

La Regola delle fasi di Gibbs

- **Variabili di un equilibrio Chimico**

- **Variabili Fisiche: Temperatura e Pressione**

- **Variabili Chimiche: Componenti indipendenti di un sistema**

Per uno specifico sistema termodinamico se si conoscono il numero delle fasi presenti all'equilibrio, ed il numero di componenti chimici indipendenti **la regola delle fasi ci permette di calcolare la varianza del sistema. Ci permette in altre parole di calcolare il numero di variabili indipendenti che si possono alterare lasciando però invariato il numero ed il tipo di fasi presenti.**

La Regola delle fasi di Gibbs

Consideriamo un sistema all'equilibrio costituito da:

- **f**: fasi
- **C**: specie chimiche indipendenti e quindi fra le quali non esistono equilibri di reazione
- Consideriamo solo due variabili fisiche intensive, **Temperatura e Pressione**

Se consideriamo le frazioni molari sapendo che:

$$\sum X_i = 1$$

chiaramente il numero totale di variabili chimiche indipendenti per tutte le f fasi sarà:

$$f \cdot (C-1)$$

La Regola delle fasi di Gibbs

Se a queste aggiungiamo anche le due variabili fisiche indipendenti avremo:

$$f \cdot (C-1) + 2$$

Se siamo all'equilibrio e' chiaro che il potenziale chimico di ognuna delle C specie e' uguale in ognuna delle f fasi . Questo ci permette di determinare:

$$C \cdot (f - 1)$$

uguaglianze. Ad esempio in caso di tre fasi, solido liquido e gas avremo:

$$\mu_{\text{liq}}(P, T) = \mu_{\text{gas}}(P, T), \quad \mu_{\text{liq}}(P, T) = \mu_{\text{solid}}(P, T), \quad \mu_{\text{solid}}(P, T) = \mu_{\text{gas}}(P, T)$$

ma chiaramente la terza segue dalla prima e dalla seconda , quindi non e' una condizione indipendente. La **varianza** allora sara':

$$V = [f \cdot (C - 1) + 2] - [C \cdot (f - 1)] = C + 2 - f$$

C specie chimiche indipendenti distribuite su f fasi

La Regola delle fasi di Gibbs

Legge di Gibbs o Regola delle Fasi

La varianza di un sistema costituito da C componenti indipendenti, comunque distribuiti fra f fasi e per il quale le uniche variabili fisiche siano temperatura e pressione, è data dalla differenza fra il numero delle componenti indipendenti aumentato di 2 (T e P variabili) ed il numero delle fasi

$$V = C + 2 - f$$

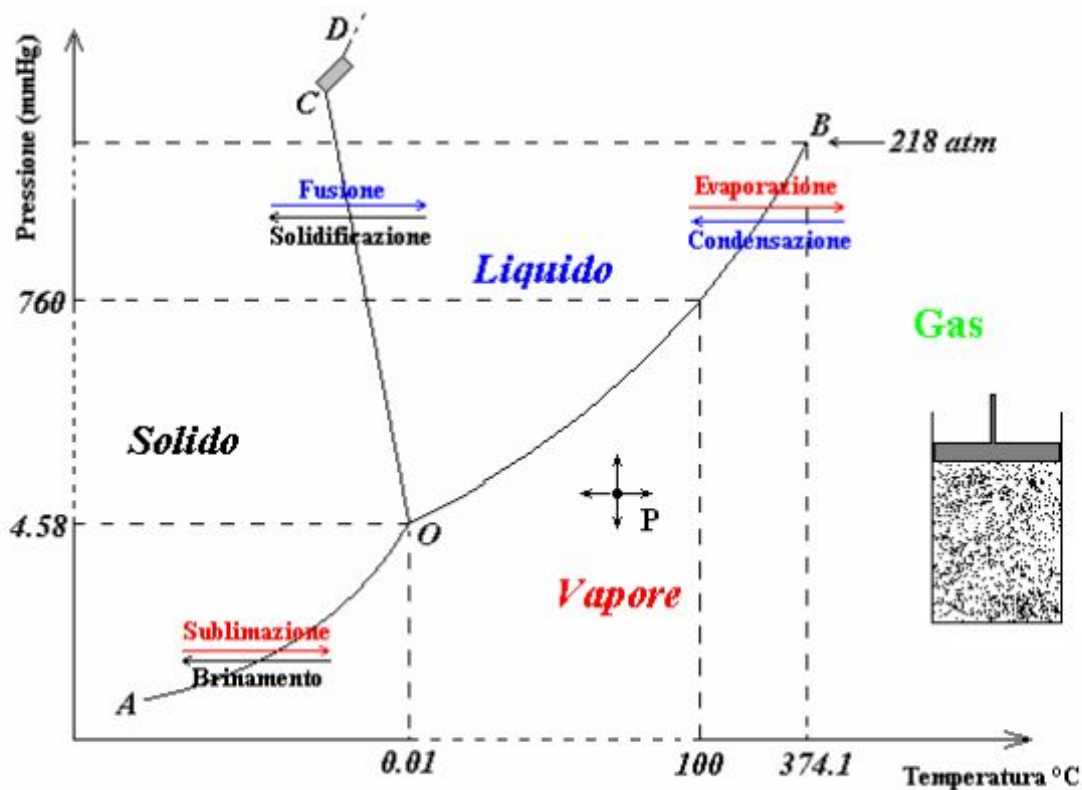
C = numero di componenti indipendenti ovvero il numero dei componenti chimici del sistema meno le costanti di equilibrio e le relazioni stechiometriche indipendenti che legano le concentrazioni delle specie chimiche;

2 = Variabili termodinamiche P e T

f = numero delle fasi

La Regola delle fasi di Gibbs

Caso di un solo componente:



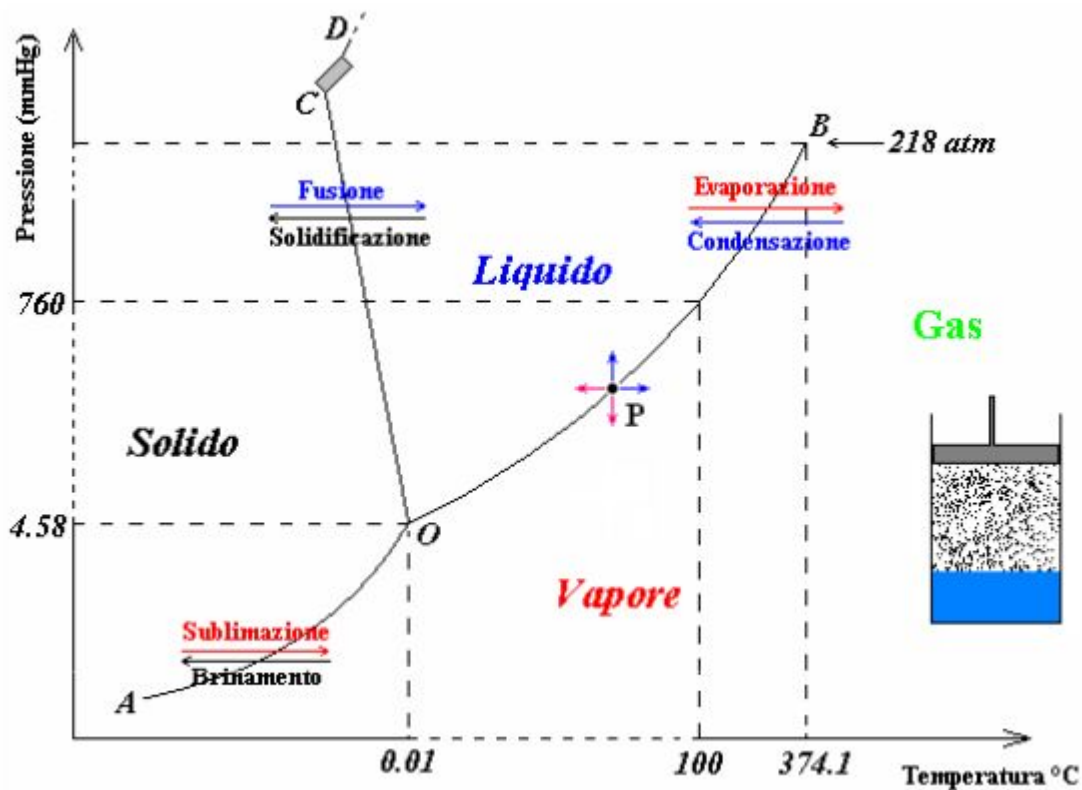
Se consideriamo il punto P in cui la sostanza (acqua) si trova in fase gas alla pressione e temperatura data avremo una varianza di:

$$V = C + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2$$

in un range limitato posso variare sia P che T senza che il numero delle fasi del sistema cambi

La Regola delle fasi di Gibbs

Caso di un solo componente:



Se consideriamo il punto P in cui la sostanza (acqua) si trova in equilibrio fra due fasi, liquido e gas. In questo caso avremo

$$V = C + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$$

in questo caso posso variare solo un parametro, ad esempio P o T, l'altro è vincolato di conseguenza se non voglio variare le fasi presenti nel sistema

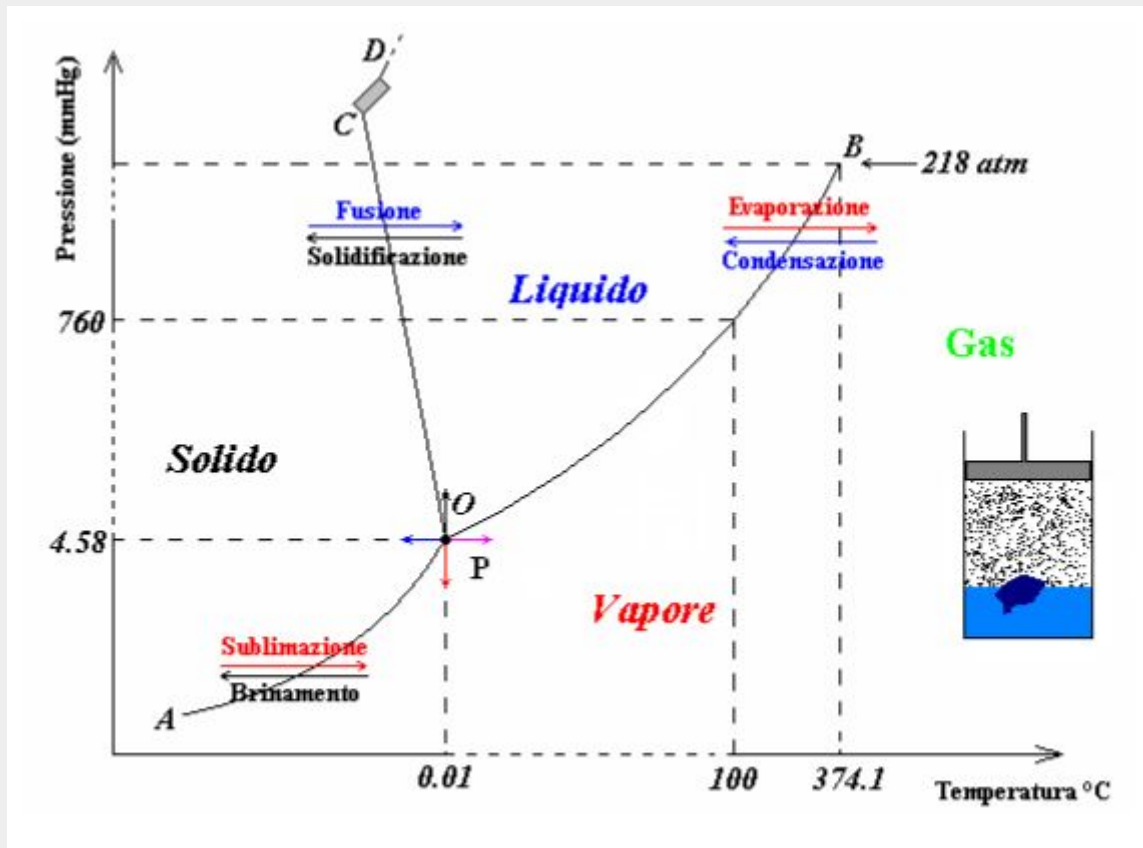
La Regola delle fasi di Gibbs

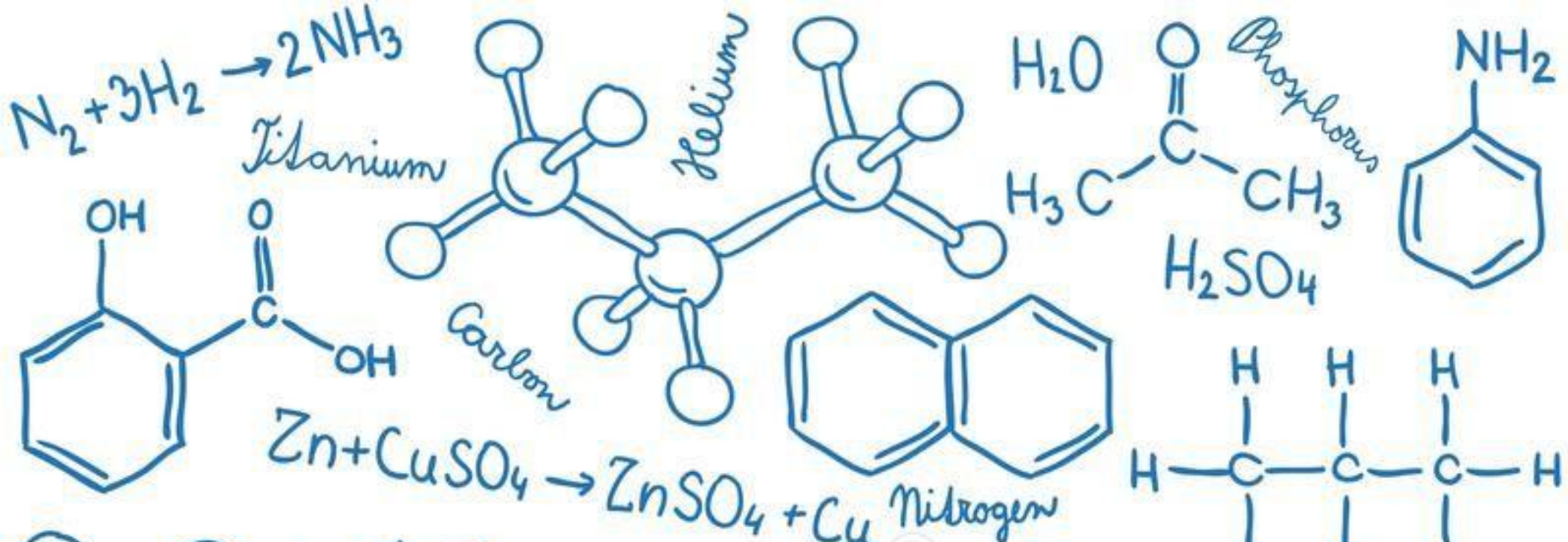
Caso di un solo componente:

Se consideriamo il punto P in cui la sostanza (acqua) si trova in equilibrio fra tre fasi, liquido, gas e solido. In questo caso avremo

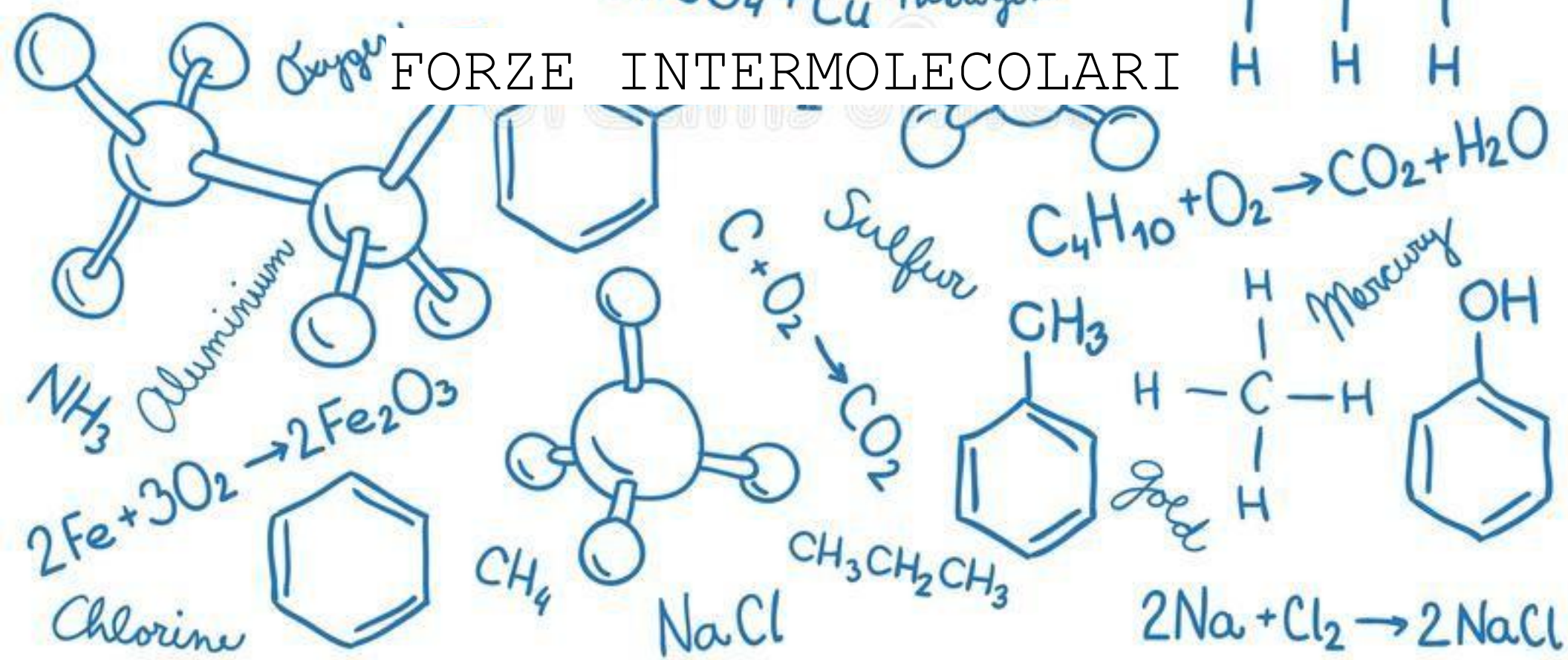
$$V = C + 2 - f = 1 + 2 - 3 = 0$$

sistema zero variante, non si può variare alcun parametro, perché come si varia un qualsiasi parametro sparisce una fase perdendo la condizione di sistema trifasico.



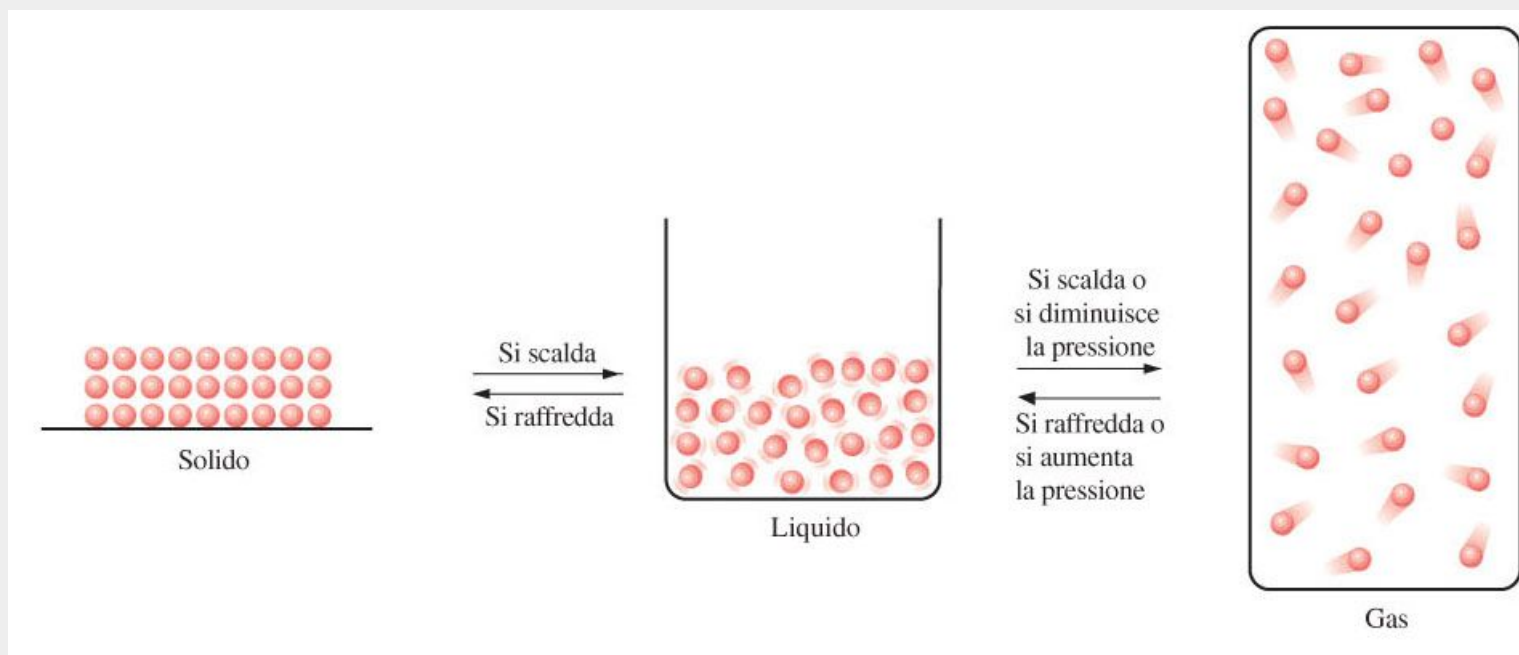


FORZE INTERMOLECOLARI



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:



Forze Intermolecolari

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 perché sono quelle che permettono la formazione dei liquidi e di alcuni tipi di solidi.

Forze Intermolecolari

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

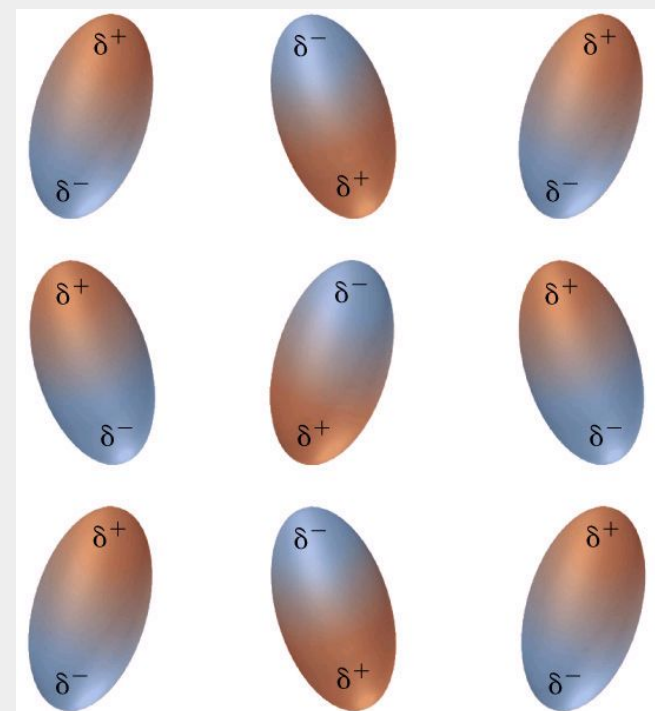
Le forze dipolo-dipolo e quelle di London sono genericamente chiamate forze di van der Waals

Forze dipolo-dipolo 1-20 KJ/mol

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

es. $\delta^+ \delta^-$
H-Cl

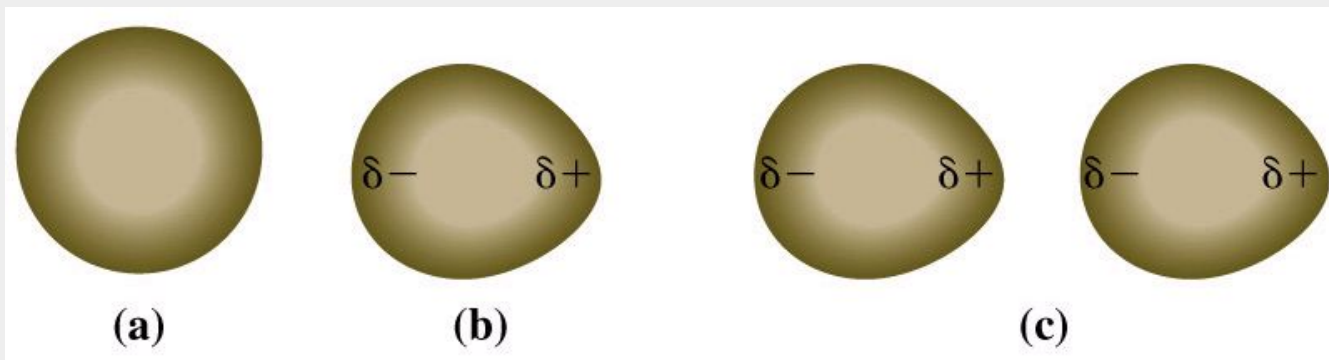
In una sostanza polare le molecole hanno momenti dipolari permanenti, per cui tendono ad allinearsi con l'estremità positiva di un dipolo diretta verso l'estremità negativa del dipolo vicino.



Forze Intermolecolari

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).

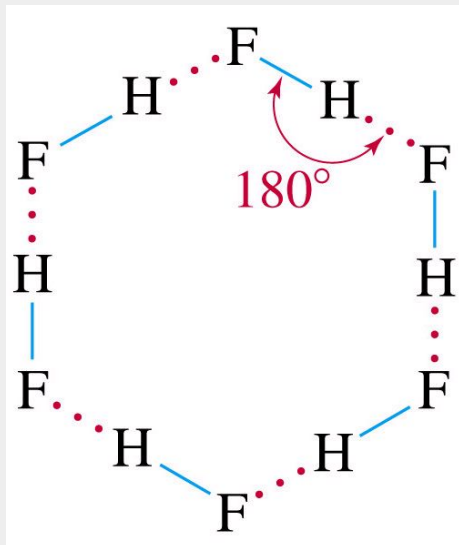
Forze Intermolecolari

Legame ad idrogeno 10-40 KJ/mol

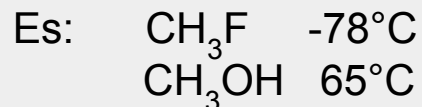
Forza di attrazione debole fra un atomo di idrogeno legato covalentemente ad un atomo molto elettronegativo X e un doppietto solitario su un secondo atomo elettronegativo Y adiacente:



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

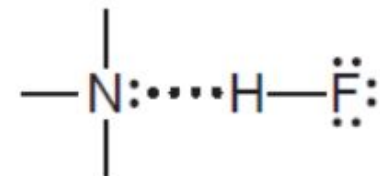
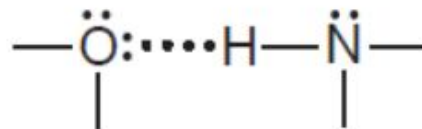
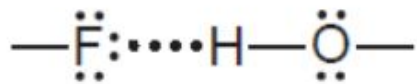
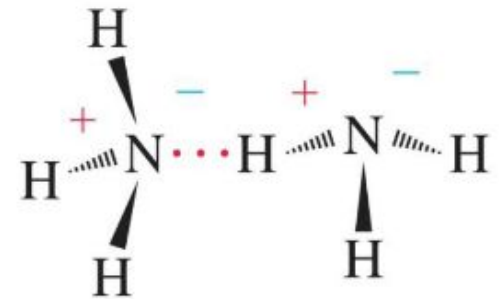
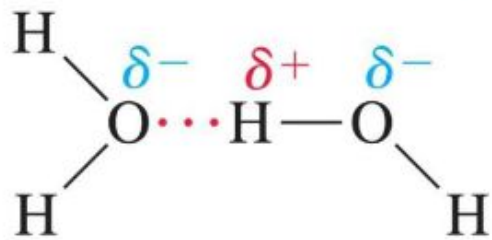


a formazione del legame idrogeno spiega perché composti apparentemente simili possono avere punti di ebollizione molto diversi.



Forze Intermolecolari

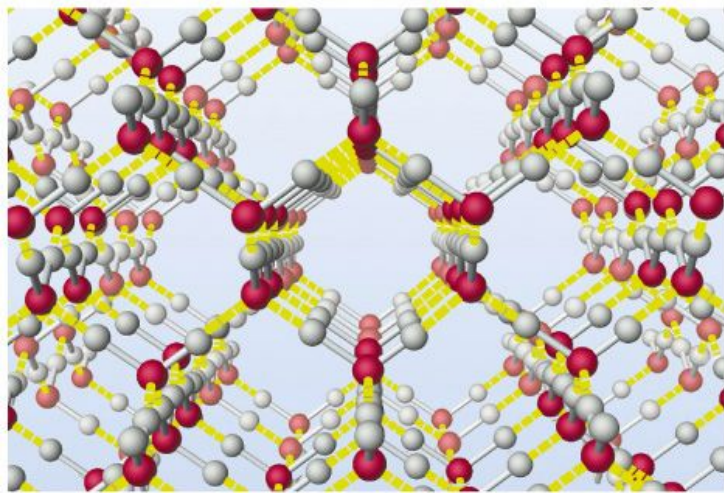
Legame ad idrogeno 10-40 KJ/mol



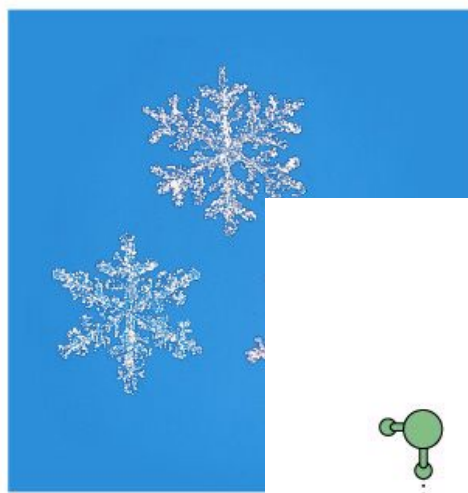
Forze Intermolecolari

Legame ad idrogeno nell'acqua:

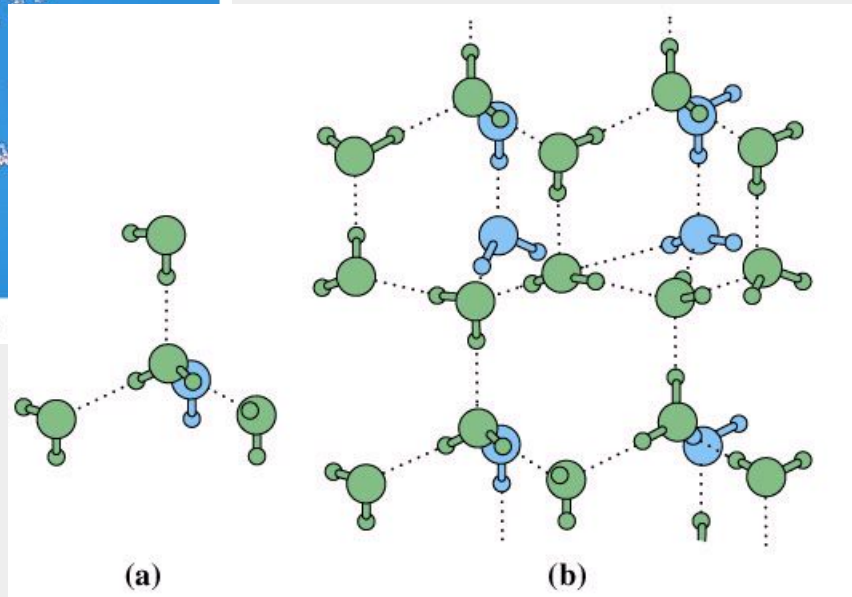
L'acqua è la sostanza più comune in cui è presente il legame a idrogeno. Una molecola di acqua è legata da legami a idrogeno ad altre quattro secondo una disposizione tetraedrica.



(a)



(b)

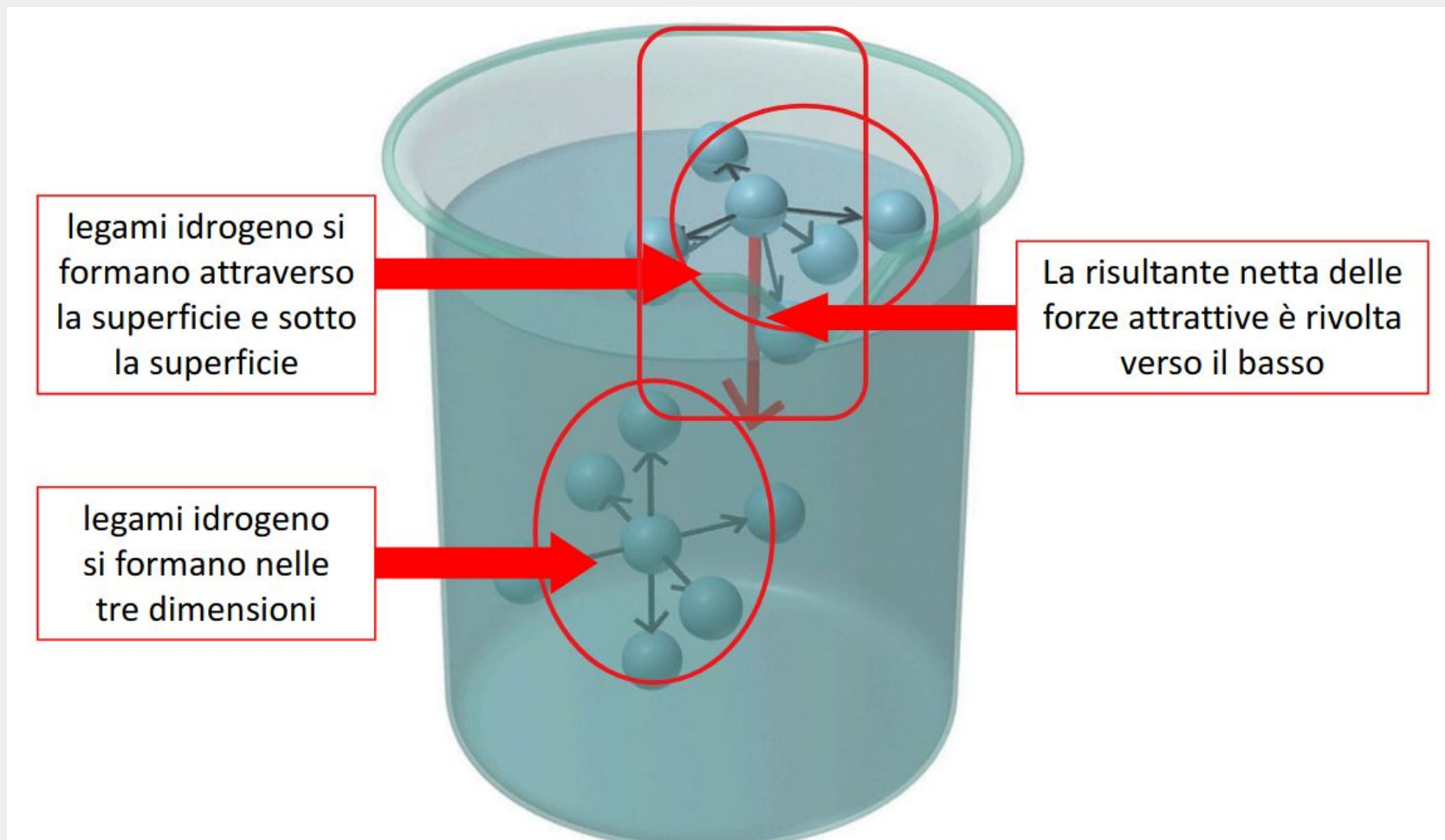


(a)

(b)

Forze Intermolecolari

Legame ad idrogeno nell'acqua, influenza chiaramente anche la tensione di vapore dell'acqua



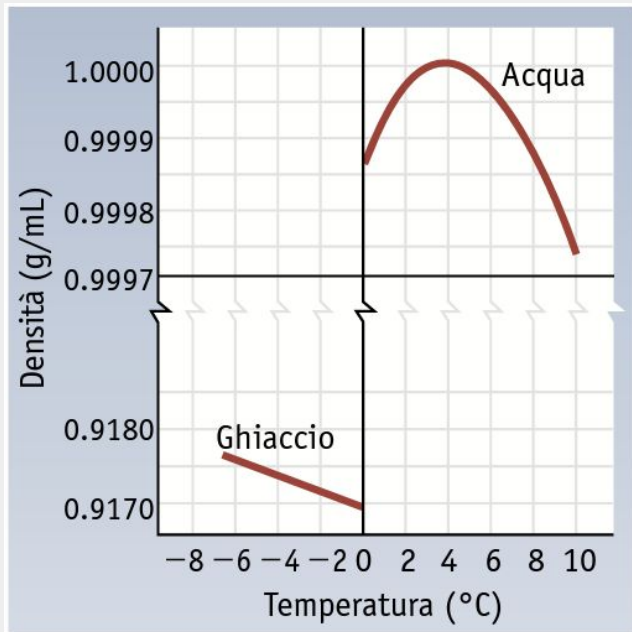
Chlorine

NaCl

$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Forze Intermolecolari

Legame ad idrogeno nell'acqua e densita'



La densita' dell'acqua aumenta da 0 °C fino a 4 °C per poi diminuire all'aumentare della temperatura

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Il ghiaccio ha una struttura ordinata e spaziosa il cui volume diminuisce durante la fusione, perche' le molecole si avvicinano per la rottura dei legami idrogeno. Nel riscaldamento dell'acqua, si verificano due fenomeni:

- rottura di altri legami idrogeno -> V diminuisce
- dilatazione dovuta alla maggiore velocità delle molecole -> V aumenta.

Mentre aumenta la temperatura, fino a 4°C il primo comportamento domina ed il volume decresce. Oltre i 4°C e' più importante il secondo effetto ed il volume aumenta. A 4°C la densità dell'acqua e' massima perche' il volume diventa minimo.

Forze Intermolecolari

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. Ne consegue che i punti di ebollizione aumentano con la massa molare. [N.B. Velocità media, a parità di energia cinetica (temperatura) diminuisce con la massa]

Forze Intermolecolari

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.

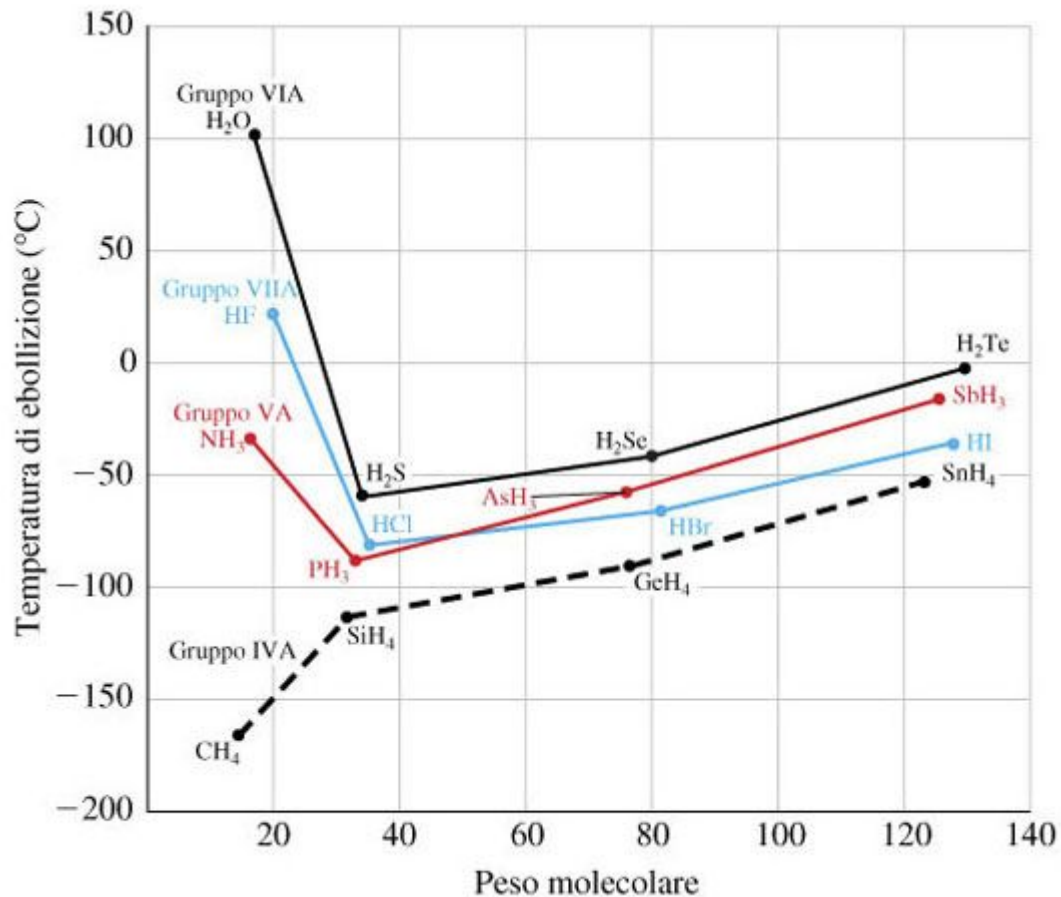
Ad esempio per gli idruri degli elementi del sesto gruppo il punto di ebollizione aumenta generalmente con la massa dell'elemento con l'eccezione dell'idruro del primo elemento del gruppo, l'acqua che è l'unica molecola della serie per la quale si formano legami idrogeno:

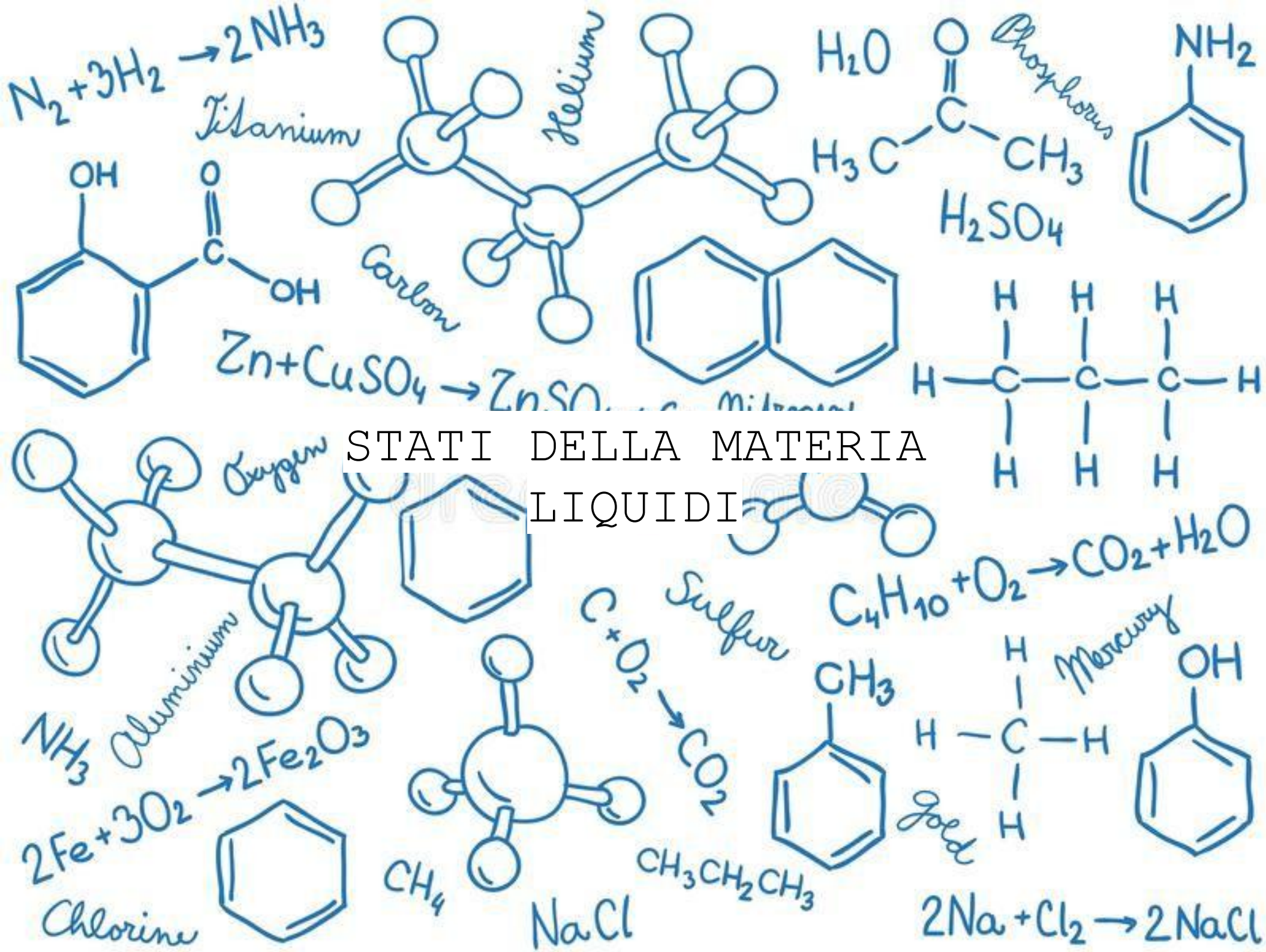
H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
+100 °C	-60 °C	-50 °C	-10 °C

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.

Forze Intermolecolari

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

Stato liquido

Nello stato liquido le particelle possono muoversi scorrendo liberamente le une sulle altre, ma la loro energia cinetica media è inferiore a quella dei gas in ogni caso insufficiente a vincere le intense forze attrattive reciproche, che impediscono alla maggior parte delle particelle di allontanarsi dalla massa liquida.

- **hanno volume proprio, ma non forma propria**
- **sono assai poco comprimibili, anche se sottoposti a pressioni elevate**
- **presentano una densità assai maggiore dei gas (a parità di temperatura e pressione)**
- **diffondono l'uno nell'altro più lentamente dei gas (le particelle sono rallentate dai più frequenti urti con le particelle vicine).**

Stato liquido

1. Energia cinetica delle particelle e' dello stesso ordine di grandezza dell'energia delle forze attrattive fra le particelle, questo determina la natura dello stato liquido
2. La plasticita' del liquido puo' essere interpretata alla luce della considerazione che al modello del volume libero
 - a. considera il liquido formato da molecole a stretto contatto tra di loro al cui interno di tanto in tanto sono presenti degli spazi vuoti.
 - b. volume totale degli spazi vuoti costituisce circa il 3%
 - c. all'interno di tali vuoti le molecole vicinali possono scorrere quando sottoposte all'azione di una forza esterna
 - d. le molecole, la cui l'energia cinetica è dello stesso ordine di grandezza dell'energia relativa alle forze attrattive esistenti tra di esse, si muovono lasciando libera la posizione occupata in precedenza, che a sua volta viene occupata da altre molecole

Stato liquido

Le tre più importanti proprietà dello stato liquido sono:

- La Viscosità
- La tensione superficiale
- La tensione di vapore

Le forze intermolecolari sono importanti anche per stabilire la tensione superficiale e la viscosità di un liquido, oltre che come abbiamo visto essere ovviamente relazionate alla tensione di vapore.

Energia cinetica delle particelle e' dello stesso ordine di grandezza dell'energia delle forze attrattive fra le particelle, questo determina la natura dello stato liquido

Viscosità

La viscosità è una grandezza fisica che misura l'attrito interno di un liquido, cioè la resistenza allo scorrimento, e dipende dall'intensità delle forze intermolecolari. La viscosità è una misura della forza di coesione tra le particelle nella massa del fluido.

- La viscosità e la temperatura sono inversamente proporzionali (all'aumentare della temperatura, aumenta l'energia cinetica delle particelle e quindi diminuisce la loro coesione).

Liquidi molto viscosi sono, per esempio, gli oli lubrificanti, la glicerina, alcune resine.

Liquidi poco viscosi, sono l'acetone, l'etere, il benzene.



Viscosità

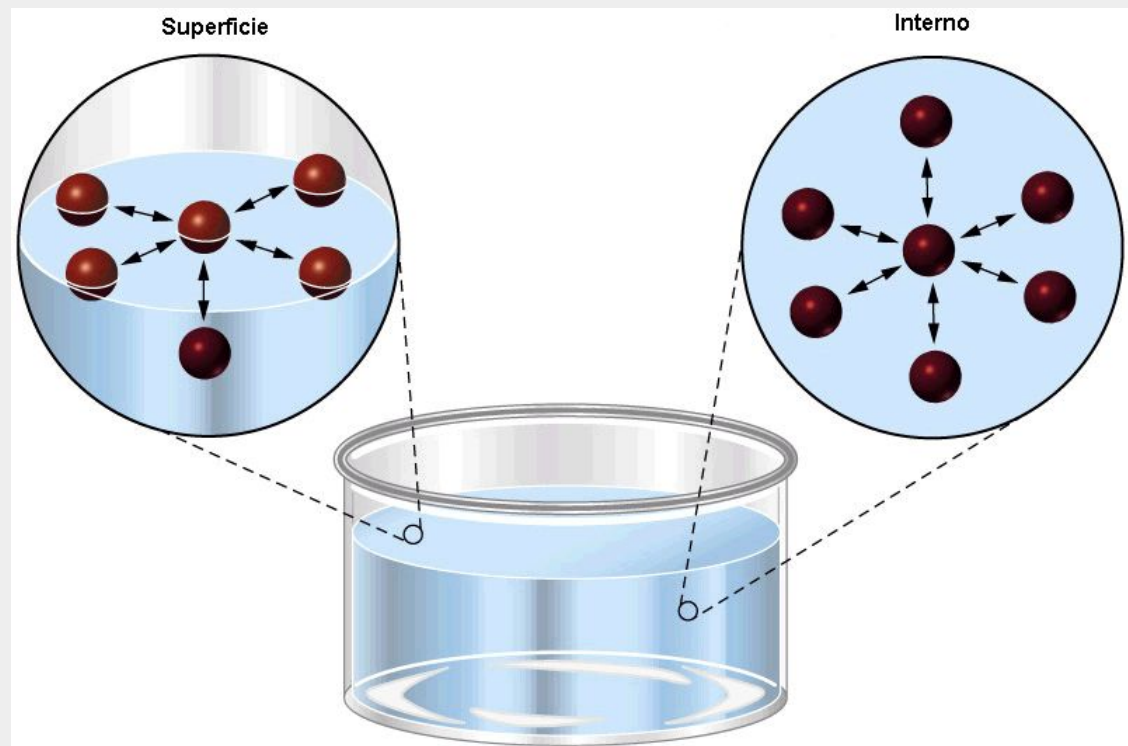
La viscosità aumenta all'aumentare della massa molare e, nel caso di composti idrocarburici a catene di varia lunghezza, aumenta all'aumentare della lunghezza della catena di atomi di carbonio

- La variazione di viscosità al variare della temperatura (**diminuisce all'aumentare della temperatura**) è un fattore importante nell'utilizzo degli oli lubrificanti:
 - Motori di automobile: l'olio deve avere viscosità sufficientemente bassa da poter essere pompato in tutti i comparti del motore in cui è necessario, ma deve essere adeguatamente viscoso da coprire le parti del motore da lubrificare

Tensione Superficiale

La tensione superficiale è l'energia richiesta per aumentare l'area superficiale di un liquido. La tensione superficiale è una grandezza fisica che misura la forza di coesione tra le particelle sulla superficie di un liquido, forza che tende a far assumere alla superficie una forma curva. Le gocce isolate di un liquido tendono ad assumere forma sferica

Essa risulta dalla forza netta verso l'interno sperimentata dalle molecole sulla superficie di un liquido → il liquido tende ad avere la minima area superficiale.



Tensione Superficiale

Le molecole all'interno hanno più molecole vicine che le attirano con forze intermolecolari, rispetto a quelle in superficie. Le molecole all'interno sono ad energie inferiori rispetto a quelle in superficie → quindi le molecole tendono ad entrare sotto la superficie.

1. il liquido tende ad avere la minima area superficiale.
2. formazione di gocce sferiche.
3. l'aumento dell'area superficiale richiede un lavoro (energia)



Forze di Adesione e di Coesione

Tensione superficiale: Energia o Lavoro richiesti per incrementare l'area superficiale di un liquido (J/m^2). Dipende dalle forze interagenti

- **Forze di Coesione:** Forze Intermolecolari tra particelle simili.
- **Forze di Adesione:** Forze Intermolecolari tra particelle differenti.

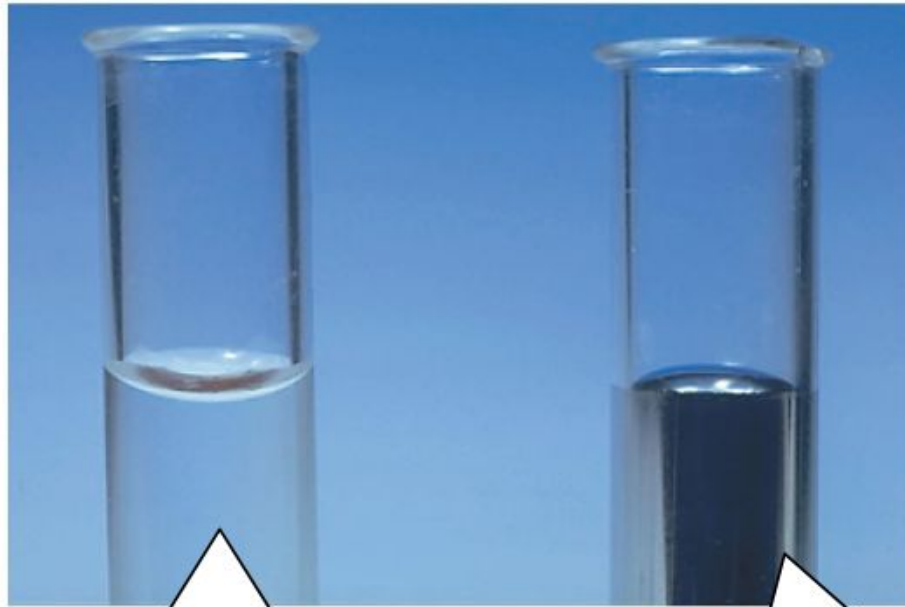
Se le forze di adesione sono maggiori di quelle di coesione, le gocce si rompono e il liquido bagna la superficie con cui viene a contatto.

vetro pulito \rightarrow forze di adesione maggiori di quelle di coesione



vetro trattato con olio \rightarrow forze di adesione minori di quelle di coesione

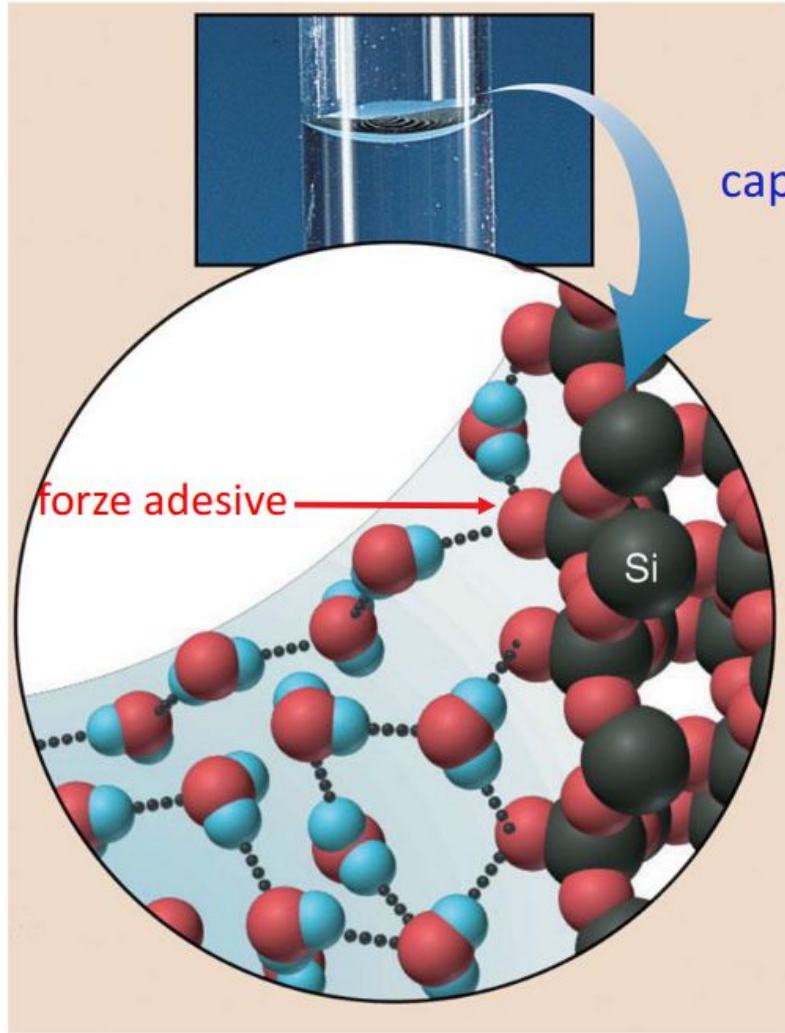
Tensione Superficiale



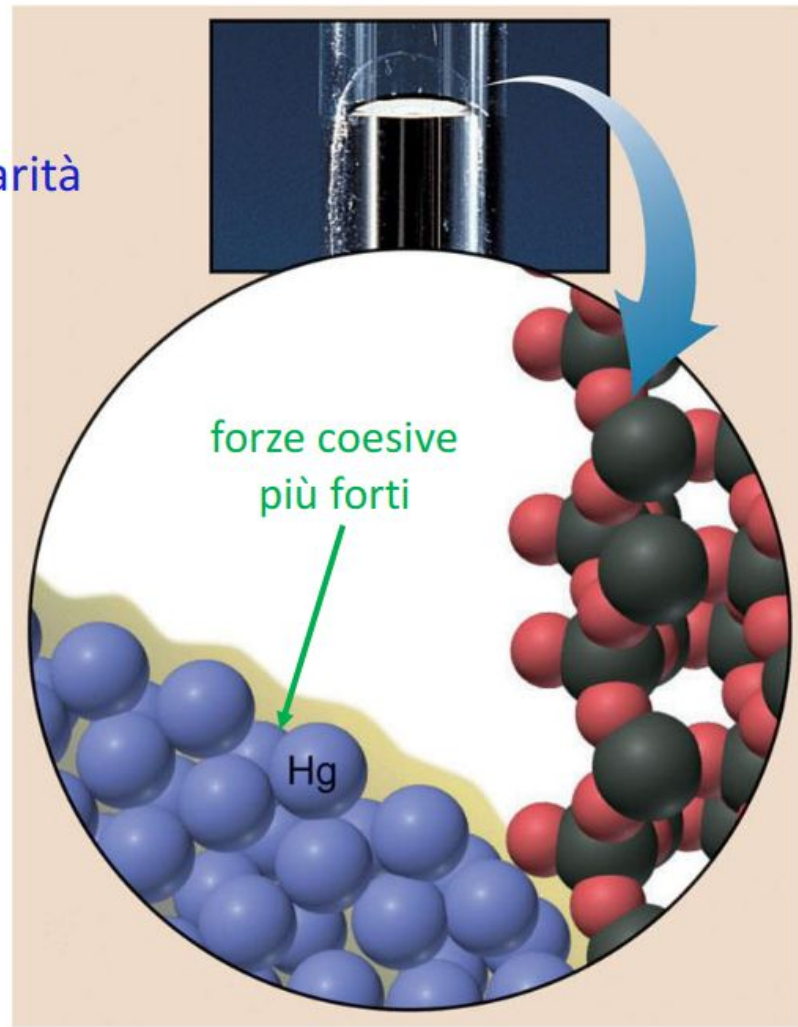
l'acqua bagna il vetro → forze di adesione maggiori di quelle di coesione → menisco curvato verso l'alto (concavo)

il mercurio non bagna il vetro → forze di adesione minori di quelle di coesione → menisco curvato verso il basso (convesso)

Tensione Superficiale



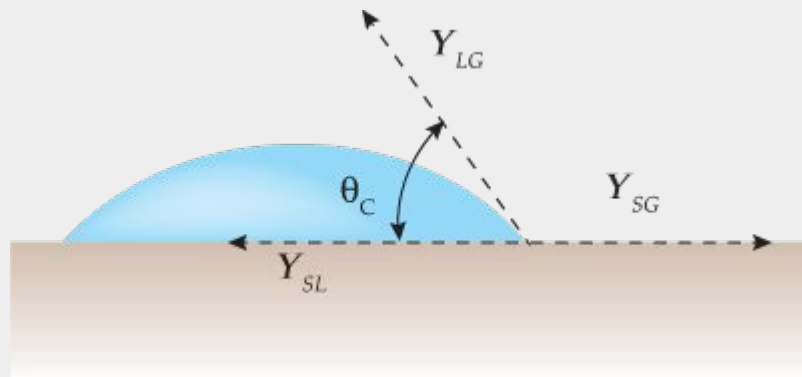
H₂O



Hg

Forze di Adesione e di Coesione

Angolo di contatto: data una goccia di liquido depositata su una superficie, si definisce angolo di contatto (θ_c) quello formato dalla tangente all'interfaccia liquido-gas (Γ_{LG}) rispetto all'interfaccia solido-liquido (Γ_{SL}).



Idrofobiche: le superfici aventi un angolo di contatto con l'acqua maggiore di 90°

idrofiliche: le superfici con angoli minori di 90°

Forze di Adesione e di Coesione

Tensioattivi: sostanze che, aggiunte ad un liquido, ne **abbassano la tensione superficiale**.

- Tensione superficiale ridotta è desiderabile nei liquidi impiegati in operazioni di pulizia:
 - liquido, frammentandosi più facilmente in minutissime gocce, si disperde con maggior facilità sul materiale che s'intende pulire
 - Con un sapone (tensioattivo) si formano le bolle se si soffia nel liquido di fatto si abbassa la tensione superficiale e quindi le molecole tenderanno ad allontanarsi formando una pellicola elastica capace di gonfiarsi con l'aria

Tensione Superficiale



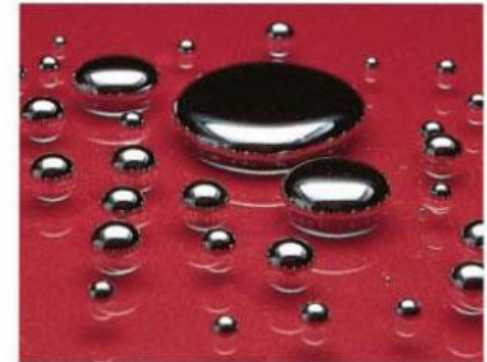
La tensione superficiale dell'acqua sostiene questo insetto pattinatore. Anche la repulsione che si esercita tra la superficie non polare delle sue zampe e l'acqua lo aiuta a non affondare.



Nonostante sia più denso dell'acqua, l'ago di acciaio galleggia sulla superficie. Infatti la forza di gravità sull'ago **non supera** l'energia richiesta per stendere la superficie dell'acqua sopra l'ago.



La forma assunta da una bolla di sapone è il risultato delle forze dirette verso l'interno (tensione superficiale) che tendono a minimizzare l'area superficiale della bolla



Gocce di mercurio su di una superficie di vetro. Le gocce piccole sono praticamente sferiche, mentre quelle più grandi appaiono schiacciate a causa della forza di gravità. Questa osservazione dimostra che la tensione superficiale ha un'influenza maggiore sulla forma delle gocce più piccole (ovvero più leggere)

Tensione Di Vapore

L'evaporazione di un liquido è il passaggio di stato liquido. L'evaporazione avviene più facilmente:

- Se abbiamo un liquido puro contenuto in un recipiente aperto ed in comunicazione con l'ambiente circostante **lentamente il liquido scompare fino a che il recipiente non rimane vuoto**
- **Con il recipiente chiuso, il processo di fuga delle molecole dalla fase liquida non procede indefinitamente; ad un certo punto si perviene ad una condizione di equilibrio dinamico il numero di molecole che passano dalla fase liquida a quella vapore, è uguale al numero di molecole che passano dalla fase di vapore a quella liquida**

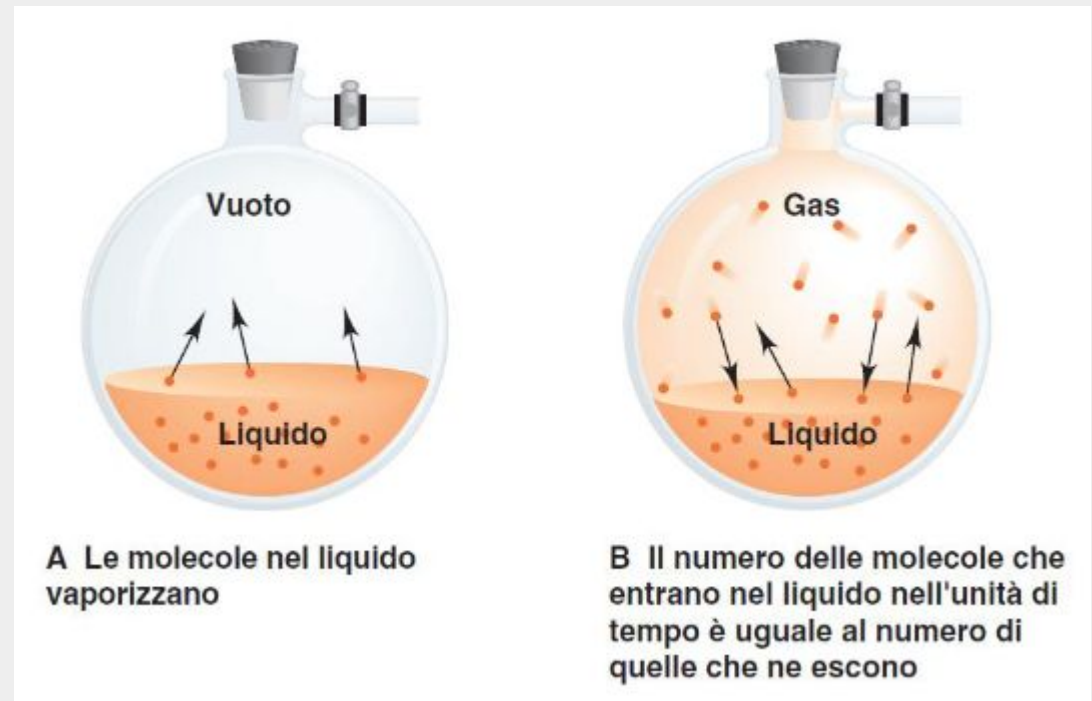
Tensione Di Vapore

- Aumentando la temperatura (più molecole/particelle hanno energia sufficiente a vincere le forze di attrazione intermolecolari del liquido)
- Aumentando la superficie del liquido (una maggiore proporzione di molecole di liquido si trova sulla superficie del liquido stesso).
- Diminuendo l'intensità delle forze intermolecolari (se viene richiesta meno energia cinetica per vincere le forze di attrazione intermolecolari, un maggior numero di molecole avrà energia sufficiente a passare in fase vapore)

Tensione Di Vapore

E' la pressione esercitata dal vapore in equilibrio con il proprio liquido ad una data temperatura (è una misura della volatilità di un liquido)

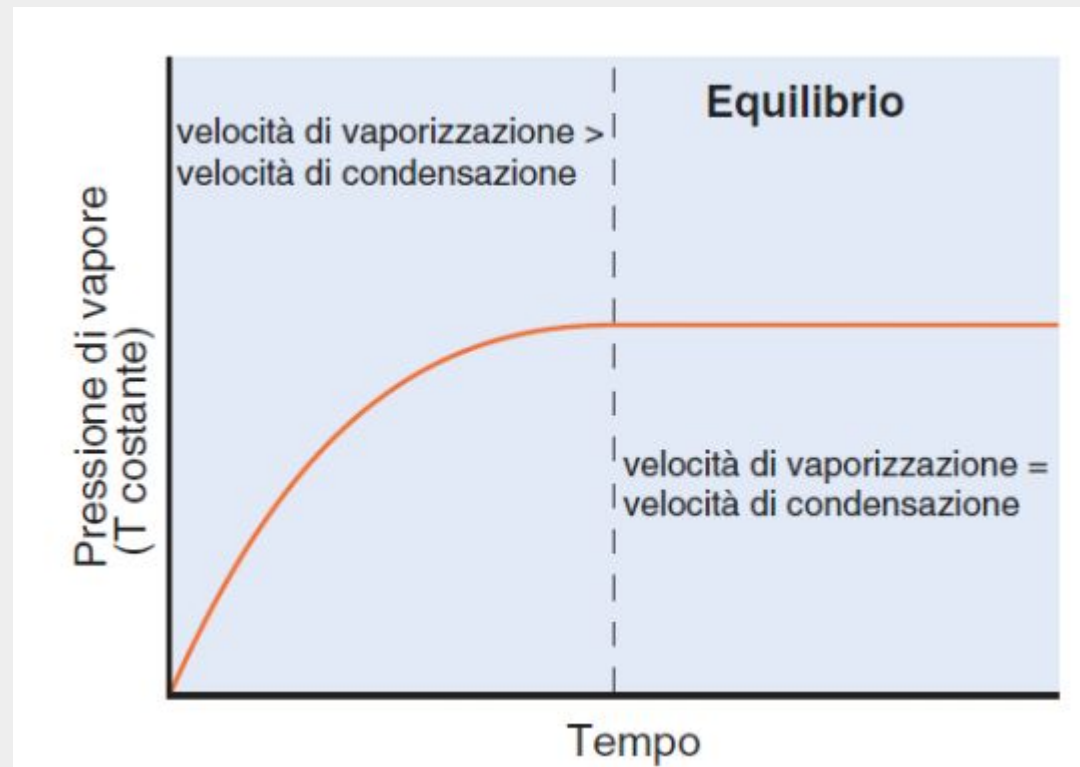
- (a) Inizialmente il liquido è congelato quindi non ci sono molecole in fase vapore.
- (b) Per riscaldamento, fino ad una certa T, la fase liquida inizia ad evaporare.

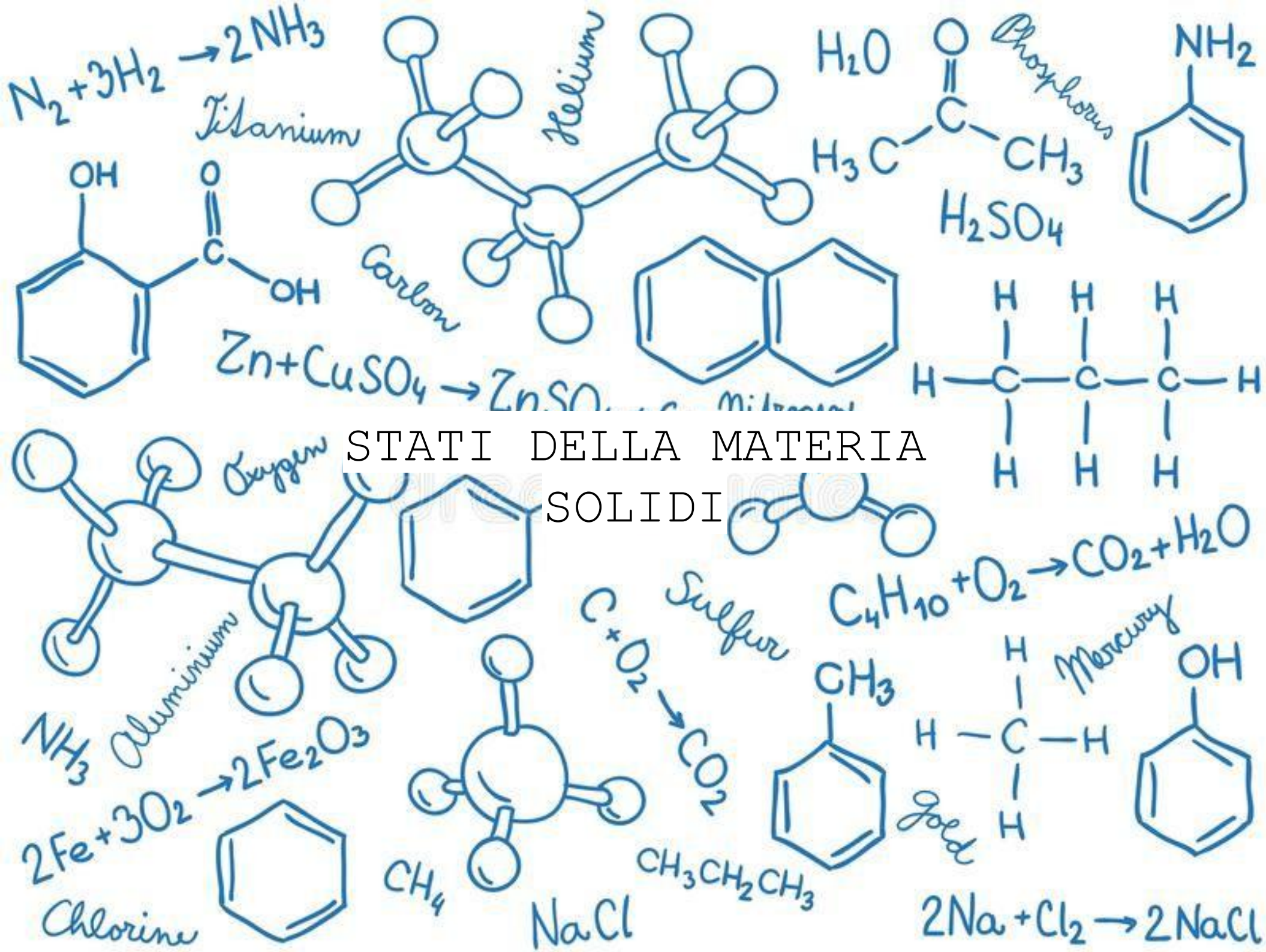


All'equilibrio, il numero di molecole che lasciano il liquido è pari al numero di molecole che rientrano nel liquido. (la velocità di evaporazione eguaglia quella di condensazione).

Tensione Di Vapore

La tensione (o pressione) di vapore è la pressione esercitata dal vapore sul proprio liquido. La pressione aumenta finché non si raggiunge l'equilibrio; all'equilibrio la pressione è costante



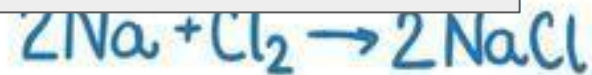
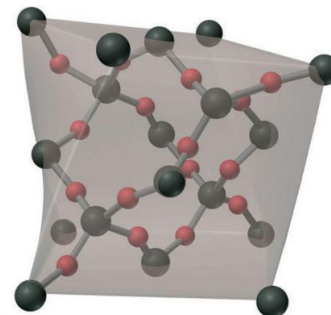
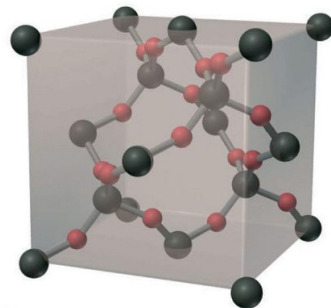


STATI DELLA MATERIA
SOLIDI

Solidi

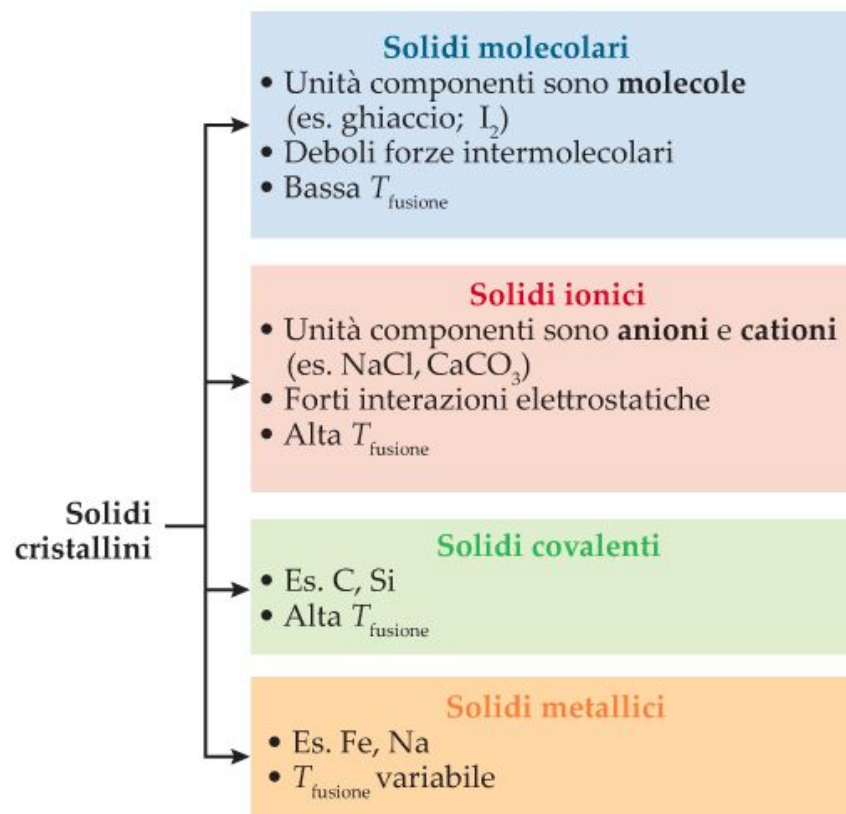
Un solido consiste di unità – atomi, molecole o ioni – che si attraggono in maniera sufficientemente forte da dare luogo ad una struttura rigida. Dal punto di vista strutturale i solidi possono essere:

- **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.



I Solidi

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



I Solidi

Tipo	Particelle strutturali	Forze intermolecolari ^a	Proprietà tipiche	Esempi
Metallico	Cationi ed elettroni delocalizzati	Legami metallici	La durezza varia da soffice a duro; il punto di fusione varia da basso ad alto; lucidi; duttili; malleabili; ottimi conduttori di calore ed elettricità	Na, Mg, Al, Fe, Sn, Cu, Ag, W
Ionico	Cationi e anioni	Attrazioni elettrostatiche	Duri; punto di fusione da moderato a molto alto; non conduttore da solido, ma buon conduttore allo stato liquido; molti sono solubili in liquidi polari come l'acqua	NaCl, MgO, NaNO ₃
A reticolo covalente	Atomi	Legami covalenti	Molti sono molto duri e o sublimano o fondono a temperature molto alte; molti sono isolanti elettrici	C(diamante), C(grafite), SiC, AlN, SiO ₂
Molecolare <i>Apolare</i>	Atomi o molecole non polari	Forze di dispersione	Soffici; punto di fusione estremamente basso o moderato (a seconda della massa molare); sublimano in alcuni casi; solubili in alcuni solventi non polari	He, Ar, H ₂ , CO ₂ , CCl ₄ , CH ₄ , I ₂
<i>Polare</i>	Molecole polari	Forze di dispersione ed attrazioni dipolo-dipolo	Punti di fusione da bassi a moderati; solubili in alcuni solventi polari ed alcuni non polari	(CH ₃) ₂ O, CHCl ₃ , HCl
<i>Con legame idrogeno</i>	Molecole con H legato a N, O o F	Legami a idrogeno	Punto di fusione da basso a moderato; solubili in solventi che formano legame idrogeno e in alcuni solventi polari	H ₂ O, NH ₃

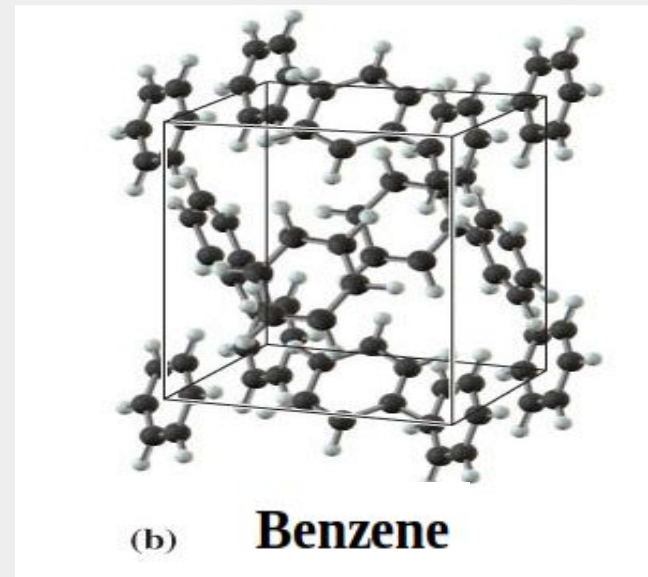
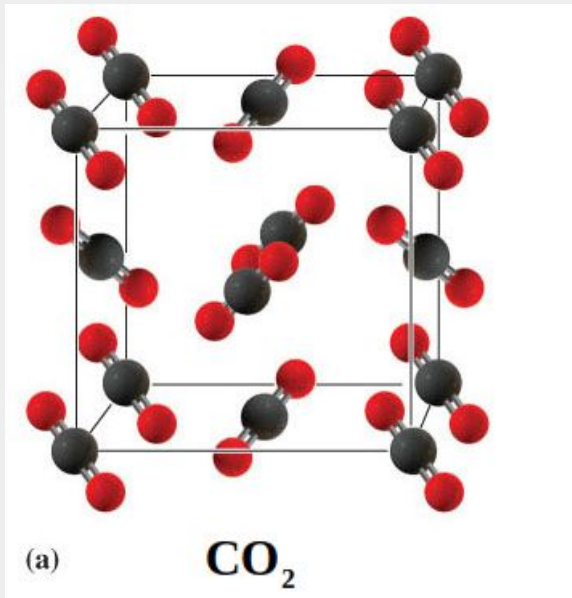
^a In genere, c'è il contributo di più di un tipo di forza. In ciascuno dei casi indicati in tabella, abbiamo indicato la più intensa delle forze contribuenti.

Solidi Molecolari

Sono costituiti da molecole o atomi tenuti assieme da forze intermolecolari in genere secondo un reticolo cristallino



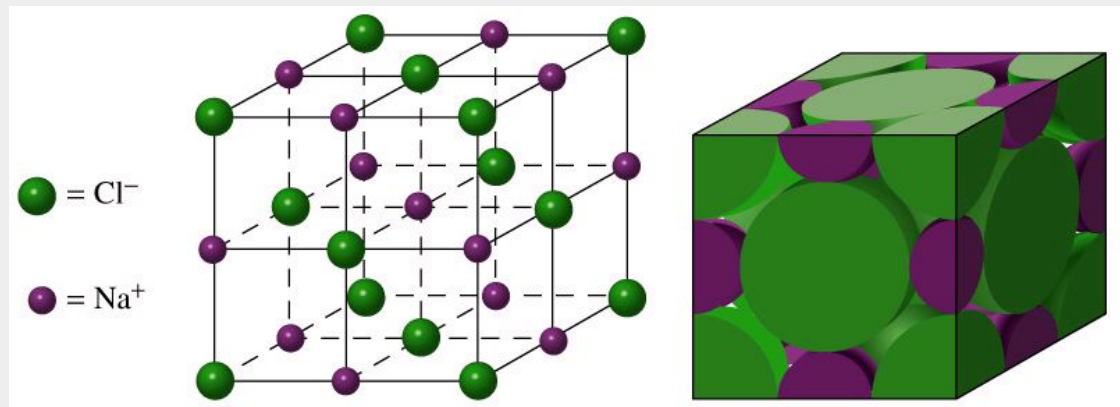
Sono quindi forze deboli, con basse energie di sublimazione (tendono a passare subito in fase gassosa, fa eccezione l'acqua, per la presenza di legami a idrogeno). Sono solidi fragili e facilmente deformabili.



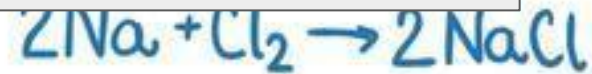
Solidi Ionici

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

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.

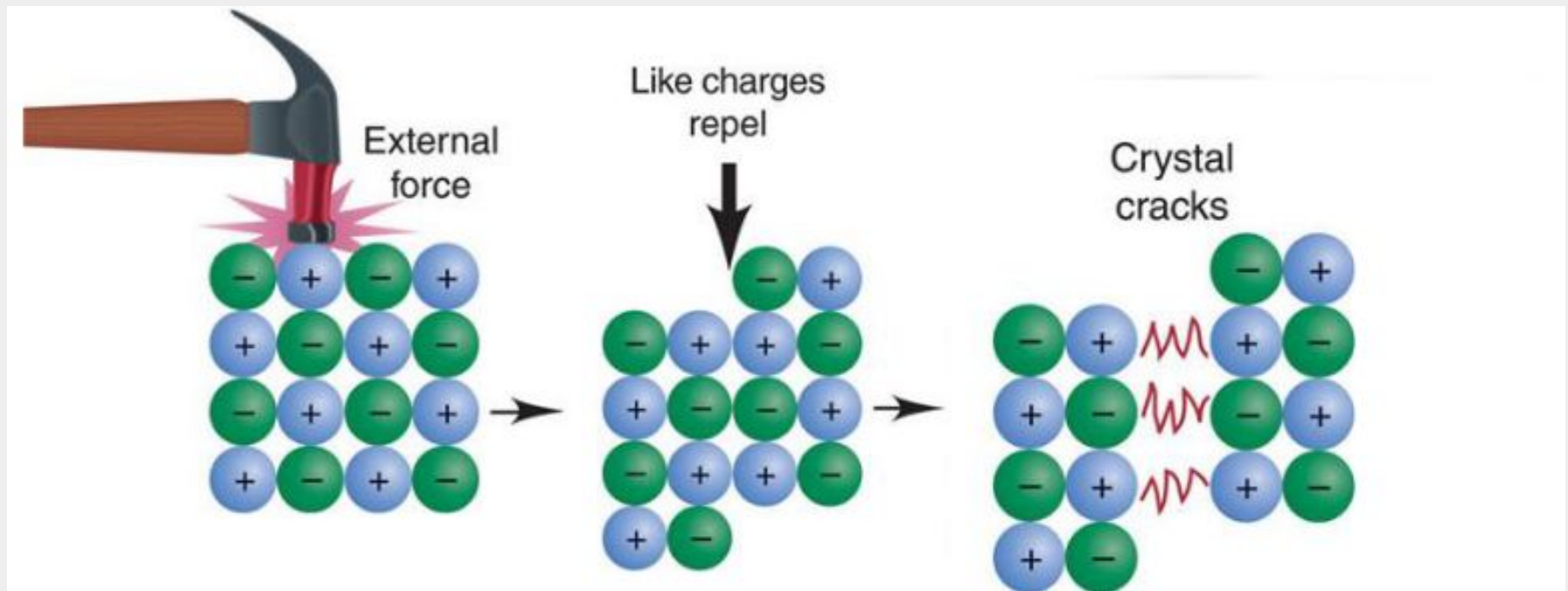


Sono solidi molto duri, difficili da deformare. Sono isolanti allo stato solido (una sostanza per condurre energia deve avere cariche libere di muoversi). Poiché le forze elettrostatiche sono forti occorre molta energia per distruggere un solido ionico, quindi avremo grandi energie di sublimazione e 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 Ionici

I composti ionici sono fragili a causa delle forze elettrostatiche nel cristallo. Le posizioni fisse degli ioni e le forze interioniche molto forti creano una elevata energia reticolare. Essa può venire meno con forze di taglio → cristalli duri ma fragili



Chlorine

NaCl

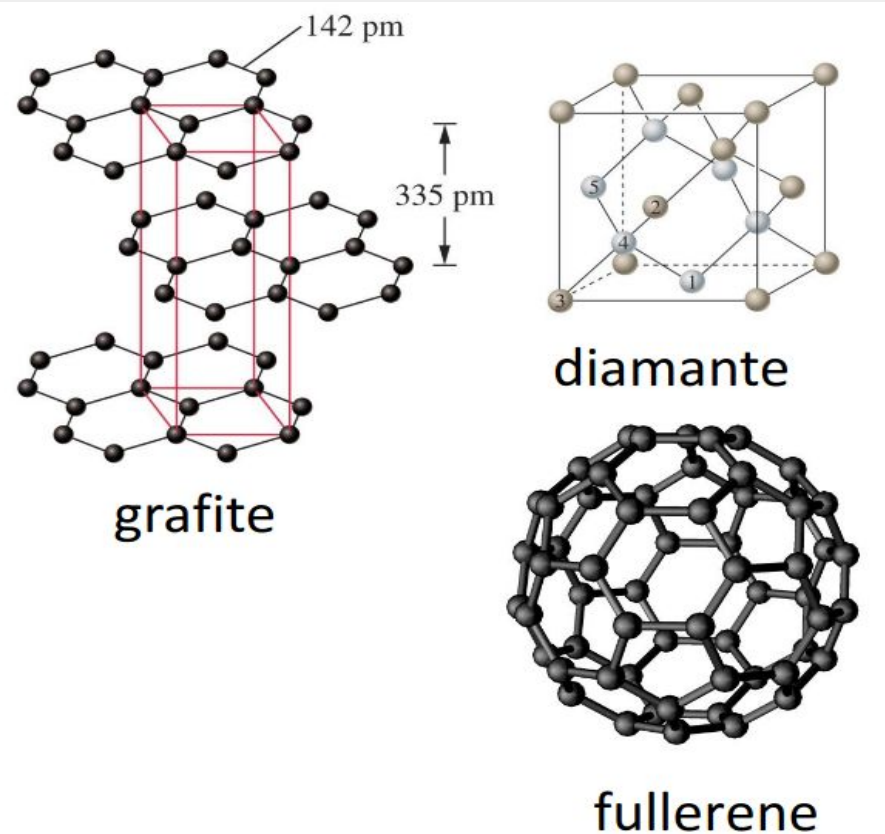
$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Solidi Covalenti (Reticolari)

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

Diamante, Grafite, Silicio, Silice (SiO_2)

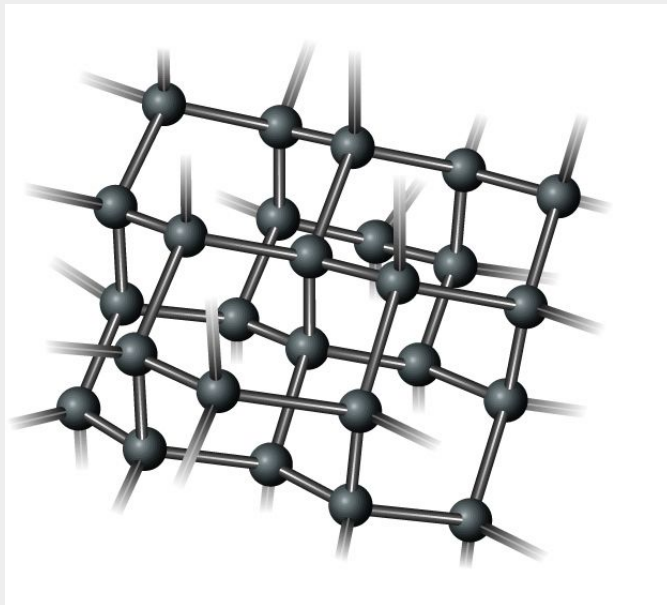
Non è possibile identificare molecole, tutti gli atomi del solido sono tenuti assieme da legami chimici fra di loro. Questi legami sono piuttosto forti, è molto difficile deformarli e in genere se si applica una forza il legame si rompe perché gli angoli di legame sono molto direzionali. Sono quindi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



Solidi Covalenti (Reticolari)

Gli elettroni sono impegnati nei legami chimici, quindi i solidi covalenti sono in genere isolanti. I solidi covalenti sono duri e fondono o sublimano a temperature molto alte, poiché occorre rompere legami chimici.

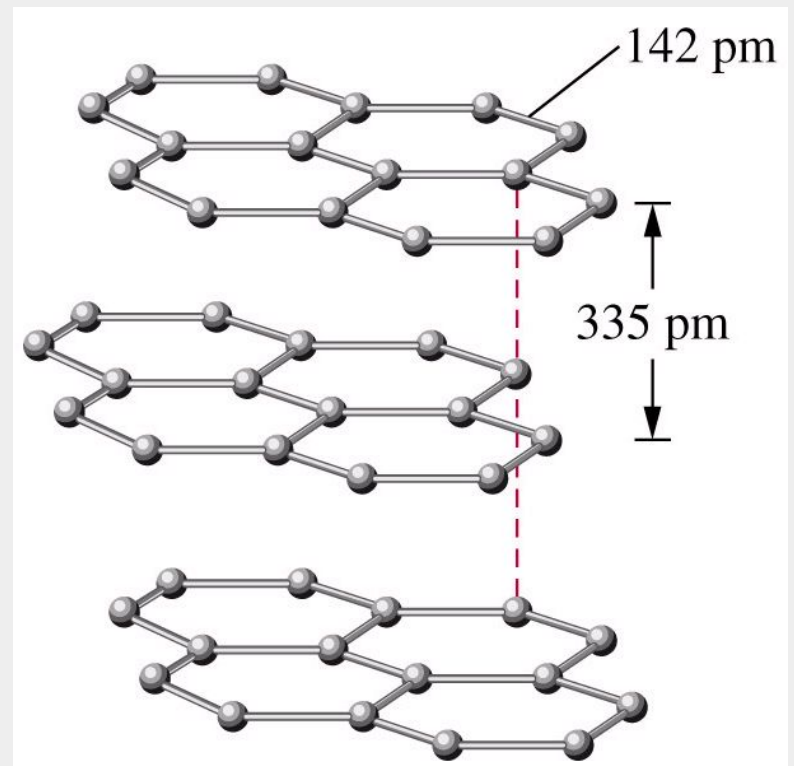
diamante (carbonio ibridizzato sp^3 , struttura tetraedrica).



Solidi Covalenti (Reticolari)

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 (lubrificante).



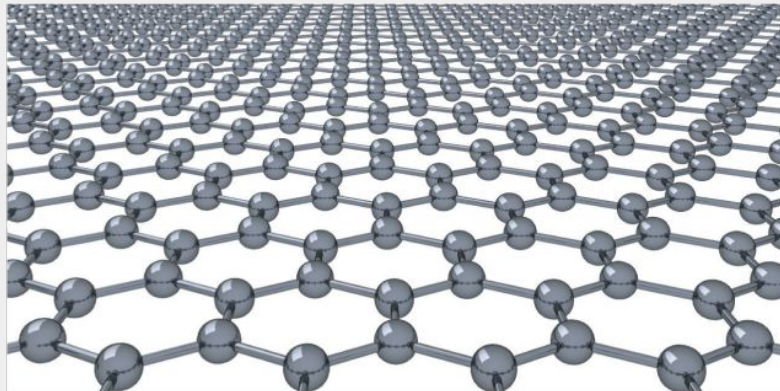
Poiché nell'ibridizzazione sp^2 per ogni atomo di carbonio rimane un elettrone nell'orbitale p non ibridizzato perpendicolare al piano, gli elettroni p tra i piani sono delocalizzati e quindi la grafite è un discreto conduttore di elettricità in questa direzione (direzione cristallografica parallela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

Solidi Covalenti (Reticolari)

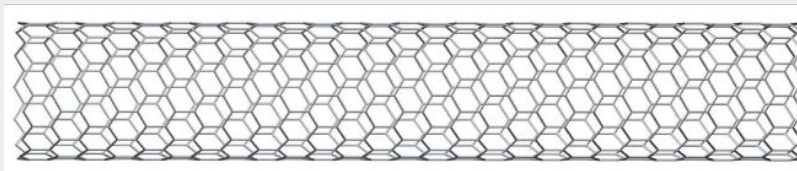
Grafene (carbonio ibridizzato sp^2 , struttura planare).

Se consideriamo un unico strato di atomi di carbonio ibridati sp^2 allora abbiamo il grafene

Ottenuto la prima volta per esfoliazione meccanica della grafite e che riveste oggi grande interesse per le sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche



(a)

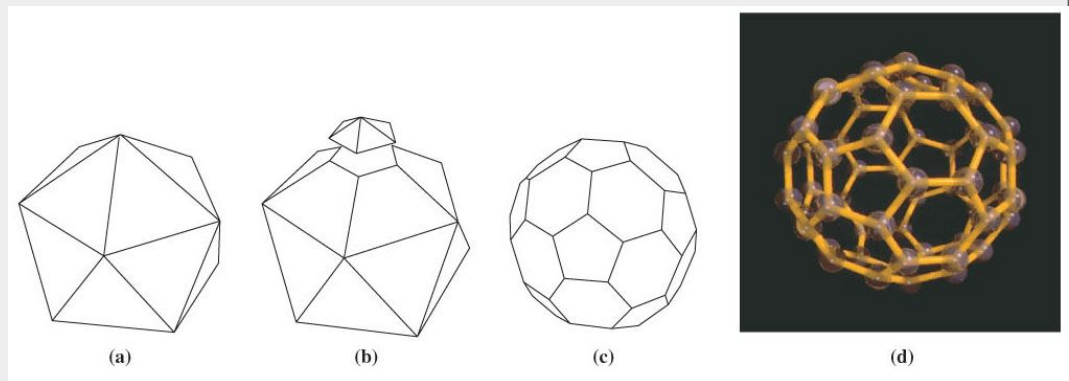


(b)

Fullerene

Altre forme allotropiche del Carbonio: fullereni.

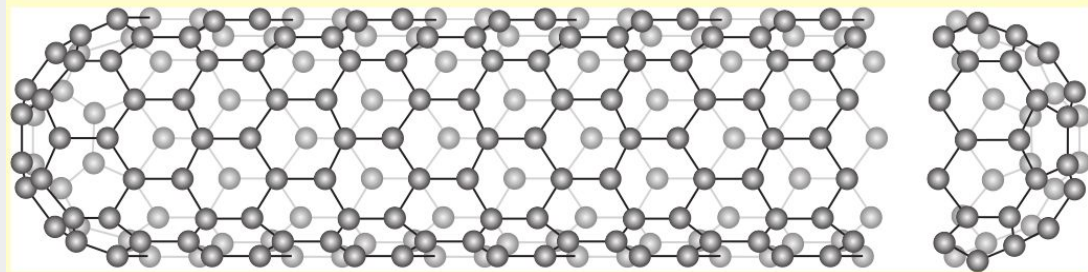
- Molecole grandi con atomi di carbonio ibridati sp^2
- Scorti negli anno '80, raggruppamento sferico vuoto all'interno fatto da 60 atomi di C
- 20 esagoni e 12 pentagoni
- Nello stato solido il C_{60} forma una struttura cristallina impaccata secondo una distribuzione **cubica a facce centrate**
- Isolante ma aggiungendo impurezze puo' essere reso conduttore o semiconduttore



Nanotubi

Un'altra forma molecolare del carbonio che ha alcune uniche proprietà tecnologicamente sono i nanotubi.

- struttura: un unico foglio di grafite, arrotolato in un tubo, con entrambe le estremità tappate con emisferi di fullerene C_{60}
- I tubi hanno un diametro dell'ordine di 100 nm
- Ogni nanotubo è costituito da milioni di atomi
- Possono anche essere multiple-walled concentrici
- Sono molto resistenti ma relativamente duttili e poco densi quindi molto promettenti nel rinforzare materiali compositi
- in funzione dell'orientamento possono comportarsi sia da metalli che da semiconduttori



Solidi Metallici

Sono costituiti da una struttura rigida di ioni positivi circondati da un "mare" di elettroni liberi che danno luogo al legame metallico. 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. È lucente perché la luce che incide può essere riflessa dagli elettroni.

