto inferiori alle energie di legame che legano fra loro gli atomi di una molecola. Ad esempio per l'energia di attrazione fra molecole di cloro è molto inferiore all'energia di legame fra i due atomi nella molecola di cloro stessa

$$BE(\text{Cl}-\text{Cl})=240 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{Cl}_2\text{---Cl}_2)=3,0 \text{ kJ/mol}$$

Le forze intermolecolari sono però molto importanti perchè sono quelle che permettono la formazione dei liquidi e di alcuni tipi di solidi.

Si hanno tre tipi di forze attrattive fra molecole neutre: **Forze dipolo-dipolo**, **Forze di London o di dispersione**, **Legame a idrogeno**.

Le forze dipolo-dipolo e quelle di London sono genericamente chiamate **forze di van der Waals**

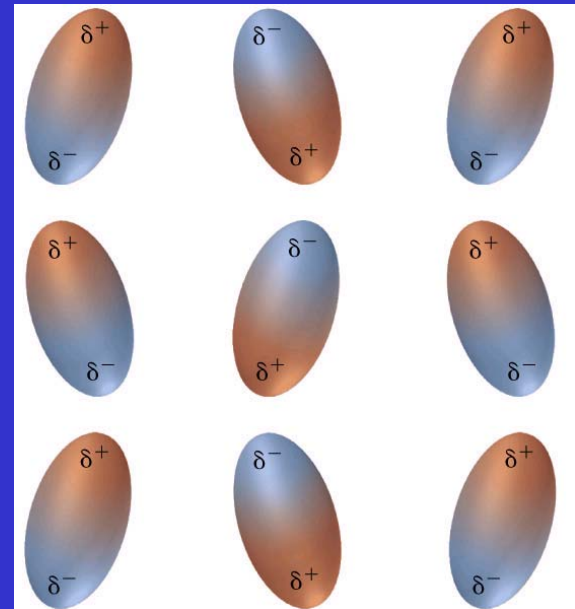
Forze dipolo-dipolo

0.1-10 kJ/mol

Forze elettrostatiche che si esercitano fra molecole con un momento di dipolo, cioè che presentano cariche parziali,



In una sostanza polare le molecole hanno momenti dipolari permanenti, per cui tendono ad allinearsi con l'estremità positiva di un dipolo diretta verso l'estremità negativa del dipolo vicino.

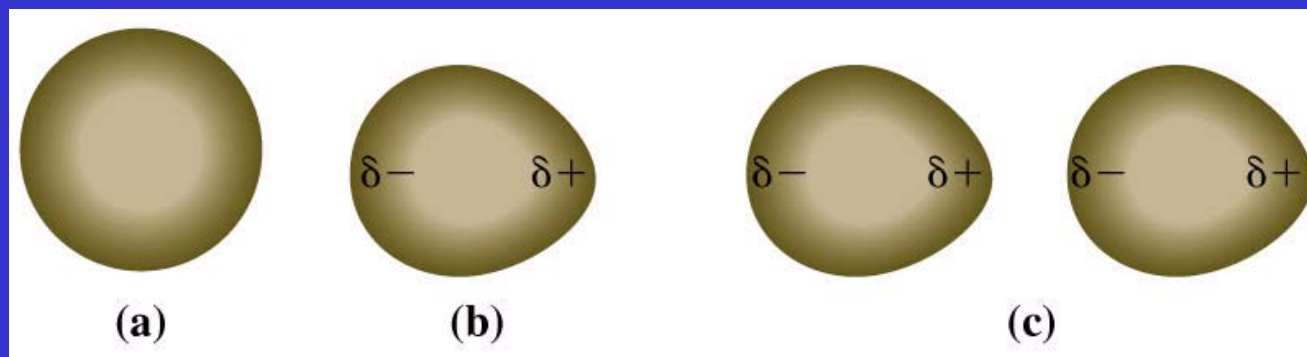


Forze di London o di dispersione

0.1-10 kJ/mol

Forze elettrostatiche fra dipoli istantanei formati da cariche parziali dovute alla distribuzione non uniforme nel tempo della densità elettronica attorno ai nuclei. Sono le uniche possibili nel caso di molecole non polari.

Anche per le molecole non polari esiste una probabilità che in un certo istante gli elettroni si concentrino casualmente in una parte di un atomo o di una molecola. Di conseguenza è possibile lo spostamento di elettroni in un altro atomo o molecola vicini per produrre un altro dipolo per polarizzazione.



Queste forze crescono all'aumentare della massa molecolare (più elettroni) e dipendono anche dalla forma molecolare (maggiori in molecole più allungate e meno simmetriche).

Legame ad idrogeno

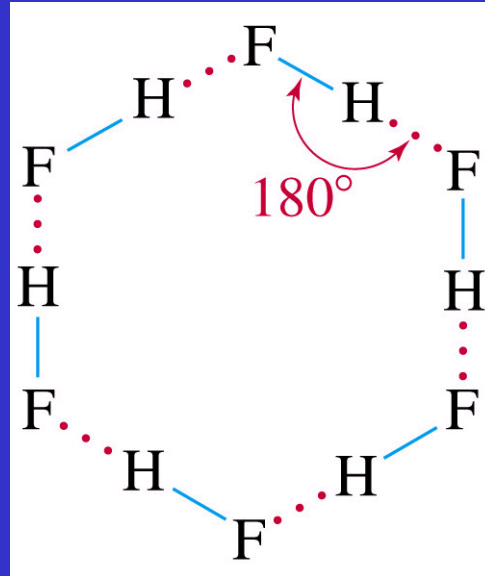
10-40 kJ/mol

Forza di attrazione debole fra un atomo di idrogeno legato covalentemente ad un atomo molto elettronegativo **X** e un doppietto solitario su un secondo atomo elettronegativo **Y** adiacente:



In genere possono dare legami a idrogeno idrogeni legati a fluoro, ossigeno, azoto, ecc. Formano in particolare legami idrogeno molto forti HF e H₂O

Legame a idrogeno in HF

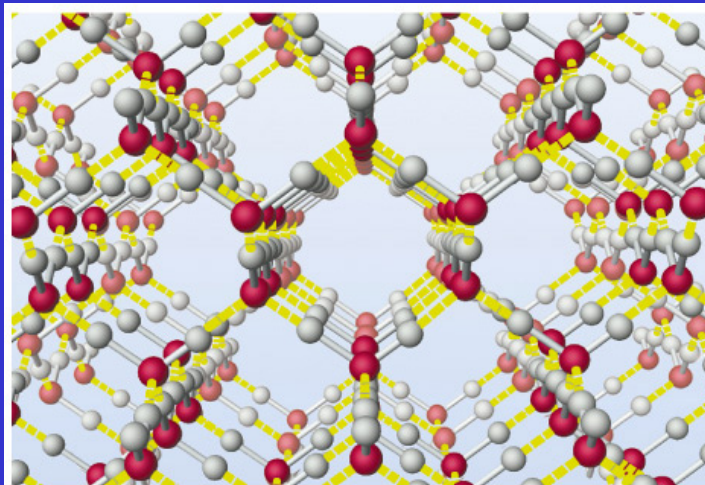
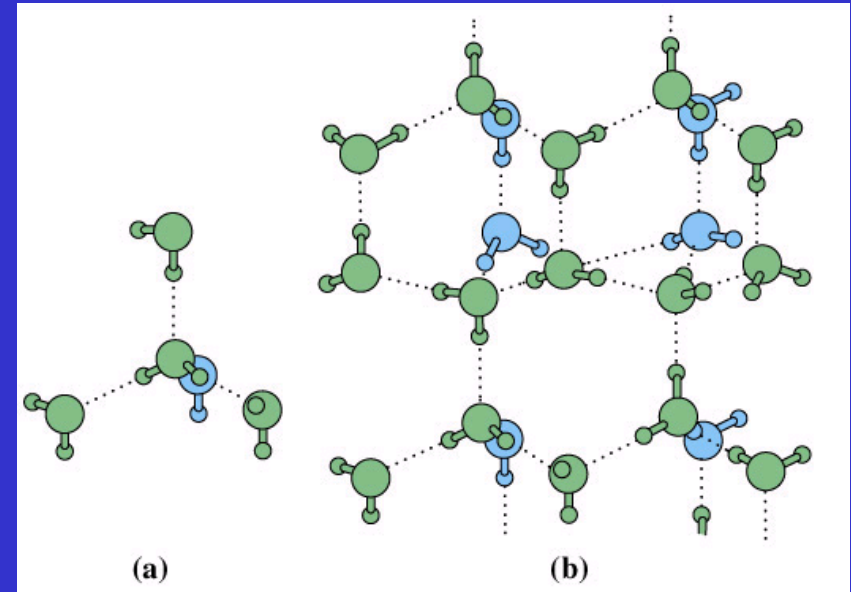


La formazione del legame idrogeno spiega perché composti apparentemente simili possono avere punti di ebollizione molto diversi.

Es: CH₃F -78°C
CH₃OH 65°C

Il legame a idrogeno nell'acqua

L'acqua è la sostanza più comune in cui è presente il legame a idrogeno. Una molecola di acqua è legata da legami a idrogeno ad altre quattro secondo una disposizione tetraedrica.



Proprietà legate alle forze di Van der Waals

Le forze di van der Waals sono responsabili del calore di vaporizzazione della maggior parte dei liquidi e dei solidi molecolari

Maggiori sono le forze intermolecolari:

- maggiore è il ΔH di vaporizzazione (più energia per separare le molecole)
- minore è la tensione di vapore
- maggiore è la temperatura di ebollizione

Le forze di van der Waals aumentano con la massa molecolare: più elettroni ci sono e più sono lontani dal nucleo, e più è facile deformare la distribuzione elettronica.

I punti di ebollizione aumentano quindi con la massa molare.

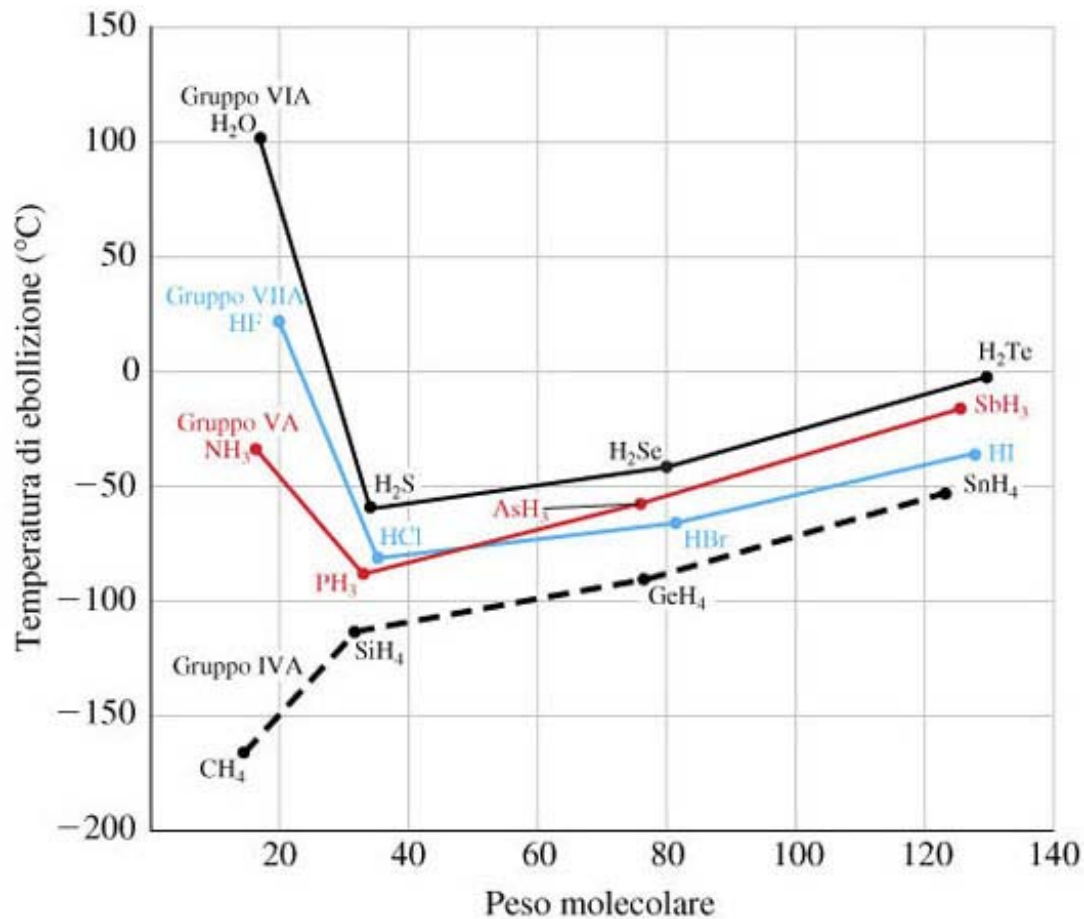
L'aumento dei punti di ebollizione con la massa molare ha un'importante eccezione per i liquidi in cui si formano legami idrogeno che sono molto più forti delle forze di Van der Waals, quali H_2O , HF , NH_3 , per i quali i punti di ebollizione sono più alti di quelli previsti sulla base della loro massa molare.

Ad esempio per gli idruri degli elementi del sesto gruppo il punto di ebollizione aumenta generalmente con la massa dell'elemento con l'eccezione dell'idruro del primo elemento del gruppo, l'acqua che è l'unica molecola della serie per la quale si formano legami idrogeno:

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
+100 °C	-60 °C	-50 °C	-10 °C

Situazione analoga si riscontra per gli idruri dei gruppi V e VII in cui gli idruri dei primi elementi, NH_3 e HF , formano legami idrogeno.

Tutto regolare invece per il gruppo IV per il quale il primo elemento, il C, non è abbastanza elettronegativo da formare legami idrogeno



STATI DELLA MATERIA: LIQUIDI

Studiando i gas si è visto che a pressioni elevate e basse temperature le forze intermolecolari provocano una deviazione dei gas dal comportamento ideale.

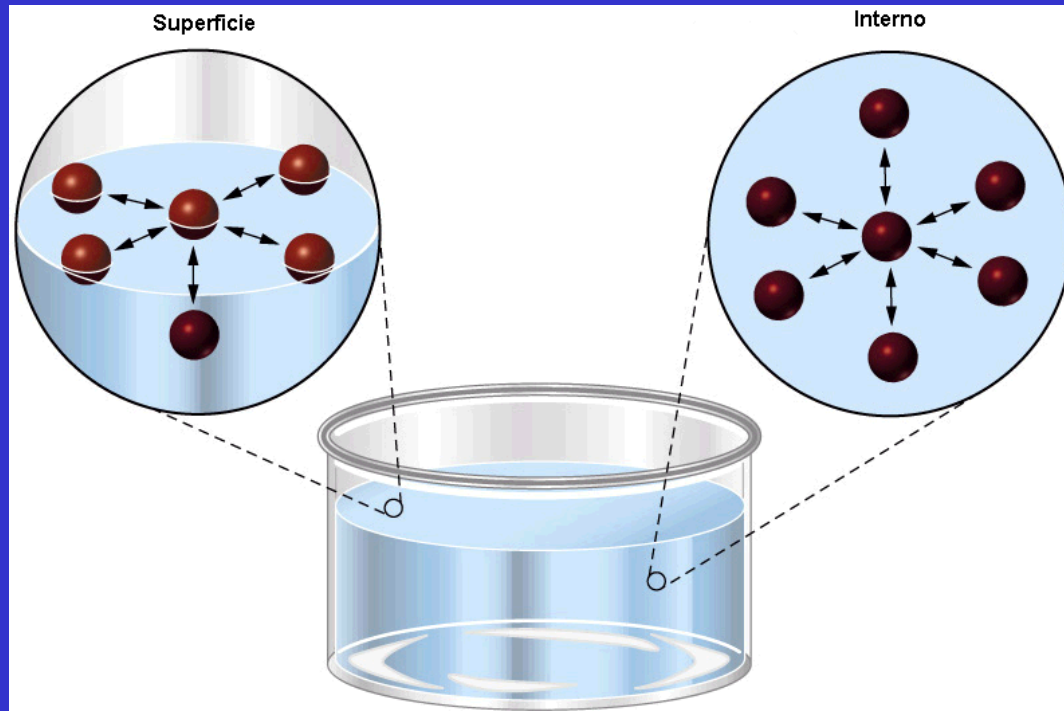
Quando queste forze sono sufficientemente forti le molecole sono avvicinate a tal punto da essere confinate in un volume ben definito: **il gas condensa a liquido**.

Il punto di ebollizione di un liquido è quindi strettamente correlato alle forze intermolecolari.

Le forze intermolecolari sono anche importanti per stabilire **la tensione superficiale e la viscosità** di un liquido.

Tensione superficiale

I liquidi hanno la tendenza ad assumere l'area superficiale minima. Questo è dovuto al fatto che una molecola all'interno del liquido è attratta con ugual forza in tutte le direzioni mentre una molecola sulla superficie subisce un'attrazione netta verso l'interno del liquido.



Le gocce di acqua hanno forma sferica perché la sfera è la forma geometrica con minor area rispetto al volume.

Tensione superficiale

Per aumentare l'area superficiale di un liquido occorre che le molecole si muovano dall'interno alla superficie e ciò significa compiere un lavoro e quindi fornire energia.

La tensione superficiale è l'energia richiesta per aumentare la superficie di un liquido di una quantità unitaria.

Viscosità

Un'altra proprietà correlata almeno in parte con le forze intermolecolari è la viscosità, cioè **la resistenza di un liquido al flusso**. Questa può essere misurata in base al tempo che una data quantità di liquido impiega a fluire attraverso un tubo capillare. Più forti sono le forze intermolecolari di attrazione maggiore è la viscosità.

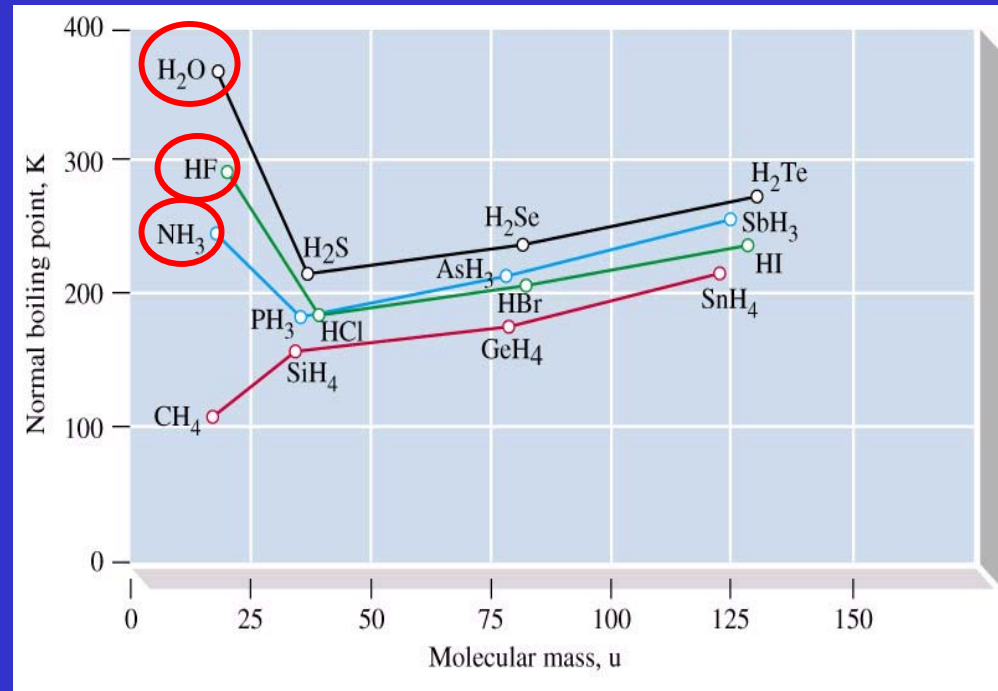
Tensione di vapore

La tensione di vapore di un liquido dipende dalle forze intermolecolari: la facilità con cui una molecola abbandona il liquido è determinata dalla forza con cui è attratta dalle altre molecole.

In generale un liquido in cui le forze intermolecolari sono elevate ha una bassa tensione di vapore e, di conseguenza, un'elevata temperatura di ebollizione.

Poiché le forze di van der Waals (in particolare quelle di London) aumentano con il peso molecolare, la temperatura di ebollizione di un liquido, in cui agiscono solo queste forze, aumenta anch'essa con il peso molecolare, visto che diminuisce la tensione di vapore.

Un'importante eccezione a questo andamento è rappresentata dalle molecole che formano legami a idrogeno (HF , H_2O , NH_3)



STATI DELLA MATERIA: SOLIDI

Un solido consiste di unità - atomi, molecole o ioni - che si attraggono in maniera sufficientemente forte da dare luogo ad una struttura rigida.

Spesso sono costituiti dalla ripetizione nello spazio di un'impalcatura tridimensionale, il reticolo cristallino.

Una caratteristica specifica dei solidi è l'**anisotropia**, cioè il fatto che le proprietà meccaniche dei solidi dipendono dalla direzione in cui le si esaminano.

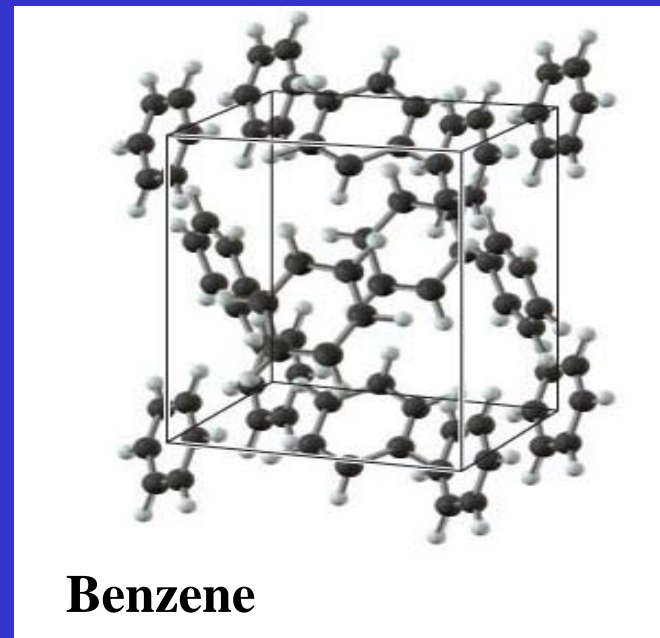
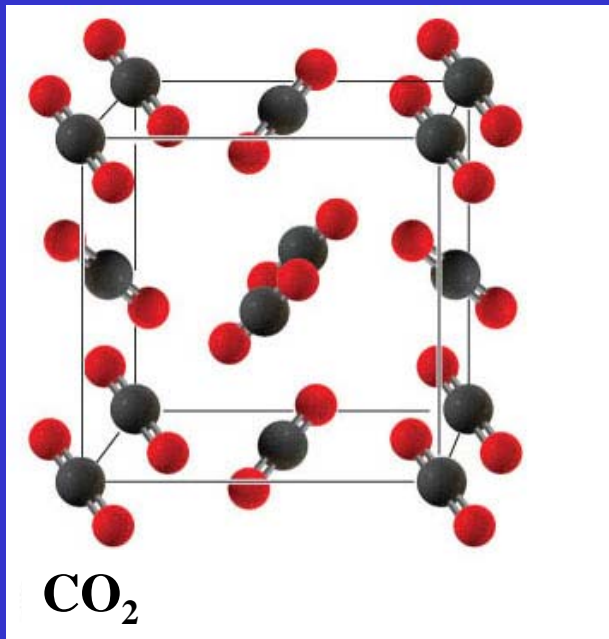
Possiamo classificare i solidi in base alle forze che tengono unite tali unità come: **solidi molecolari, solidi ionici, solidi covalenti o solidi metallici.**

Solidi molecolari

Sono costituiti da molecole o atomi tenuti assieme da forze intermolecolari.

H_2O , CO_2 , Ne

Sono quindi forze deboli, con basse energie di sublimazione (tendono a passare subito in fase gassosa, fa eccezione l'acqua, per la presenza di legami a idrogeno). Sono solidi fragili e facilmente deformabili.

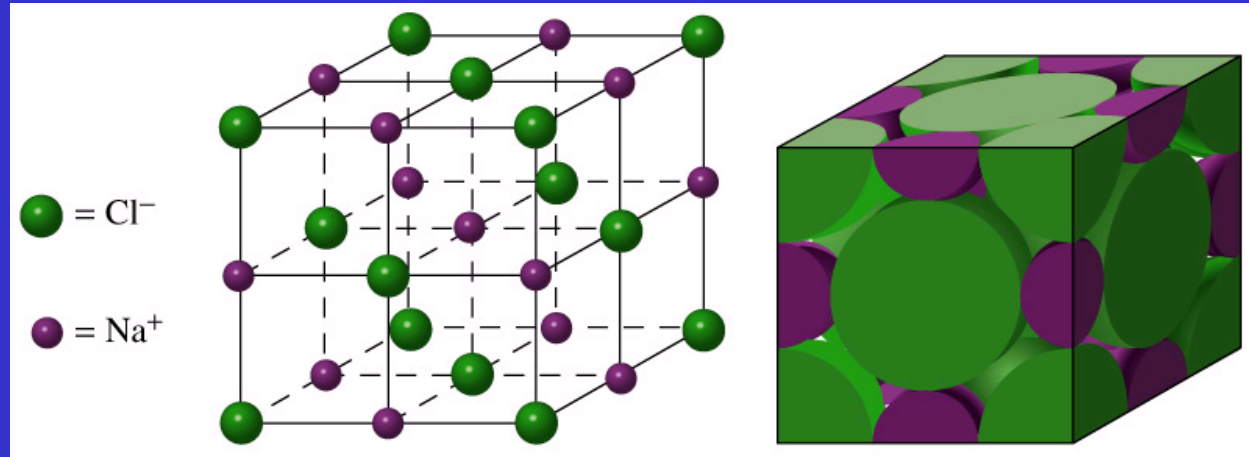


Solidi ionici

Sono costituiti da cationi ed anioni tenuti assieme da forze elettrostatiche attrattive forti. La carica totale (come per ogni solido) è nulla.

NaCl, MgO, KBr

Consideriamo NaCl:
è costituito da ioni Na^+ e Cl^- alternati. Ogni ione Cl^- è circondato da 6 ioni Na^+ (nelle tre direzioni dello spazio) e viceversa.



Sono solidi molto duri, difficili da deformare. Sono isolanti allo stato solido (una sostanza per condurre energia deve avere cariche libere di muoversi). Poiché le forze elettrostatiche sono forti occorre molta energia per distruggere un solido ionico, quindi avremo grandi energie di sublimazione e di fusione. Poiché le forze elettrostatiche sono forze coulombiane, la forza del legame è proporzionale al prodotto delle cariche degli ioni (es. NaCl 700 KJ/mol, MgO 2500 KJ/mol).

Solidi covalenti

Sono costituiti da atomi tenuti assieme da legami covalenti che formano catene o reticoli estesi nello spazio

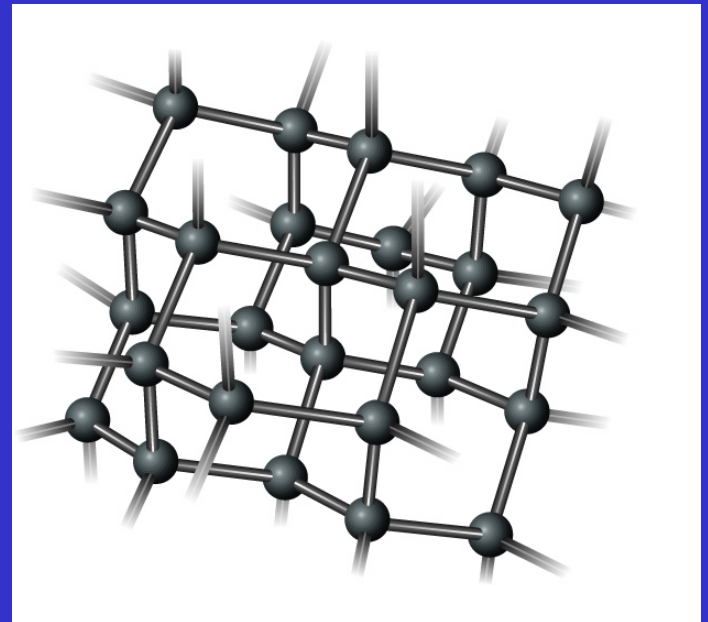
Diamante, Grafite, Silicio, Silice (SiO₂)

Non è possibile identificare molecole, tutti gli atomi del solido sono tenuti assieme da legami chimici fra di loro. Questi legami sono piuttosto forti, è molto difficile deformarli e in genere se si applica una forza il legame si rompe perché gli angoli di legame sono molto direzionali. Sono quindi fortemente anisotropi.

Gli elettroni sono impegnati nei legami chimici, quindi i solidi covalenti sono isolanti.

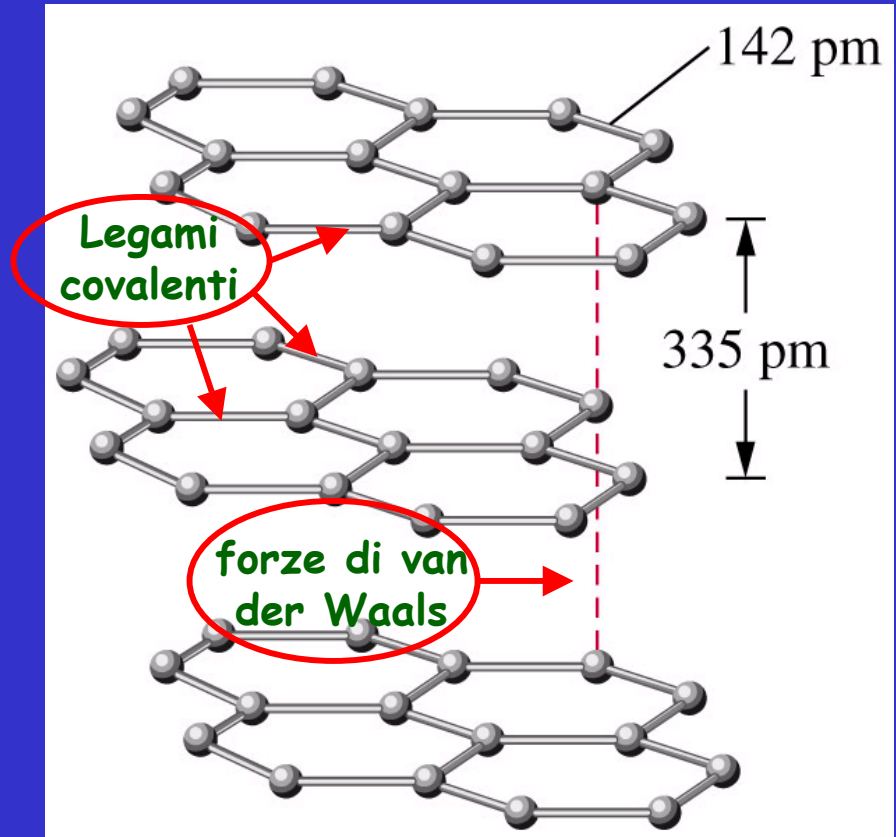
I solidi covalenti sono duri e fondono o sublimano a temperature molto alte, poiché occorre rompere legami chimici.

Es.: **diamante** (carbonio ibridizzato sp³, struttura tetraedrica).



Es.: **grafite** (carbonio ibridizzato sp^2 , struttura planare).

Abbiamo atomi di carbonio legati covalentemente disposti in esagoni su un piano. Questi piani sono tenuti assieme da forze di van der Waals (molto più deboli), quindi le distanze fra i carboni dei vari piani sono molto più grandi degli atomi di carbonio sullo stesso piano. Mentre è molto difficile deformare gli esagoni è molto facile (= occorre poca energia) far slittare i piani uno sull'altro.

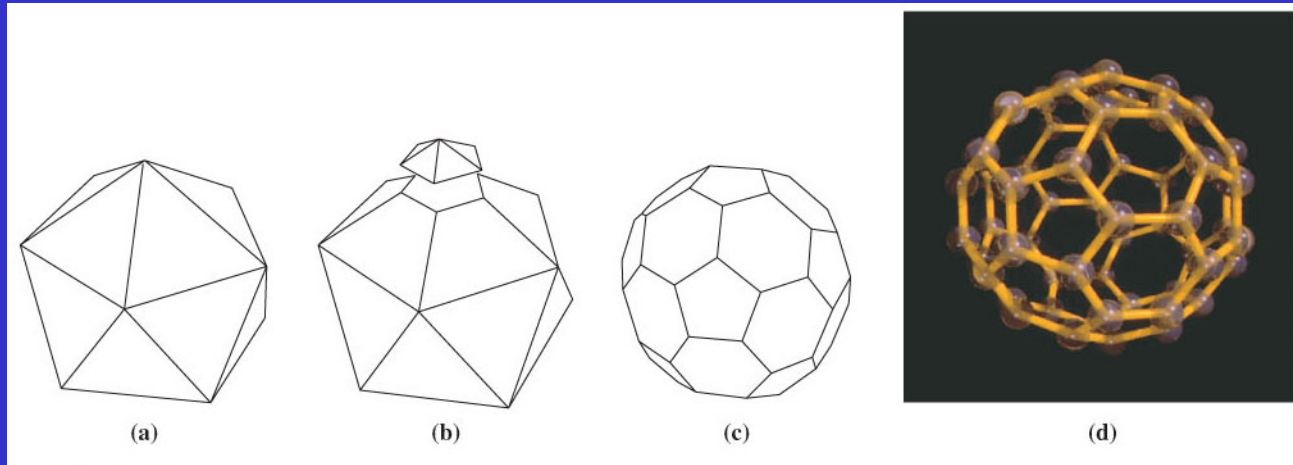


Poiché nell'ibridizzazione sp^2 per ogni atomo di carbonio rimane un elettrone nell'orbitale p non ibridizzato perpendicolare al piano, gli elettroni p tra i piani sono delocalizzati e quindi la grafite è un discreto conduttore di elettricità in questa direzione → (tra i piani). Forte anisotropia.

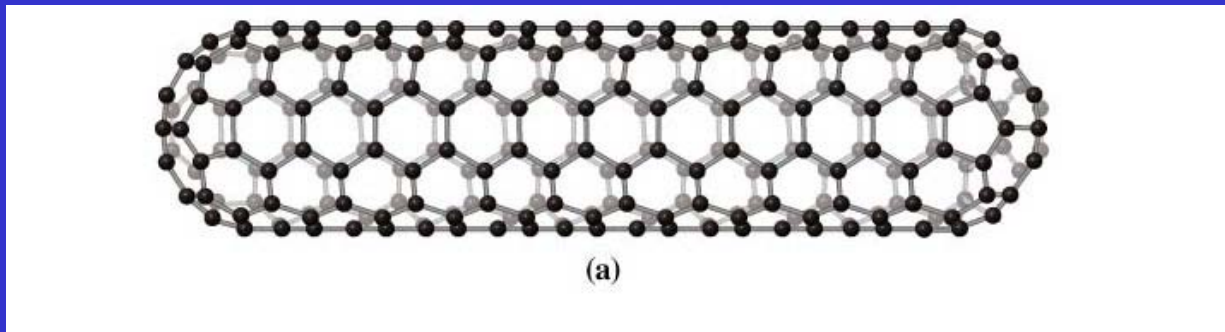
Recenti forme allotropiche del carbonio: fullereni e nanotubi

Molecole grandi con carboni ibridati sp^2

Fullereni: isosaedro troncato



Nanotubi: piani di grafite arrotolati



Solidi metallici

Sono costituiti da una struttura rigida di ioni positivi circondati da un "mare" di elettroni liberi che danno luogo al legame metallico

Fe, Cu, Ag

Più di 2/3 degli elementi allo stato elementare sono metalli. Un metallo è molto malleabile, si possono deformare perché gli elettroni sono liberi di muoversi; conduce molto bene sia calore che elettricità, conduce bene anche allo stato fuso. E' lucente perché la luce che incide può essere riflessa dagli elettroni.

Solidi cristallini

Dal punto di vista strutturale i solidi possono essere:

- **Cristallini**

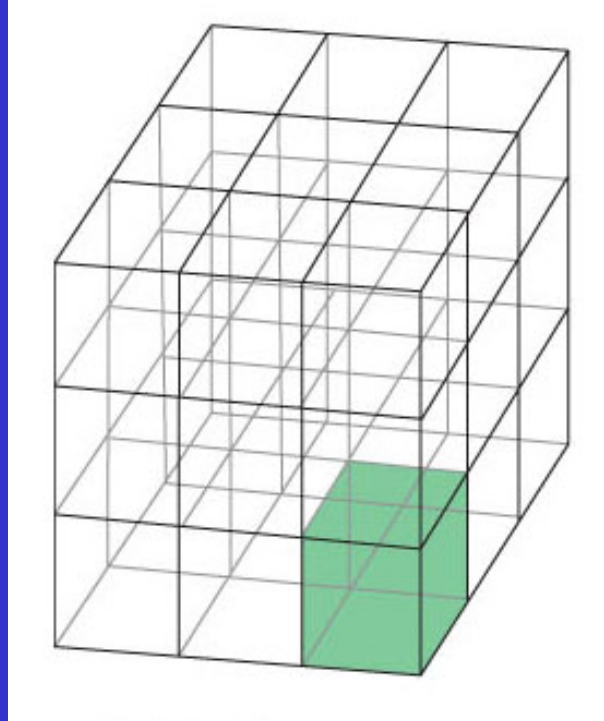
Sono composti da uno o più cristalli, ognuno con una struttura tridimensionale ben definita ed ordinata

- **Amorfi**

Hanno una struttura disordinata: "liquidi rigidi". Ad esempio il vetro, che si ottiene raffreddando il liquido rapidamente in modo che le unità costituenti rimangono congelate in una posizione casuale.

Reticoli cristallini

Un cristallo è caratterizzato da una disposizione tridimensionale ordinata delle unità costitutive - atomi, ioni o molecole - nota come reticolo cristallino

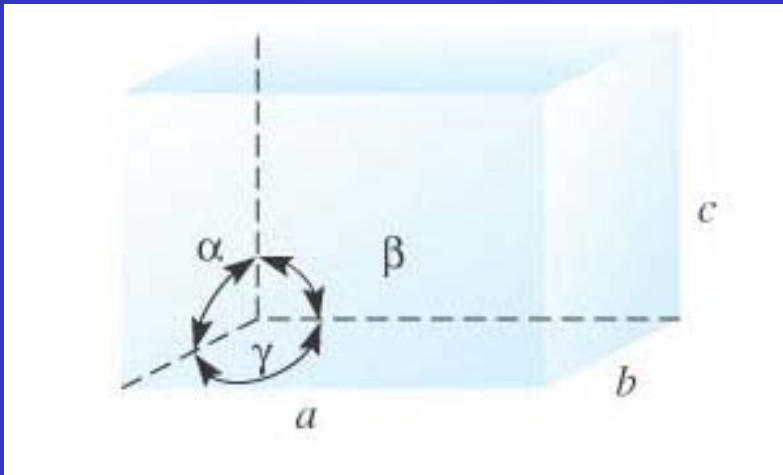


La **cella elementare** di un cristallo è la più piccola unità a forma di parallelepipedo dalla quale è possibile costruire il cristallo per accostamento di più unità nelle tre dimensioni.

Reticoli cristallini

I reticoli cristallini possono essere classificati in **sette sistemi cristallini** a seconda della forma della cella elementare

In una cella elementare può infatti essere caratterizzata da tre spigoli e tre angoli e i sette sistemi cristallini si differenziano per i loro valori



Cubico:	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonale:	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorombico:	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclino:	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta\neq 90^\circ$
Triclino:	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Esagonale:	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
Trigonale:	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

I sette reticoli cristallini

Charles D. Winters



Fluorite
(sistema cubico)



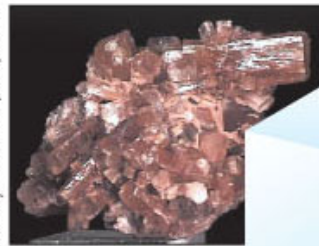
Amethyst Galleries, Inc., www.Galleries.com



Calcopirite
(sistema tetragonale)



Amethyst Galleries, Inc., www.Galleries.com



Aragonite
(sistema ortorombico)



Charles D. Winters



Calcite
(sistema trigonale)



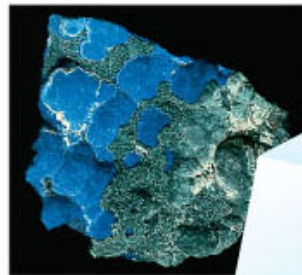
Ken Lucas/Visuals Unlimited



Smeraldo
(sistema esagonale)



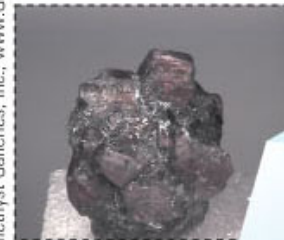
Charles D. Winters



Azzurrite
(sistema monoclino)



Amethyst Galleries, Inc., www.Galleries.com



Rodonite
(sistema triclinico)

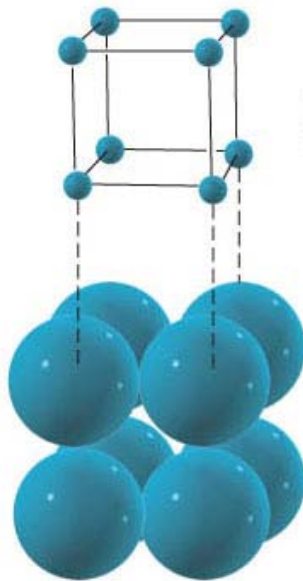


Ad un sistema cristallino può corrispondere più di un reticolo
Ad esempio un reticolo cubico può essere

Cubico semplice

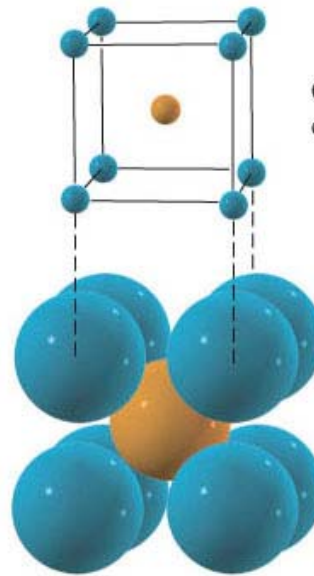
Cubico a corpo centrato

Cubico a facce centrate



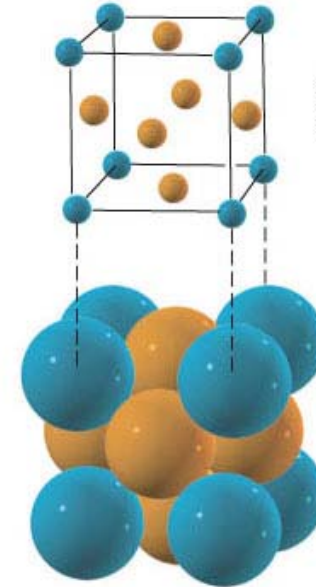
Cella cubica
primitiva

(a)



Cella cubica a
corpo centrato

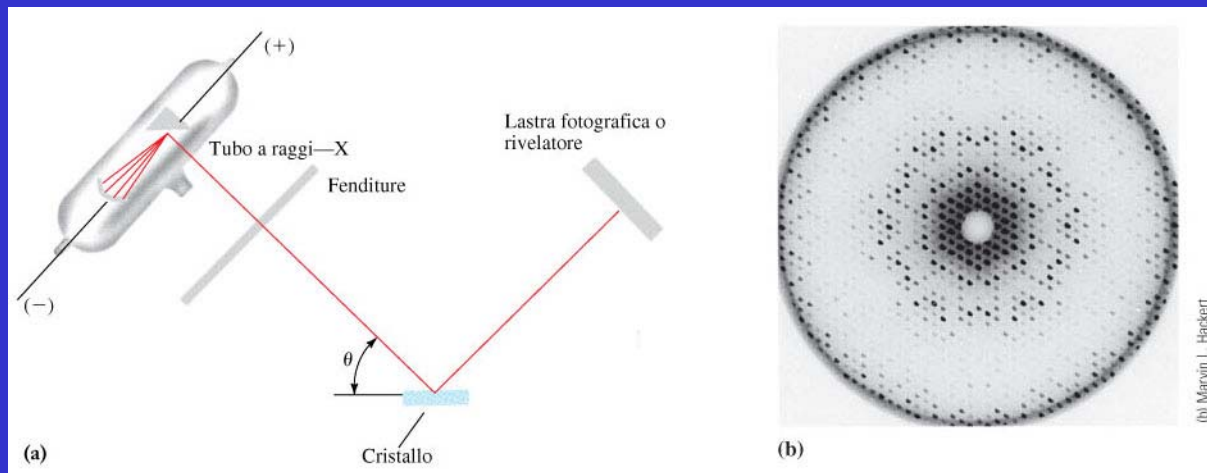
(b)



Cella cubica a
facce centrate

(c)

Diffrazione ai raggi X



Equazione di Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$

