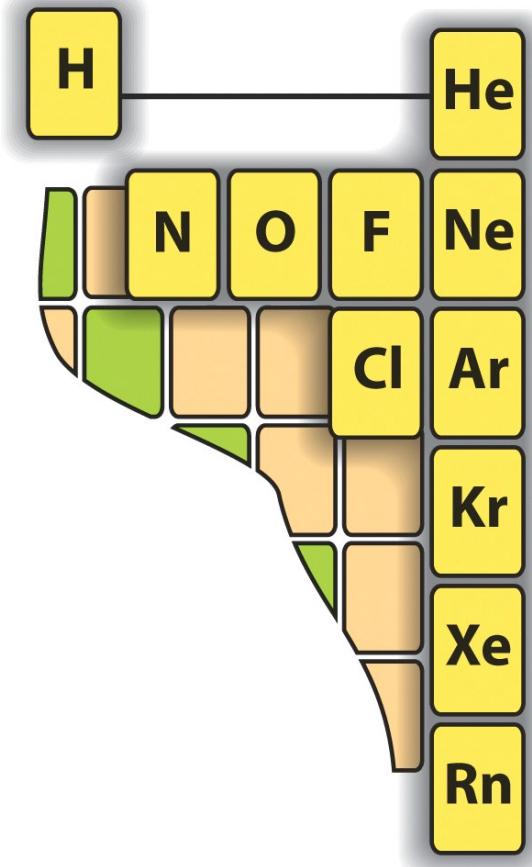


I GAS



- Proprietà e definizioni
- Il modello del **GAS IDEALE**
- L'equazione di stato dei gas ideali
- Miscele di gas ideali
- Teoria cinetica dei gas
- Gas reali (z , eq. di van del Waals)
- Tensione di vapore, passaggi di stato

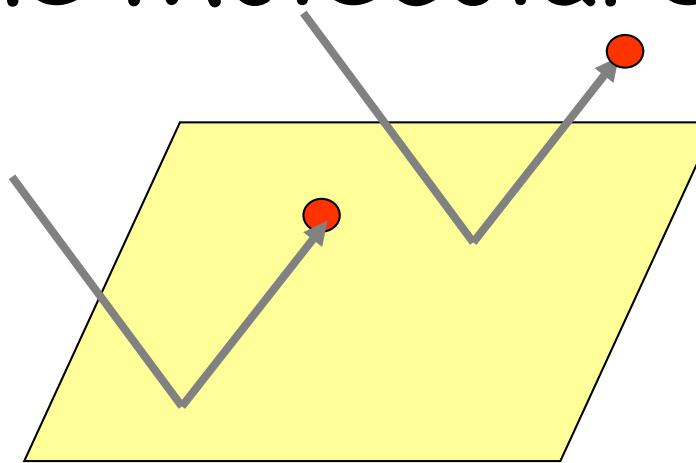
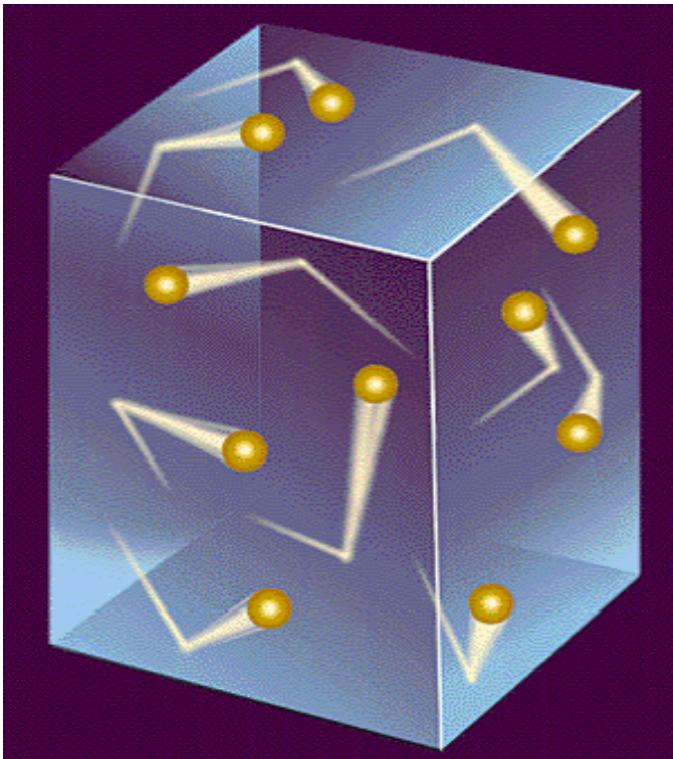
Proprietà dei gas

- Possono essere compressi facilmente
- Hanno basse densità
 - aria 0.0013 g/ml (gassosa)
 - acqua 1.00 g/ml (liquida, solida)
 - ferro 7.9 g/ml (solido)
- Esercitano una pressione sul recipiente
- Occupano tutto il volume disponibile
- Non hanno forma propria né volume proprio
- Diffondono facilmente in altri gas

Definizione di Pressione

- Pressione = Forza / Area $P = F/A$

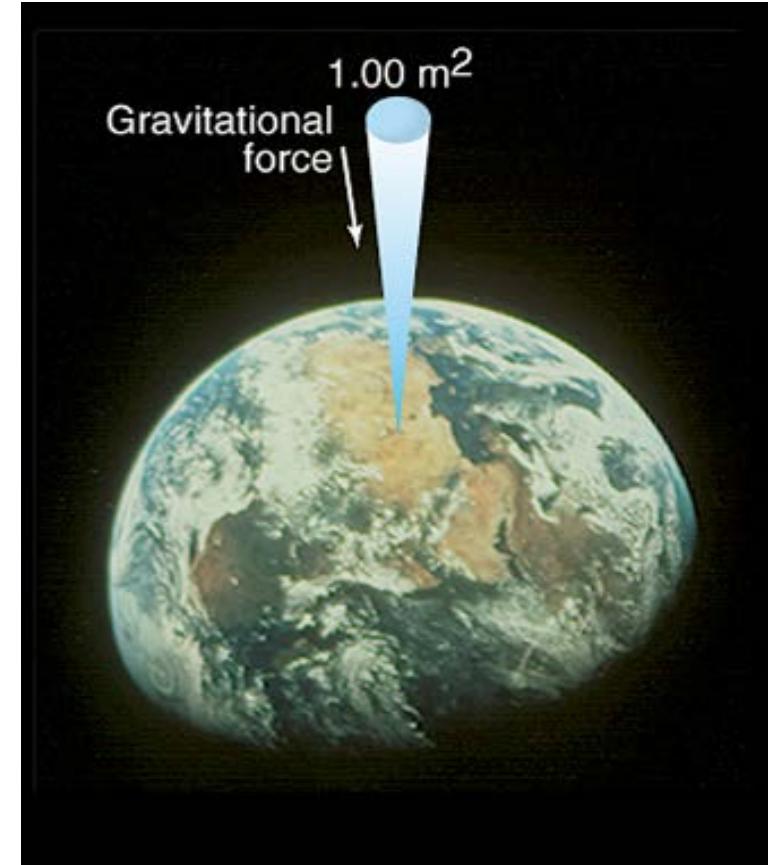
Interpretazione Molecolare



Le molecole urtano le pareti interne del recipiente. Un numero enorme di urti nell'unità di tempo viene misurato come pressione

Pressione Atmosferica

- La pressione atmosferica è la forza/ superficie esercitata dall'atmosfera sopra di noi.
- 1 atm è la pressione media al livello del mare
- È una misura della forza peso dell'atmosfera sopra di noi



Unita' di misura: Pressione

- Pressione = Forza / Area $P = F/A$

- unita' SI : $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pascal (Pa)}$
- $1 \text{ Pa} = \text{N/m}^2 = (\text{kg m/s}^2)/\text{m}^2 = \text{kg s}^{-2} \text{ m}^{-1}$

- Fattori di conversione

- $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}$

- $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$

- $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ (esattamente)

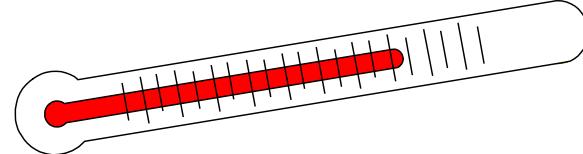
Composizione dell'Atmosfera

Composition of dry air at sea level

Gas	Percentage by Volume	Gas	Percentage by Volume
Nitrogen	78.084	Krypton	0.0001
Oxygen	20.948	Carbon monoxide	0.00001 ²
Argon	0.934	Xenon	0.00008
Carbon dioxide	0.033 ¹	Ozone	0.00002 ²
Neon	0.00182	Ammonia	0.00001
Hydrogen	0.0010	Nitrogen dioxide	0.000001 ²
Helium	0.00052	Sulfur dioxide	0.0000002 ²
Methane	0.0002 ¹		

Cosa e' la Temperatura?

- Qualitativamente, è la proprietà di un oggetto che determina la sensazione di **caldo** o di **freddo** quando lo tocchiamo.
- È quella grandezza ... che viene misurata con un termometro.



- E' una misura dell'energia cinetica media molecolare.

Scale di Temperatura

Punto di
ebollizione
 H_2O

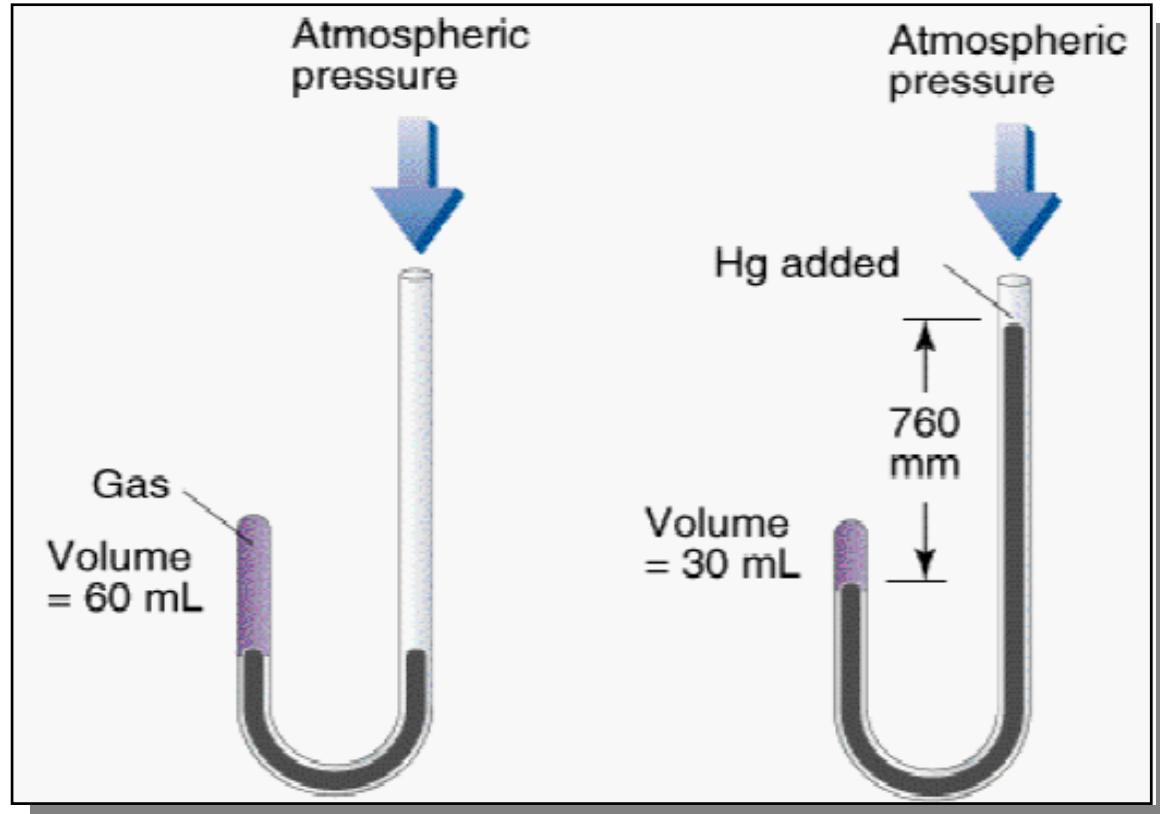
Punto di
congelamento

Fahrenheit	Celsius	Kelvin
212 ↑ 180° ↓ 32	100 ↑ 100° ↓ 0	373.15 ↑ 100° ↓ 273.15

1 kelvin = 1 grado Celsius

Legge di Boyle

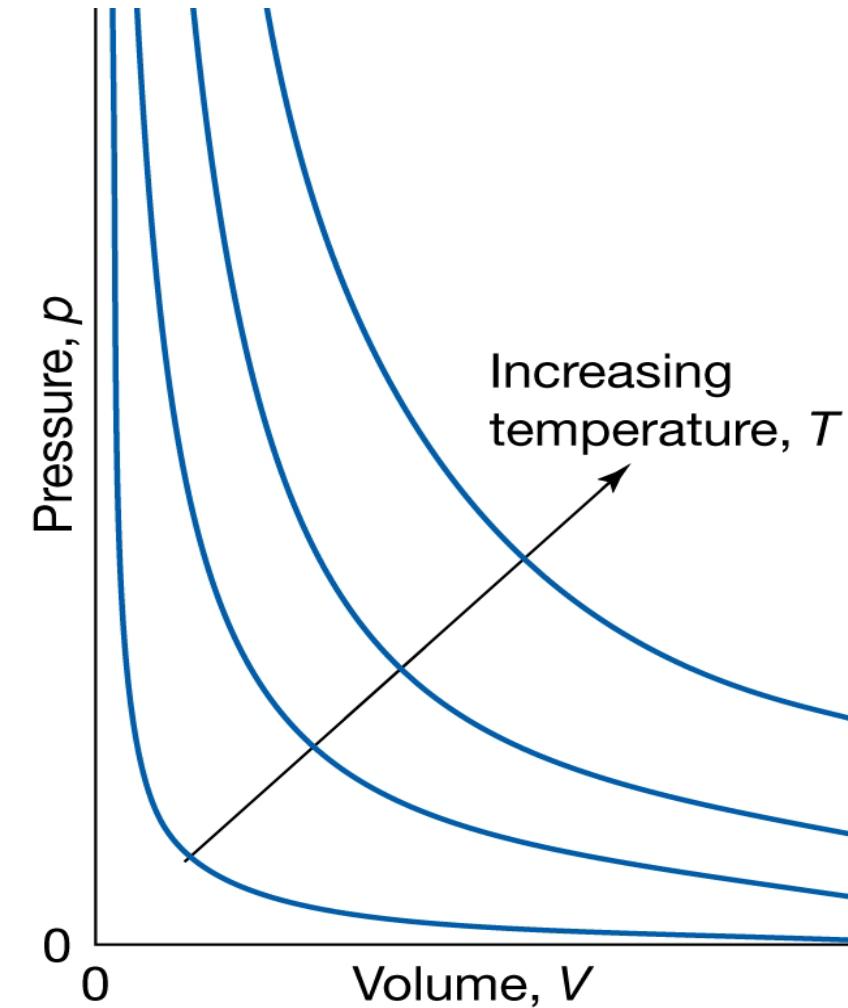
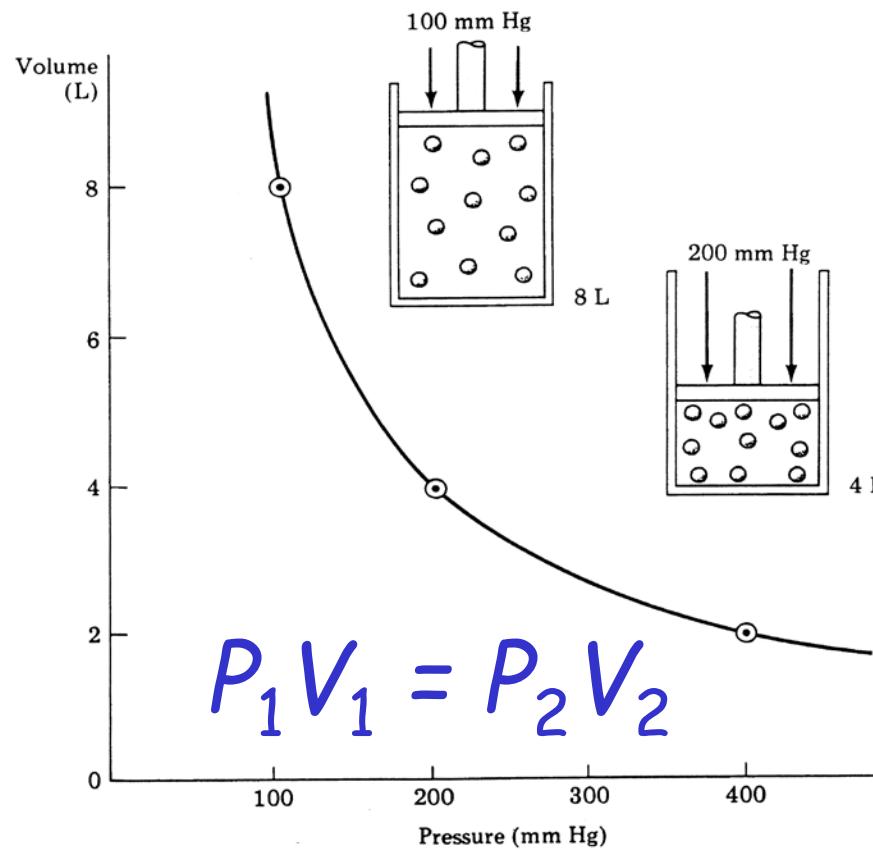
Nel 1662, Robert Boyle scopre che a $T = \text{cost}$, V di un gas è inversamente proporzionale alla pressione P



$$V \propto \frac{1}{P}$$

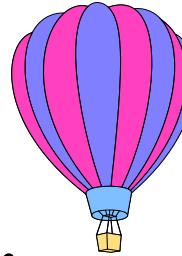
(T, n costanti)

Legge di Boyle

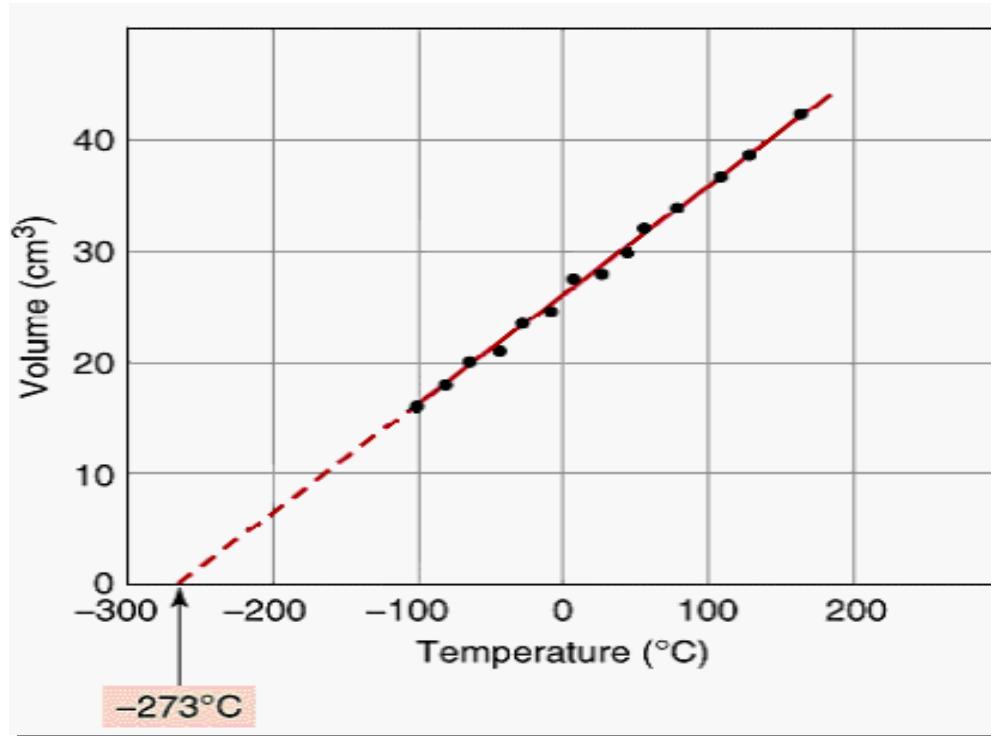


A temperatura costante $PV = \text{costante}$

Legge di Charles-Gay Lussac



- A pressione costante V varia linearmente con la temperatura T



Estrapola a $V = 0$ a T
= $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Usando $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ come zero "naturale" delle temperature, la legge diventa: $V \propto T$

$-273.15\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{zero assoluto} = 0\text{ K}$ (scala Kelvin)
il grado K e il grado ${}^{\circ}\text{C}$ coincidono

Legge di Avogadro

Uguali volumi di gas alla stessa T e P , contengono un egual numero di molecole, e quindi anche di moli di gas.
Generalizzando:



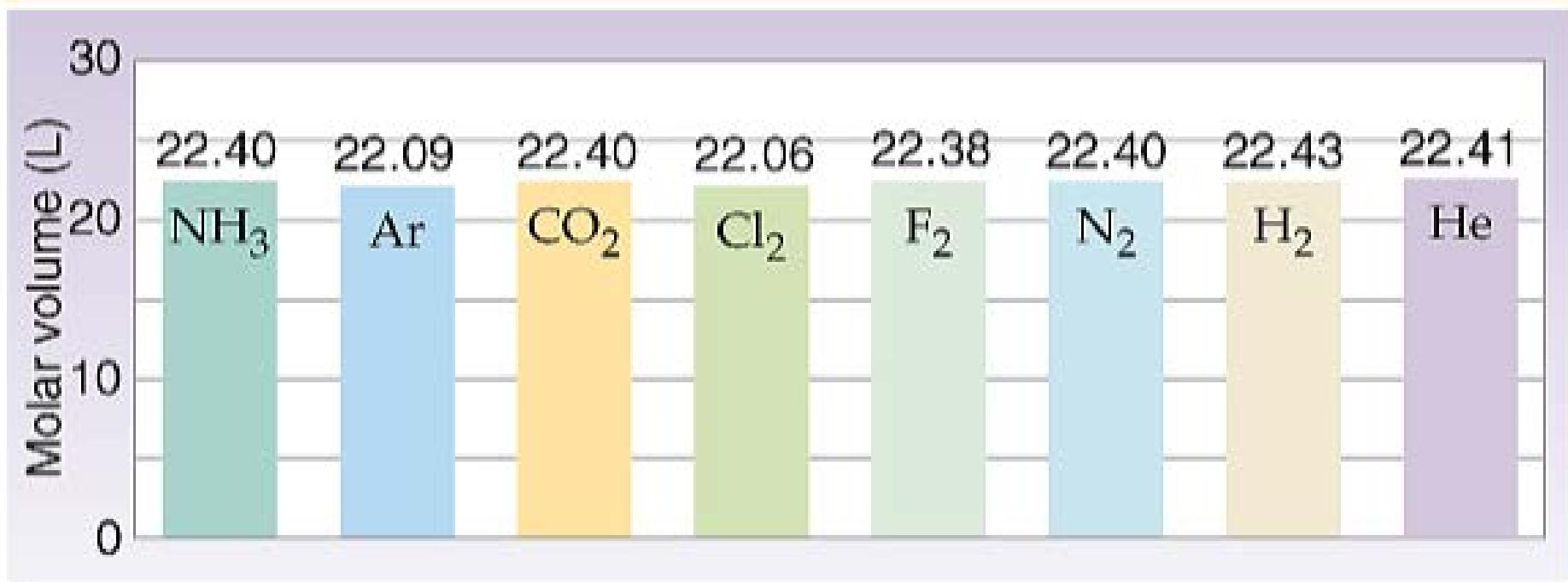
$$V \propto n \quad (T, P \text{ costanti})$$

Avogadro, 1811

il volume di un gas, a T e P costanti, è proporzionale al numero di moli di molecole del gas in esso contenuti.

Volumi Molari

TABLE 9.4 Standard Molar Volumes of Some Real Gases



■ Condizioni Normali (STP)

- Temperatura: 0 °C = 273.15 K
- Pressione: 1 atm

Il volume molare (STP) di un gas ideale $V_m = 22.414 \text{ L}$

Se $P=1 \text{ bar}$, $V_m = 22.414 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot 1.0132 \text{ bar/atm} = 22.710 \text{ L}$

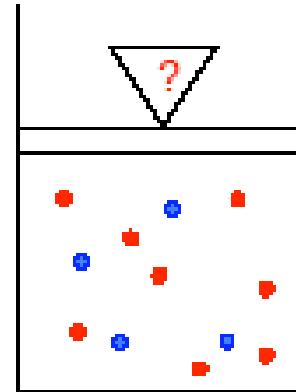
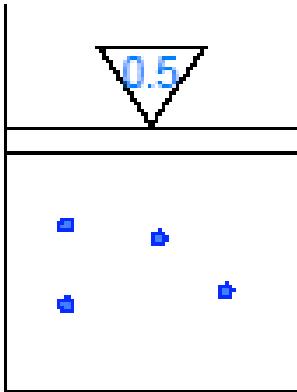
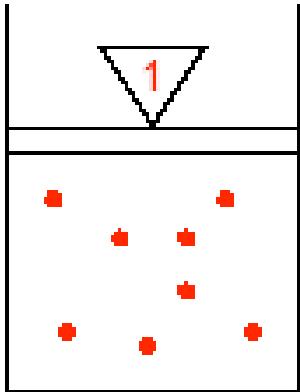
Equazione di Stato dei Gas Ideali

- Riassumiamo:
 - $V \propto 1/P$; legge di Boyle
 - $V \propto T$ (K); legge di Charles - Gay Lussac
 - $V \propto n$; legge di Avogadro
- Combinando queste relazioni si ottiene un'unica legge:

$$V \propto nT/P \quad \Rightarrow \quad V = R nT/P$$

$$\begin{aligned}R &= k \cdot N_A \\&= 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\&= 1.99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}) \\&= 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \text{ bar})\end{aligned}$$

Le miscele di gas ideali



1 mol Ar,
 $T = 273 \text{ K}$,

$$p_A = n_A \cdot \frac{RT}{V}$$

0.5 mol He,
 $T = 273 \text{ K}$,

$$p_B = n_B \cdot \frac{RT}{V}$$

1 mol Ar +
0.5 mol He,
 $T = 273 \text{ K}$,

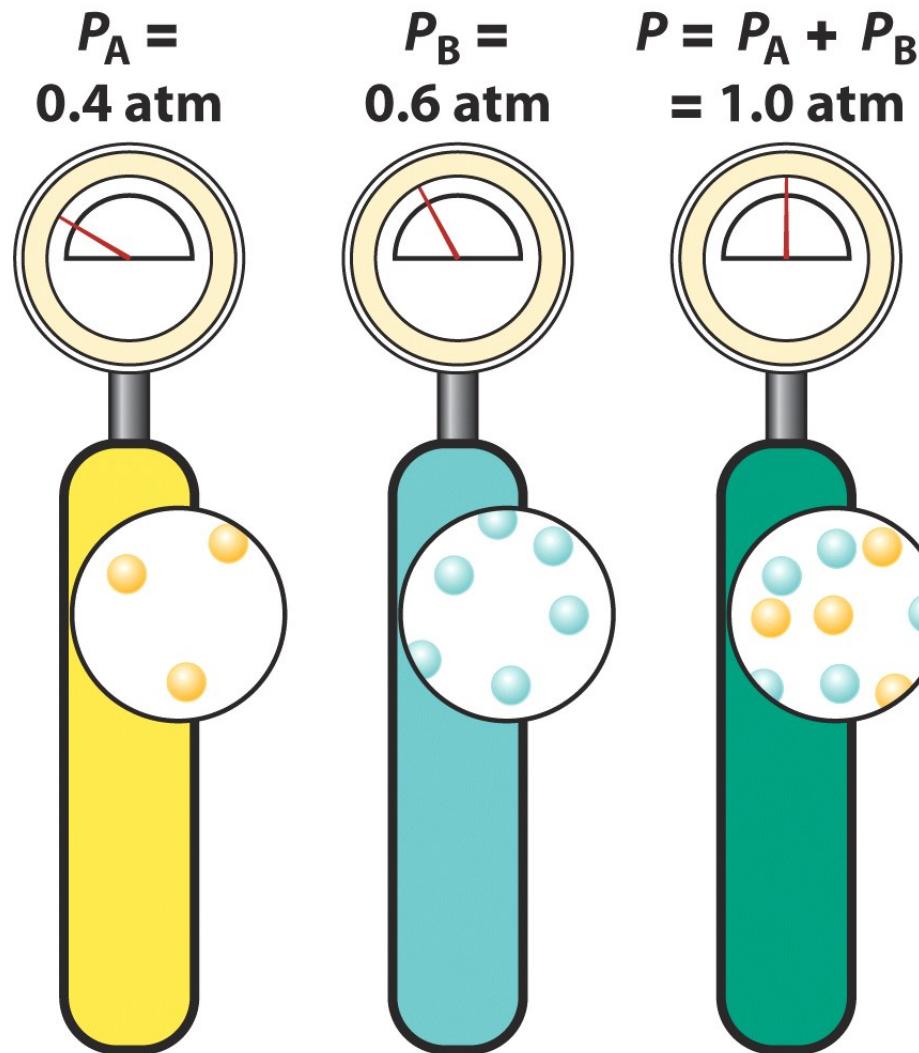
$$P_{\text{tot}} = p_A + p_B = (n_A + n_B) \cdot \frac{RT}{V}$$

Legge di Dalton delle pressioni parziali

Se più gas occupano un recipiente, P_{tot} è la somma delle p_i parziali, che avrei se ciascun gas lo occupasse da solo.

Il modello del gas ideale non distingue le molecole di un tipo di gas da quelle di un altro.

Legge di Dalton delle pressioni parziali



Le miscele di gas ideali: frazioni molari e calcolo che ne consegue delle pressioni parziali:

$$p_A = n_A \cdot \frac{RT}{V} \quad p_B = n_B \cdot \frac{RT}{V} \quad \dots \quad p_M = n_M \cdot \frac{RT}{V}$$

$$P_{tot} = p_A + p_B + \dots + p_M = (n_A + n_B + \dots + n_M) \cdot \frac{RT}{V} = n_{tot} \cdot \frac{RT}{V}$$

Definisco la **frazione molare** x_i del i-esimo gas:

$$x_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + \dots + n_M} = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{n_i \cdot \frac{RT}{V}}{n_{tot} \cdot \frac{RT}{V}} = \frac{p_i}{P_{tot}} \text{ e quindi: } p_i = x_i \cdot P_{tot}$$

Notare anche che

$$p_i = n_i \cdot \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{V} \cdot RT = c_i \cdot RT$$

c_i = concentrazione gas i-esimo

Modello del gas ideale

1. Molecole del gas ideale puntiformi ($V_M = 0$)
 2. Forze intermolecolari assenti
 3. Urti elastici (solo con pareti)
- ⇒ Molecole in moto casuale: distribuzione
velocità molecolari definita

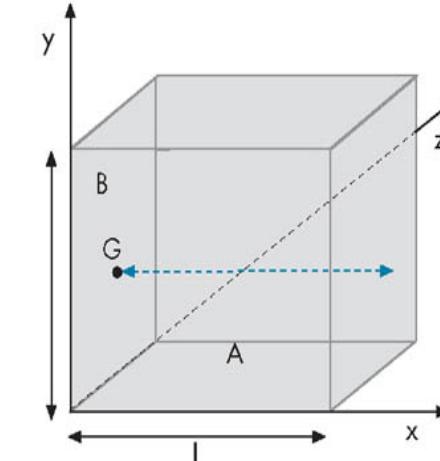
Vediamo questo modello semplice della
materia in maggiore dettaglio.

Otterremo risultati generali importanti.

Gas ideale: teoria cinetica

Per la velocità delle molecole v vale la relazione con le sue componenti

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$



La variazione della componente della quantità di moto Δp_x per l'urto di una particella con la parete zy, \perp a x, per la particella vale : $\Delta p_x = mv_x - m(-v_x) = 2mv_x$

L'intervallo Δt tra due urti successivi sulla parete zy \perp a x è :

$$\Delta t = 2l / v_x \quad \text{perchè} \quad v_x = 2l / \Delta t$$

La forza che agisce sulla superficie zy, per molecola:

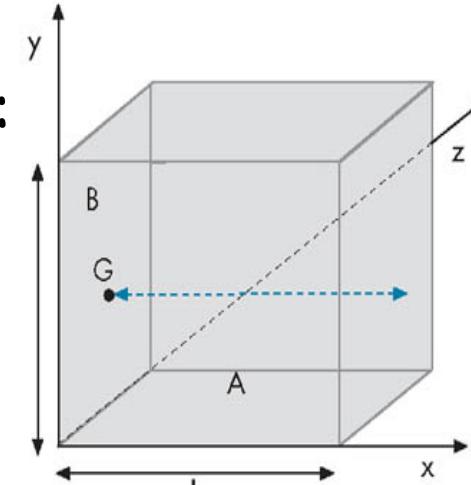
$$F_x = ma = m \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = 2mv_x \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}$$

Gas ideale: teoria cinetica

La forza sulla superficie zy, per N molecole è:

$$F_x = \frac{mv_{x1}^2}{l} + \frac{mv_{x2}^2}{l} + \dots + \frac{mv_{xN}^2}{l} = N \frac{mv_x^2}{l}$$

con $\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$



E la pressione P esercitata sulla superficie zy di area A :

$$P = \frac{F_x}{A} = N \frac{mv_x^2}{lA} = N \frac{mv_x^2}{V} \quad \text{da cui} \quad PV = Nmv_x^2$$

Le molecole si muovono casualmente e si ha: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

Ma la media dei quadrati delle velocità = $v_{rms}^2 = \overline{u^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$
 $\Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} v_{rms}^2$ e quindi $PV = \frac{1}{3} Nmv_{rms}^2$ (somma componenti)

confrontandola con la $PV = nRT$ con $N = N_A \Rightarrow n = 1$, si ha:

$$\frac{1}{3} N_A mv_{rms}^2 = RT \quad \text{e anche} \quad E_{cin} = \frac{1}{2} N_A mv_{rms}^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{3} N_A mv_{rms}^2 \right) = \frac{3}{2} RT$$

Gas ideale: teoria cinetica

L'energia cinetica per mole del gas (monatomico) sarà:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} N_A m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} RT$$

E per molecola del gas sarà: $\frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$

$E_{cin(\text{media})\text{tot}} = E_{\text{tot}}$ per gas ideale (monoatomico) $\propto T$, ($E_{\text{pot}} = 0$) indipendente dalla massa molecolare .

In generale: T è una misura della E_{cin} media molecolare

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, k_B = R/N_A = 8.314/(6.022 \cdot 10^{23}) \text{ J K}^{-1} = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

A 298 K, $E_{cin} = E_{\text{tot}}$ termica per un gas monoatomico è:

$$\frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} 8.315 \cdot 298 \text{ J mol}^{-1} = 3.72 \text{ kJ mol}^{-1} = 0.89 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Poiché, se M = massa molare: $N_A m = M$ si ha $\overline{v^2} = v_{rms}^2 = \frac{3RT}{M}$

La velocità r.m.s. = v quadratica media $v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

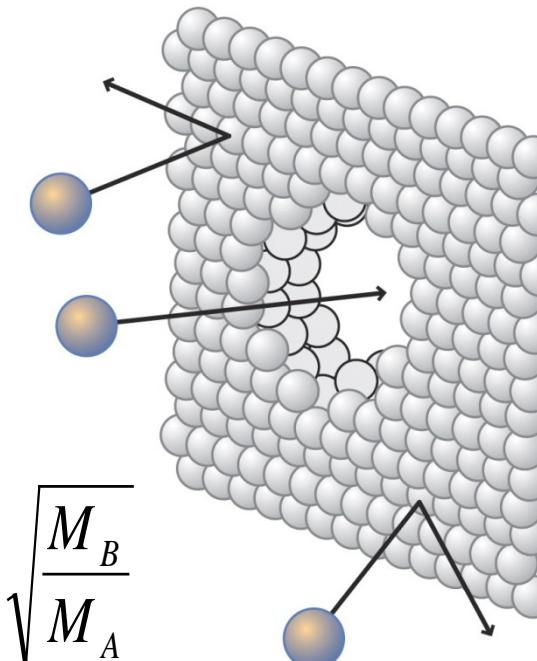
Legge di Graham: velocità di effusione

Diffusione: progressiva dispersione di una sostanza in un volume

Effusione = diffusione di un gas attraverso un foro: la velocità di effusione \propto alla velocità molecolare media

Per due gas, A e B si avrà :

$$\frac{v_{eff}(A)}{v_{eff}(B)} = \sqrt{\frac{3RT}{M_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$



Applicazione: separazione di gas. Esempio arricchimento isotopico di ^{235}U (0.7%) rispetto a ^{238}U (99.3%), utilizzando UF_6 , che sublima oltre i $56.4^{\circ}C$.

Per uno stesso gas a T differenti si avrà:

$$\frac{v_{eff}(A, T_1)}{v_{eff}(A, T_2)} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Gas ideale ha una caratteristica distribuzione delle velocità molecolari u : la distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$N = \text{Nr molecole}$$

$$\Delta N = N \cdot f(u) \Delta u$$

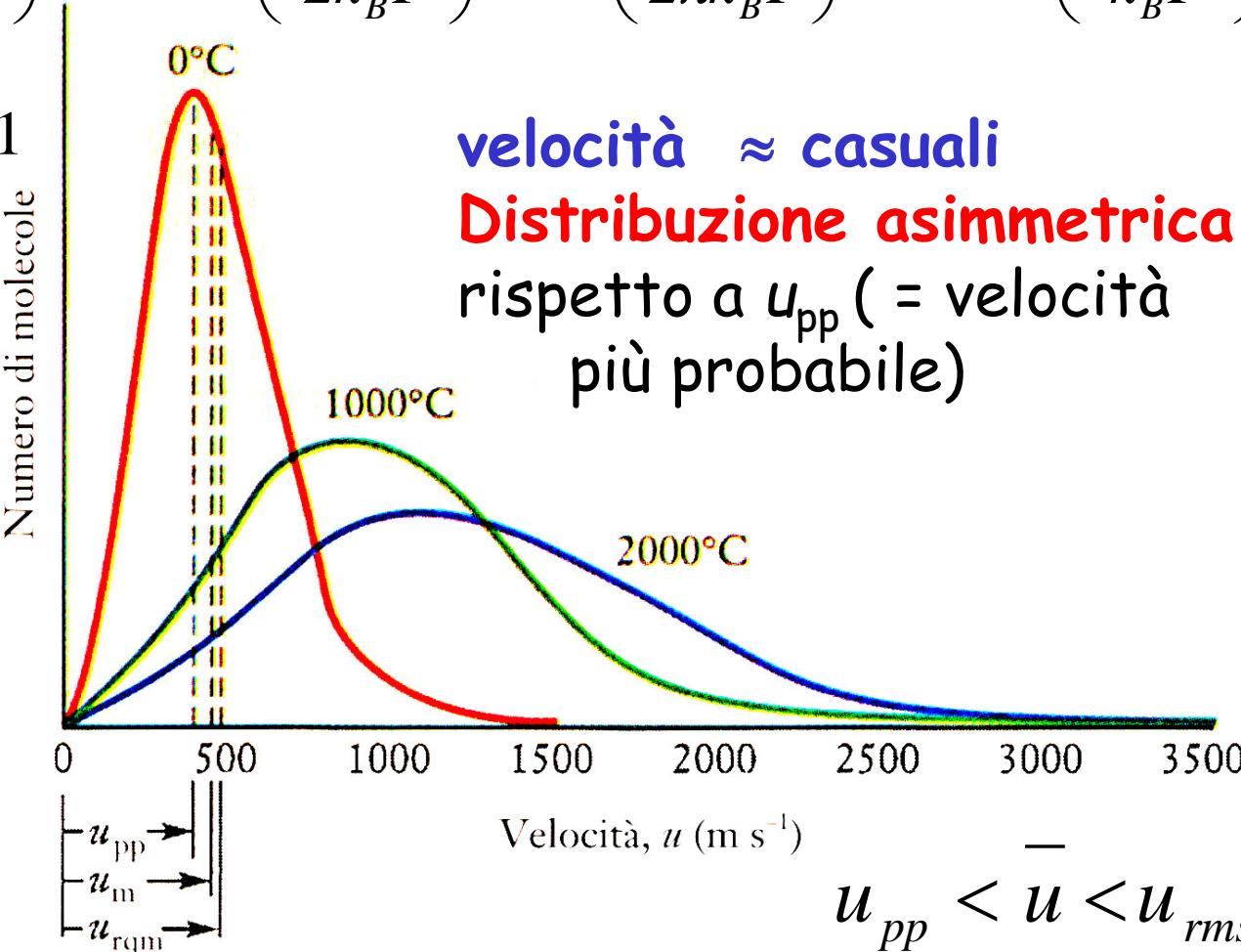
$$f(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 \cdot \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cin}}{k_B T} \right)$$

$$\text{con } \int_0^{\infty} f(u) du = 1$$

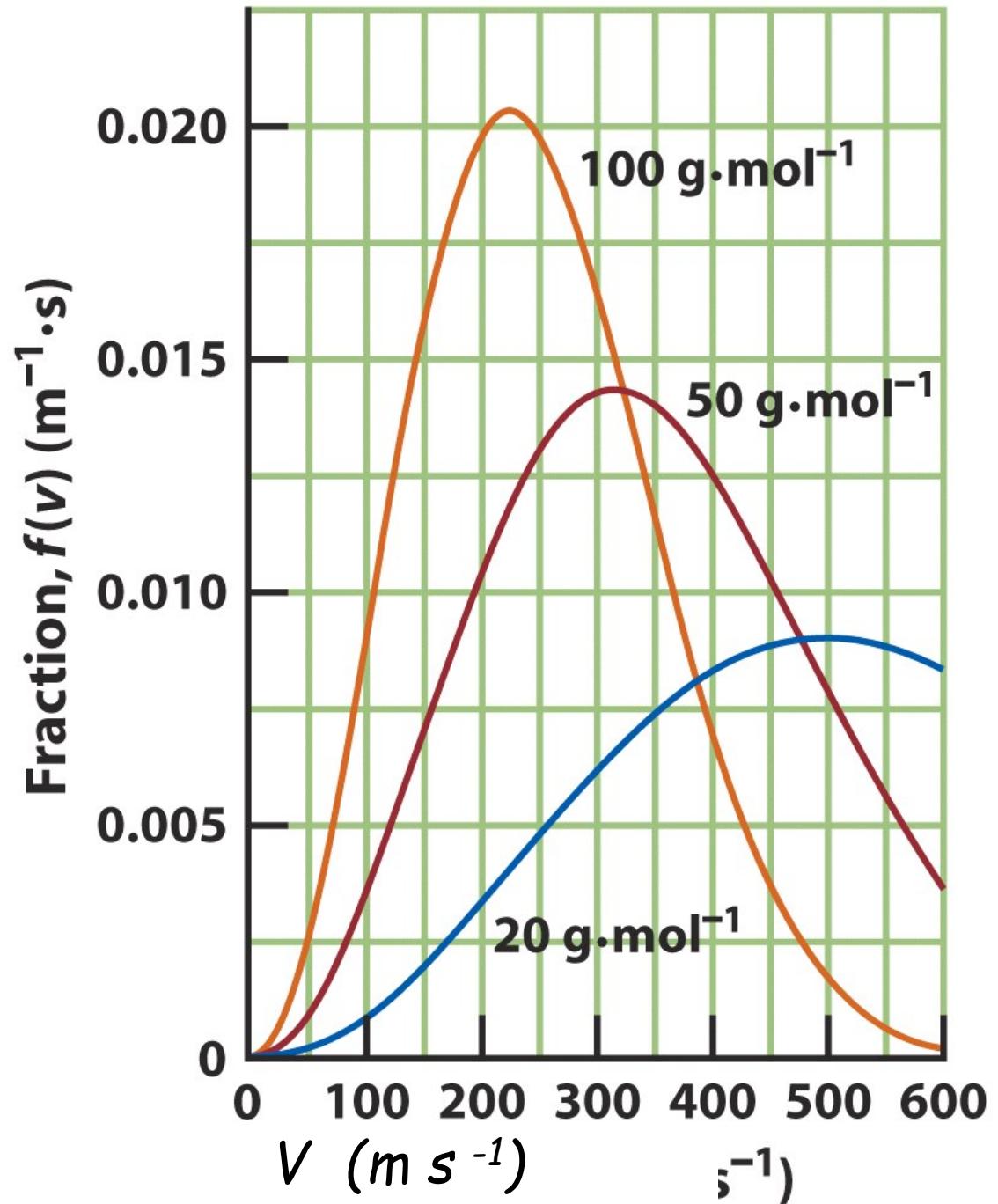
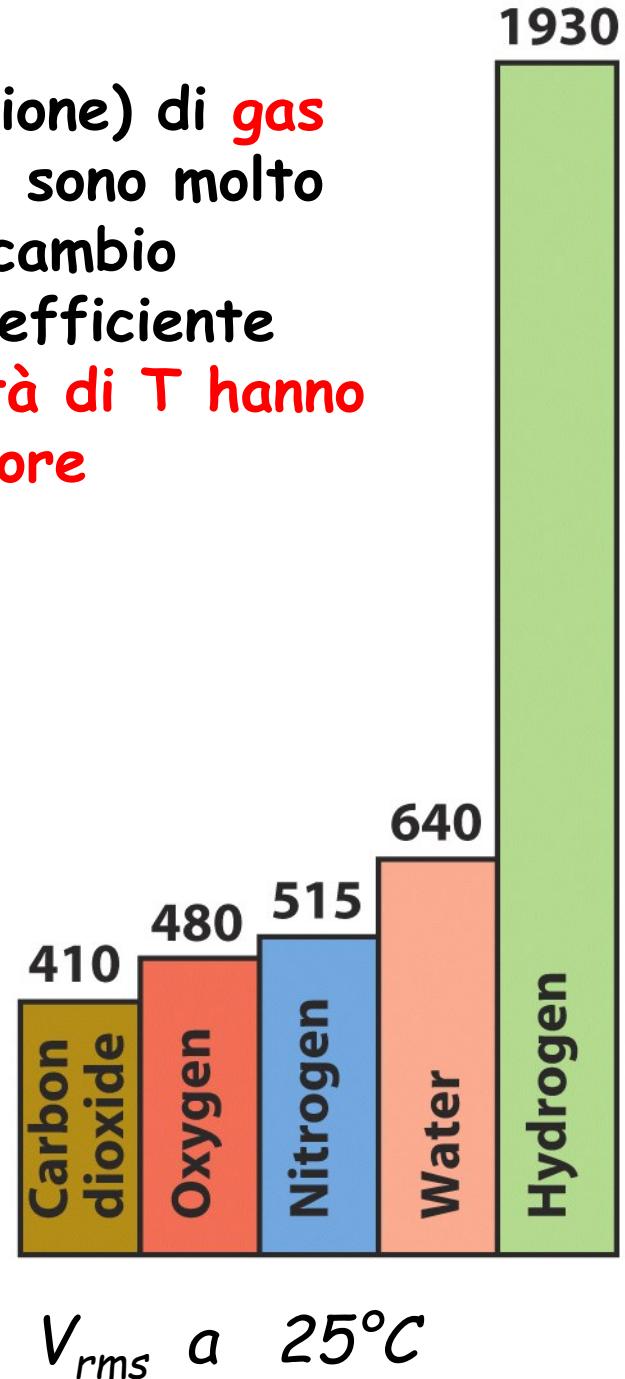
$$u_{pp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

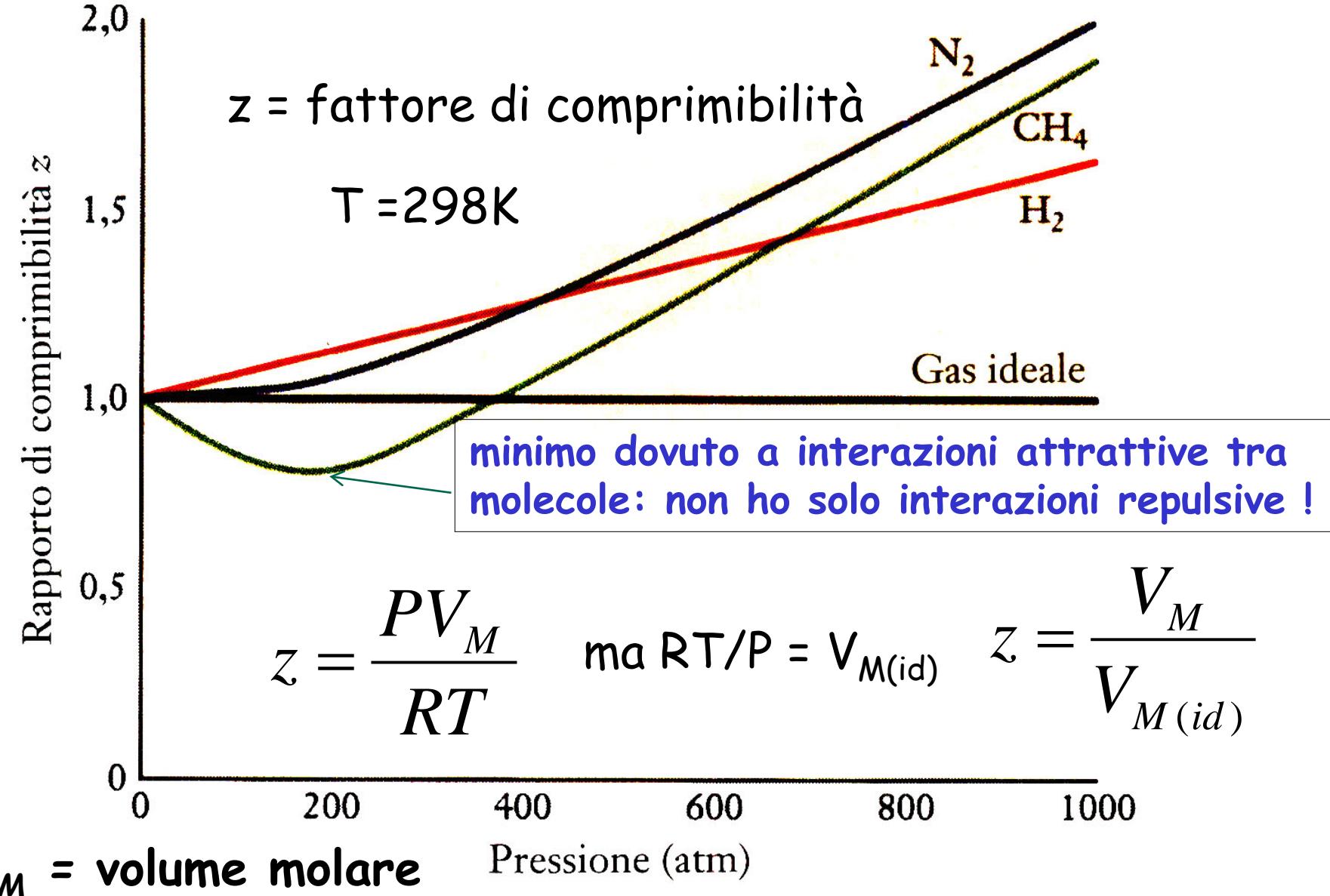


Perdite (effusione) di **gas con MM bassa** sono molto più forti; lo scambio termico è più efficiente perché **a parità di T hanno velocità maggiore**



Gas reali:

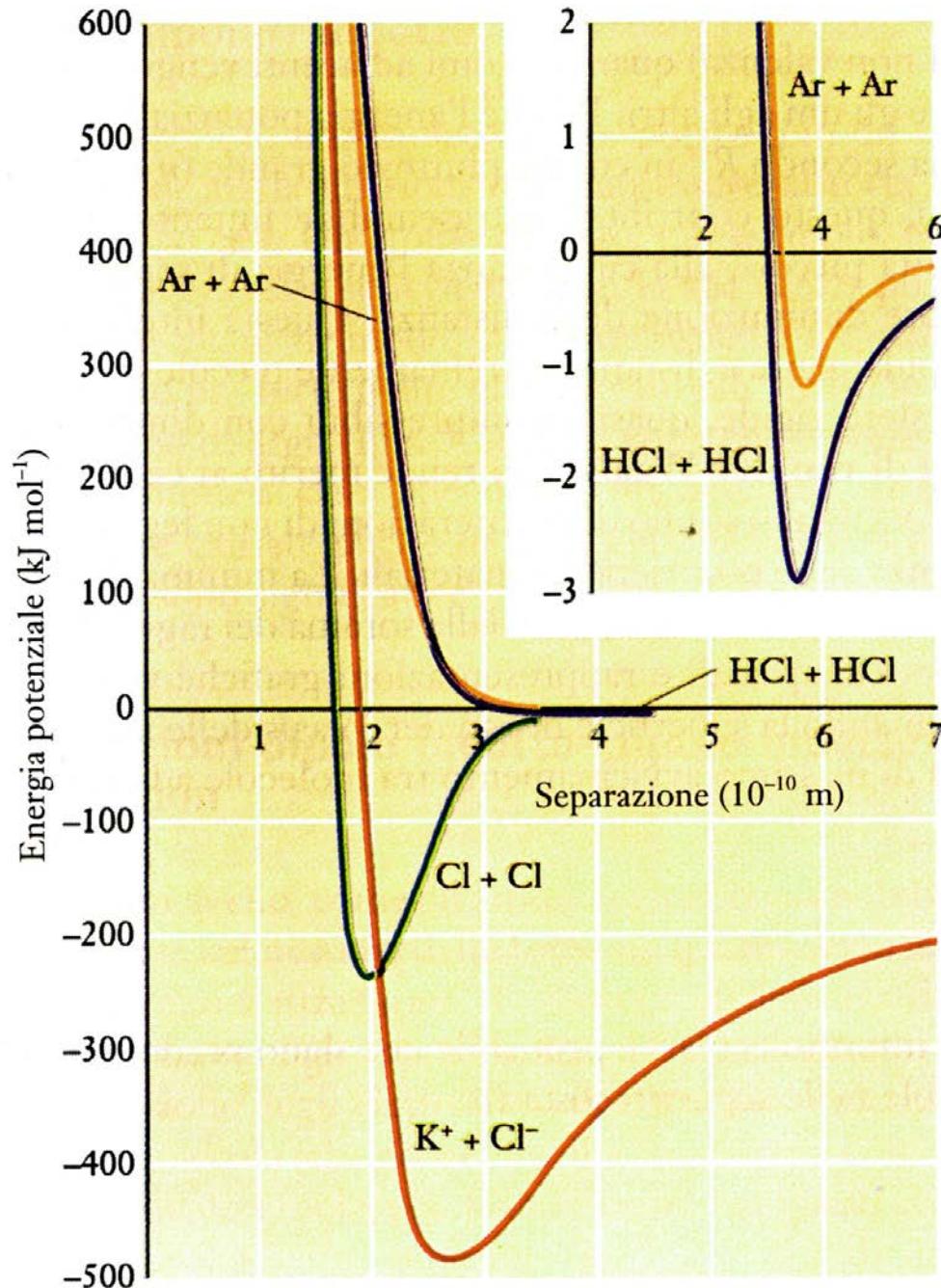
$PV = nRT$ va ~ bene a basse P

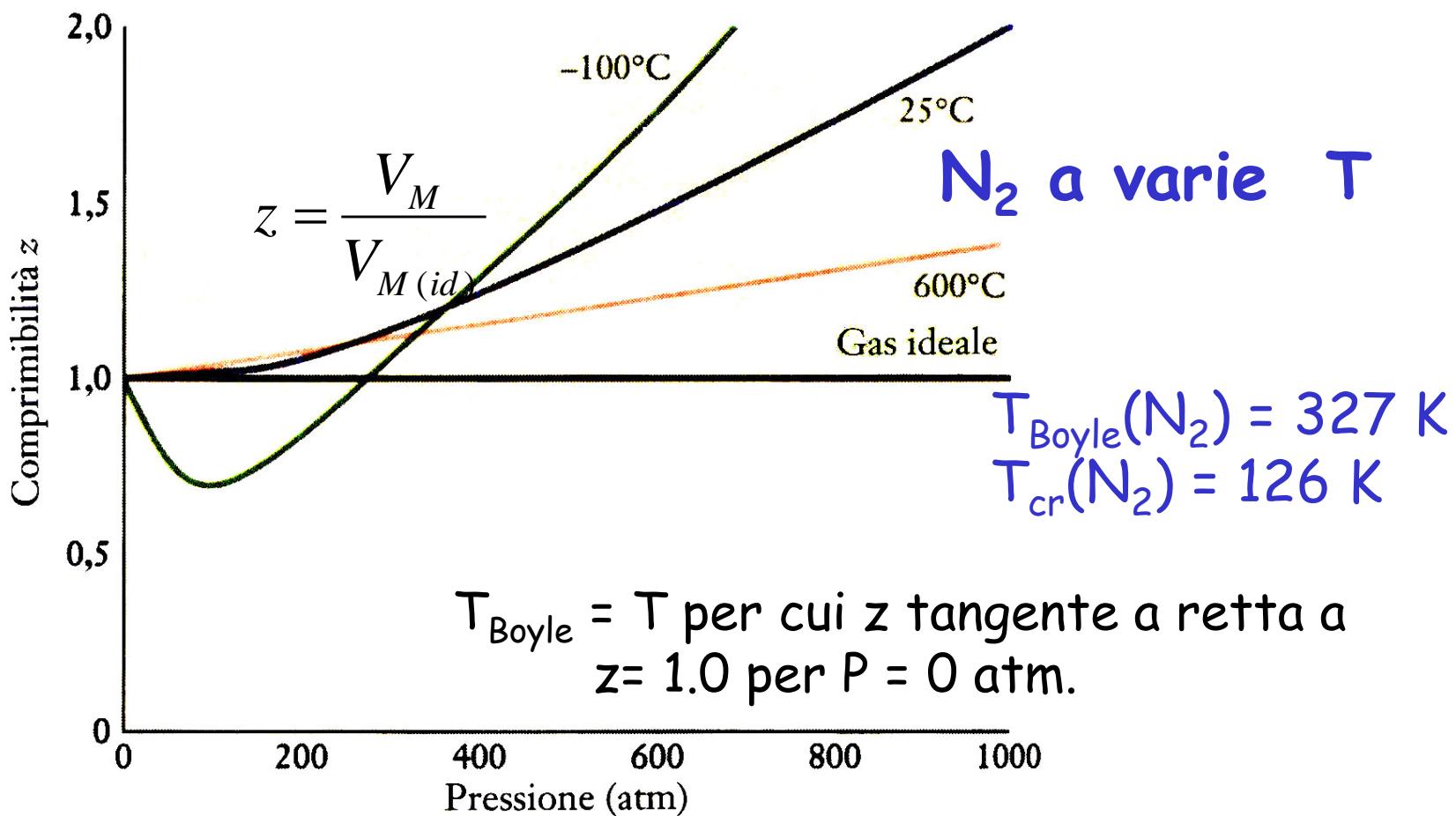


Interazioni intermolecolari

Sono meno stabili per un fattore 10^2 rispetto ai legami covalenti: per piccole molecole hanno valori $\sim RT$ ($\sim E_{\text{cin}}$ molecolare) : si rompono molto facilmente!

gas reali differiscono da gas ideale principalmente perché le interazioni intermolecolari, a T bassa, causano la condensazione



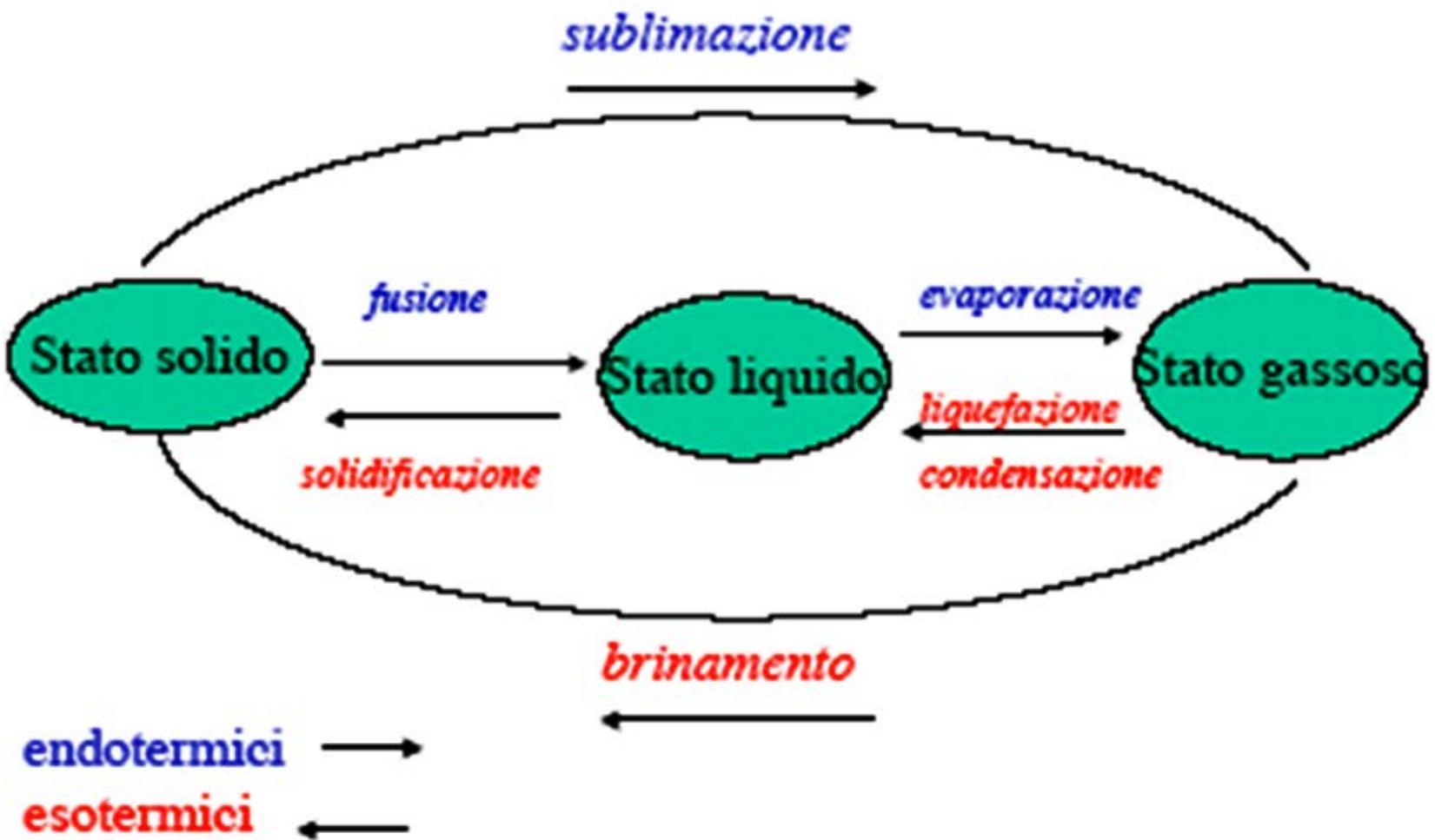


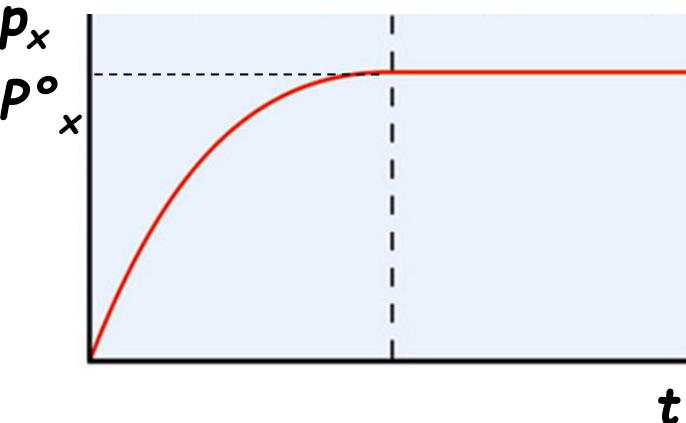
T alte: E_{cin} alta, zona attrattiva scompare $\Rightarrow z \geq 1$ sempre (molecole hanno V proprio \Rightarrow urti tra molecole)

T basse: zona attrattiva ampliata anche a P alte $\Rightarrow z < 1$. A P ancora più alte prevalgono sempre forze repulsive

Espandendo gas a T ove forze attrattive importanti ($Z < 1$), questo si raffredda (effetto Joule-Thomson)

PASSAGGI DI STATO

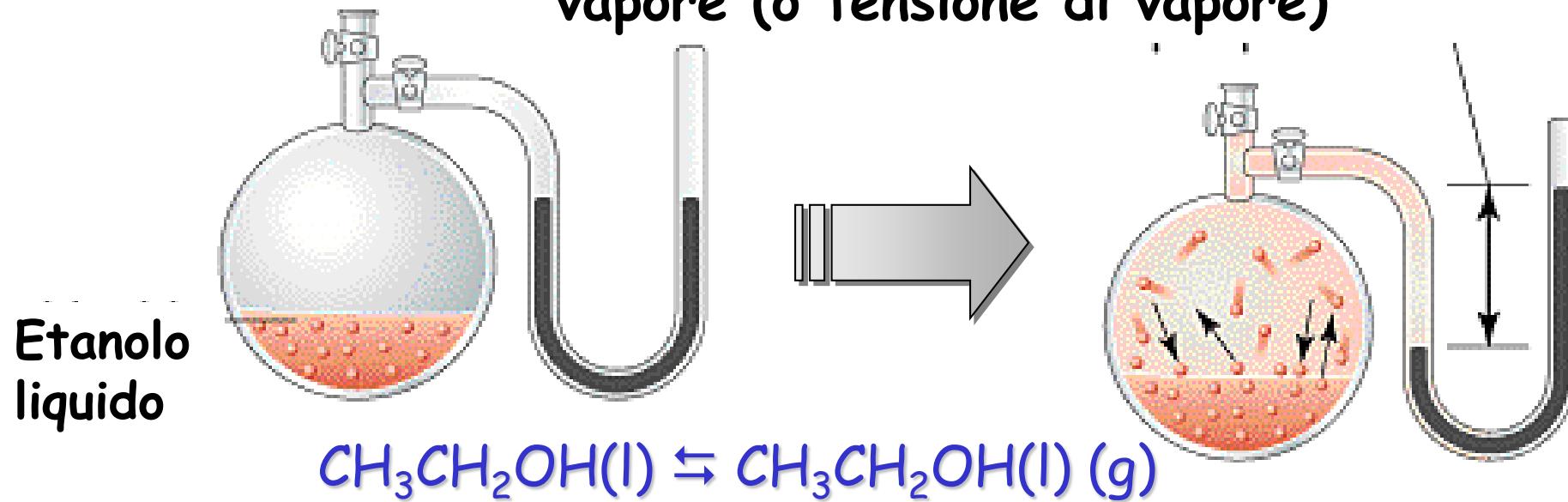




Pressione di Vapore

pressione del gas X in equilibrio con il liquido X ad una temperatura T, indicata con p_x°

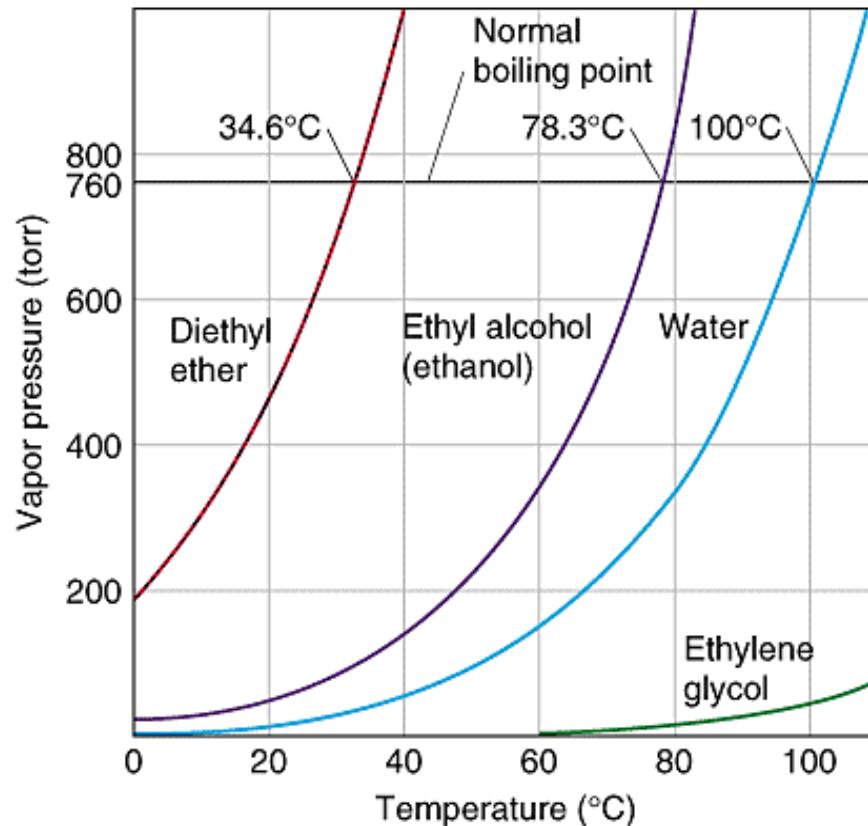
$P(\text{gas}) = p^\circ_{\text{etanolo}} = \text{pressione di vapore (o tensione di vapore)}$



Caratteristica della particolare sostanza, dipende da forze intermolecolari nel liquido, ma anche nel gas a P alte ma non troppo, e a T basse (cioè nella zona in cui il fattore di compressibilità z ha un minimo).

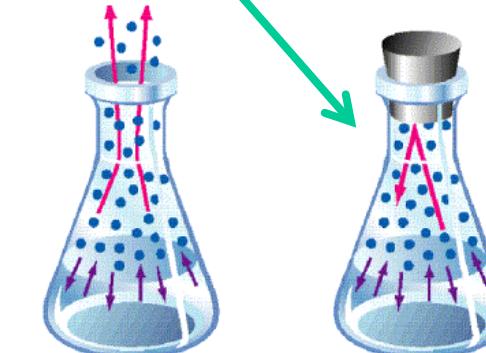
Se interazioni intermolecolari sono modeste p_x° è grande.

evaporazione ed ebollizione



- liquido A bolle quando p_A di vapore = $p_A^{\circ}(T) = P_{\text{est}}$
- $p_A^{\circ}(T)$ = pressione di un vapore A in equilibrio con suo liquido. Cresce con T.
- all'ebollizione → bolle di gas A anche all'interno del liquido
- T_{eb} aumenta all'aumentare della pressione esterna
- recipiente aperto → p_A non raggiunge p_A° , e continua l'evaporazione

Evaporazione: le molecole sfuggono dalla fase liquida. La T di ebollizione di A dipende dalle interazioni intermolecolari nel liquido.



pressione di vapore e volatilità

- La volatilità di una sostanza è tanto più grande quanto minori sono le interazioni intermolecolari.
- Sostanze più volatili hanno T_{eb} minore a parità di P e p° minore a parità di T

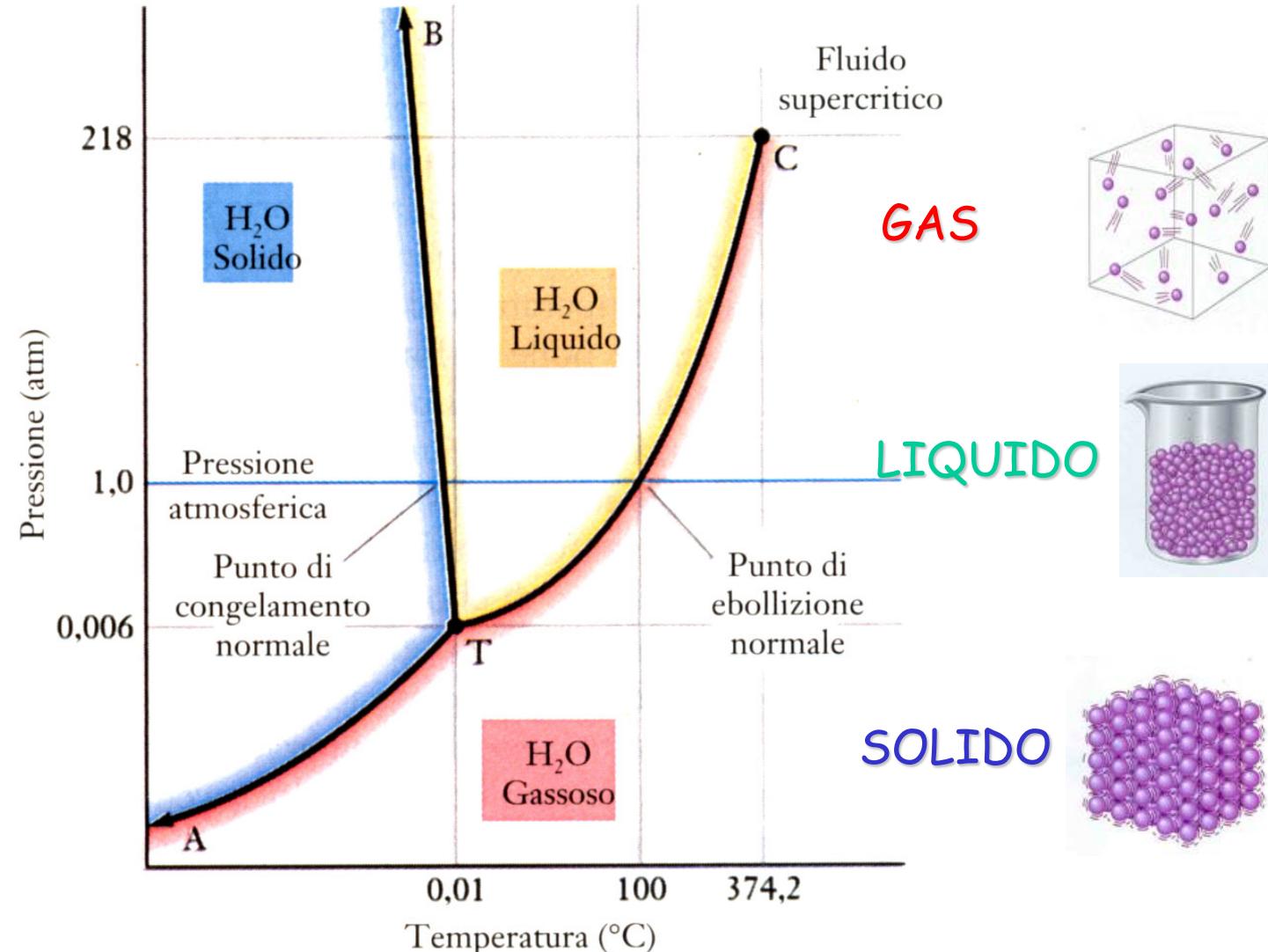
	0°C	20°C	30°C	
■ Dietiletere	185	442	647	$(CH_3-CH_2-)_2O$
■ Etanolo	12	44	74	CH_3-CH_2-OH
■ Acqua	5	18	32	H_2O

tensioni di vapore p° (torr = mmHg; 1 atm = 760 torr)

diagrammi di stato

Un diagramma di stato mostra i campi di esistenza (in genere in funzione di P e T), delle fasi di una sostanza : e.g. H_2O

Temperature (°C)	Pressure (mmHg)
0	4.6
5	6.5
10	9.2
15	12.8
20	17.5
21	18.7
22	19.8
23	21.1
24	22.4
25	23.8
26	25.2
27	26.7
28	28.3
29	30.0
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149.4
70	233.7
80	355.1
90	525.8
100	760.0



Gas reali: equazione di van der Waals

Semplice correzione del modello del gas ideale:

- Le molecole di gas hanno un volume proprio:

$$V_{id} = V_{oss} - nb$$

- La pressione che misuro è ridotta rispetto a quella ideale da interazioni intermolecolari attrattive \propto (conc.)²:

$$P_{oss} = P_{id} - a(n/V)^2$$

$$P_{id} \cdot V_{id} = \left(P_{oss} + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V_{oss} - nb) = nRT$$

Gas reali: equazione di van der Waals

$$\left(P_{oss} + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V_{oss} - nb) = nRT$$

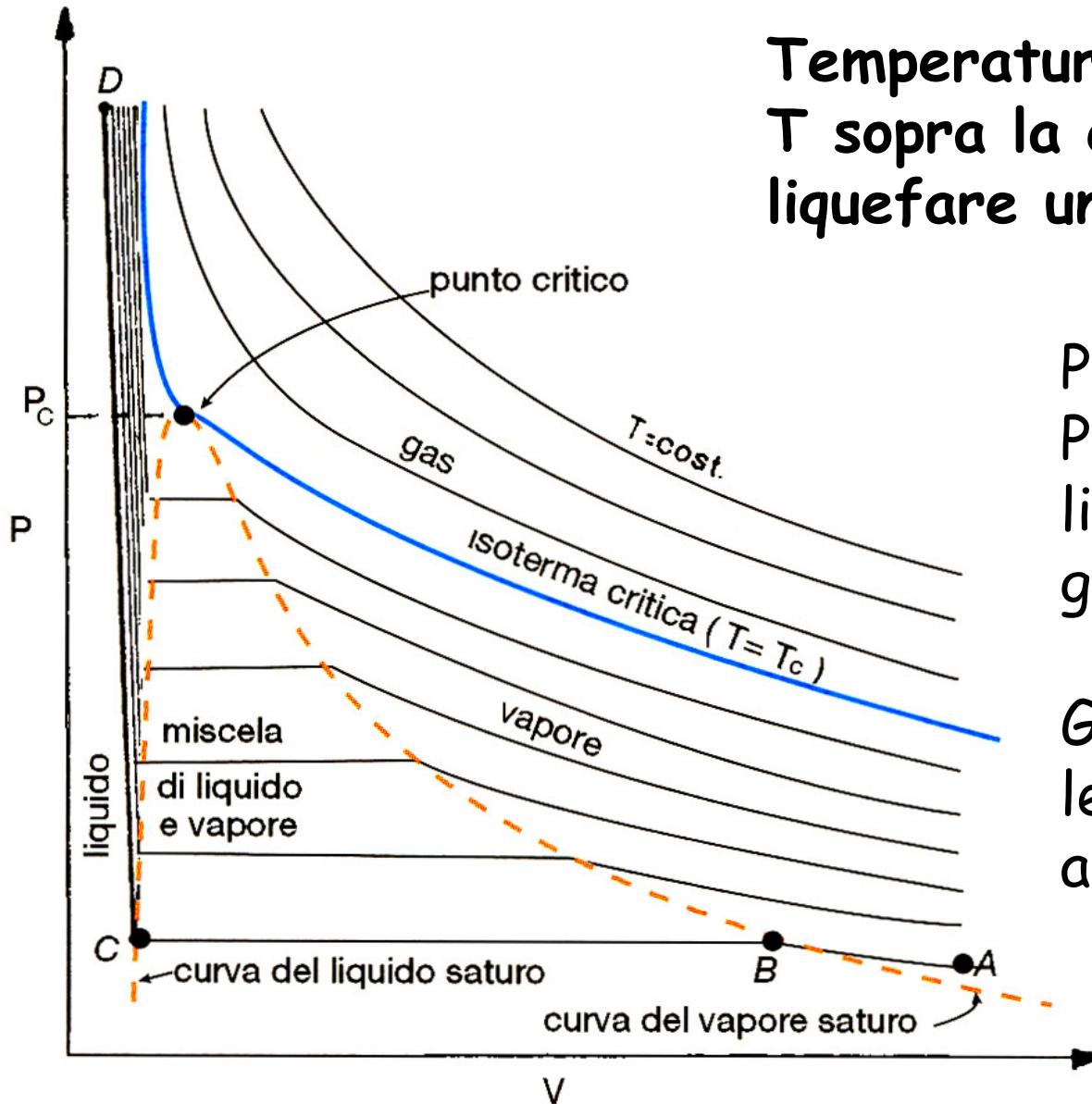
Costanti di van der Waals di alcuni gas

Nome	Formula	a (atm L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
Ammoniaca	NH ₃	4,170	0,03707
Argon	Ar	1,345	0,03219
Biossido di carbonio	CO ₂	3,592	0,04267
Idrogeno	H ₂	0,2444	0,02661
Acido cloridrico	HCl	3,667	0,04081
Metano	CH ₄	2,253	0,04278
Azoto	N ₂	1,390	0,03913
Biossido di azoto	NO ₂	5,284	0,04424
Ossigeno	O ₂	1,360	0,03183
Biossido di zolfo	SO ₂	6,714	0,05636
Acqua	H ₂ O	5,464	0,03049

a e b dipendono dal tipo di gas: b legato a V_{M(liq)}

V_{M(N₂ liq)}= 0,0347 L mol⁻¹ ≈ b (N₂). Più a è piccolo “più ideale” è il gas, più bassa T_c

Gas reali nel piano PV: liquefazione



Temperatura critica = T_c :
T sopra la quale non è possibile
liquefare un certo gas.

Pressione critica = P_c :
P alla quale si ha
liquefazione di un certo
gas alla sua T_c .

Gas reali seguono bene
legge Boyle a P basse e ~
a T elevate (sopra T_{Boyle})

Eq. di van der Waals

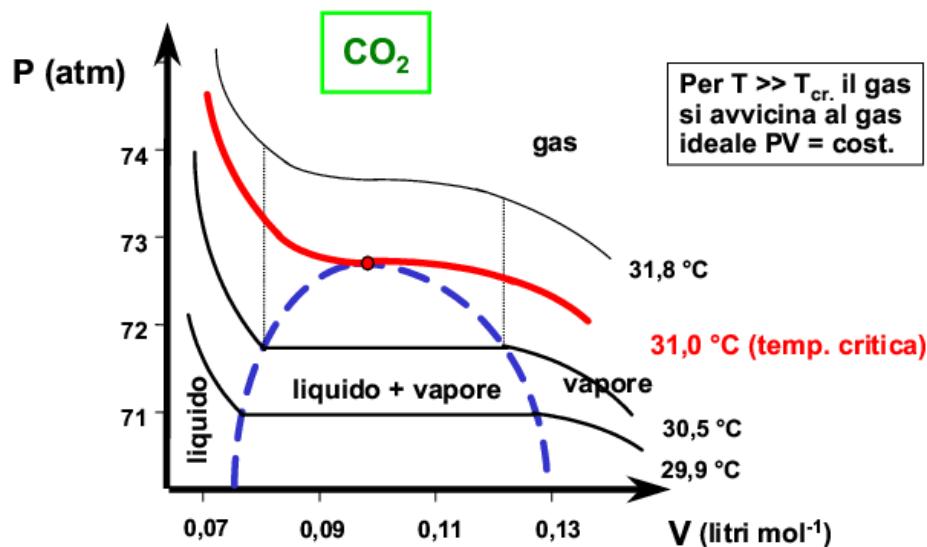
$$\left(P_{oss} + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V_{oss} - nb) = nRT$$

Per $T = T_c$ l'isoterma ha un flesso orizzontale

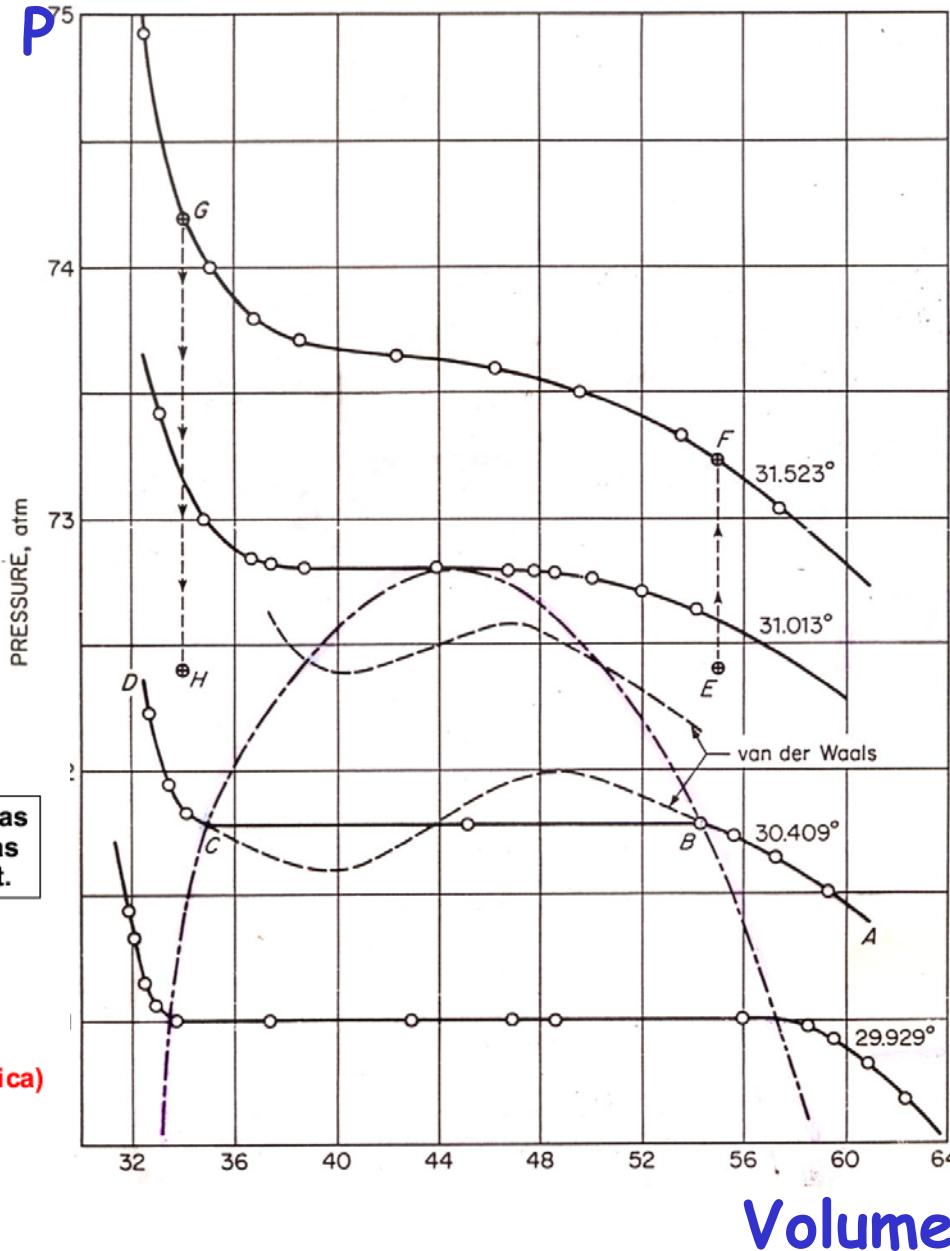
$$V_{Mc} = 3b \quad T_c = 8a / 27Rb$$

$$P_c = a / (3V_{Mc}^2) = a / (27b^2)$$

$$T_{Boyle} = a / Rb \sim 3 T_c \text{ flesso assente}$$



Isoterme CO₂ prossime a T_c



Punti di fusione ed ebollizione di varie sostanze (°C)

Sostanza	pt di fusione	pt di ebollizione
Small inorganic species		
H ₂	-259	-253
N ₂	-210	-196
O ₂	-218	-183
H ₂ O	0	100
H ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	—	-78s
SO ₂	-76	-10
Organic compounds		
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₆ H ₆	6	80
CH ₃ OH	-94	65
glucose	142	d
sucrose	184d	—

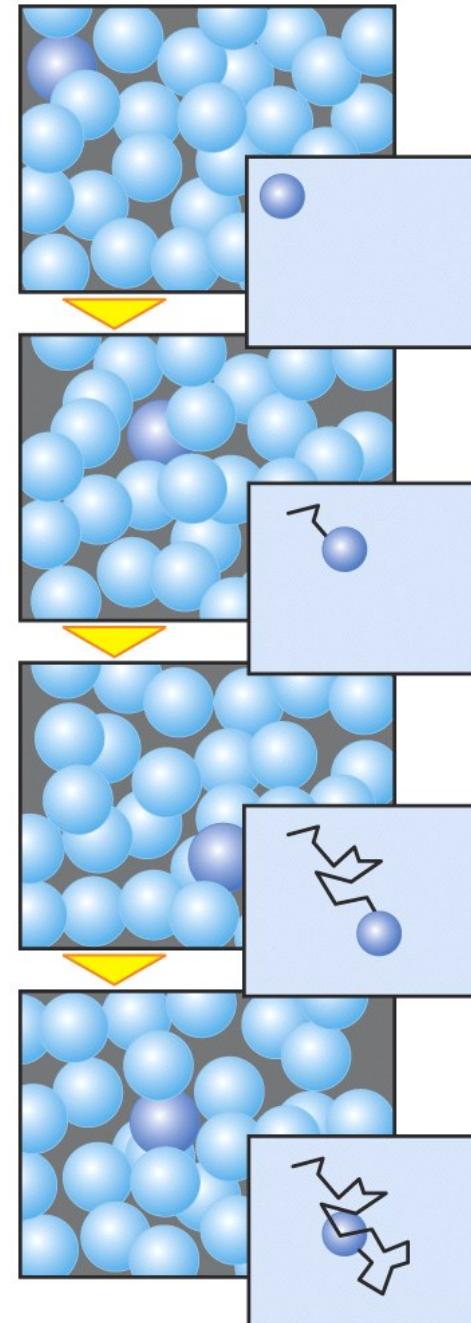
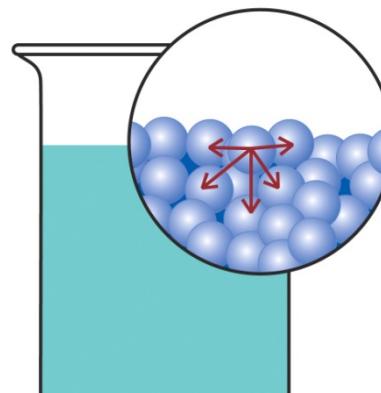
Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.

* Under pressure.

Gli stati condensati

Liquidi e solidi hanno densità in condizioni ambiente $\sim 10^3 >$ dei gas: particelle costituenti sono a contatto e l'occupazione dello spazio è efficiente.

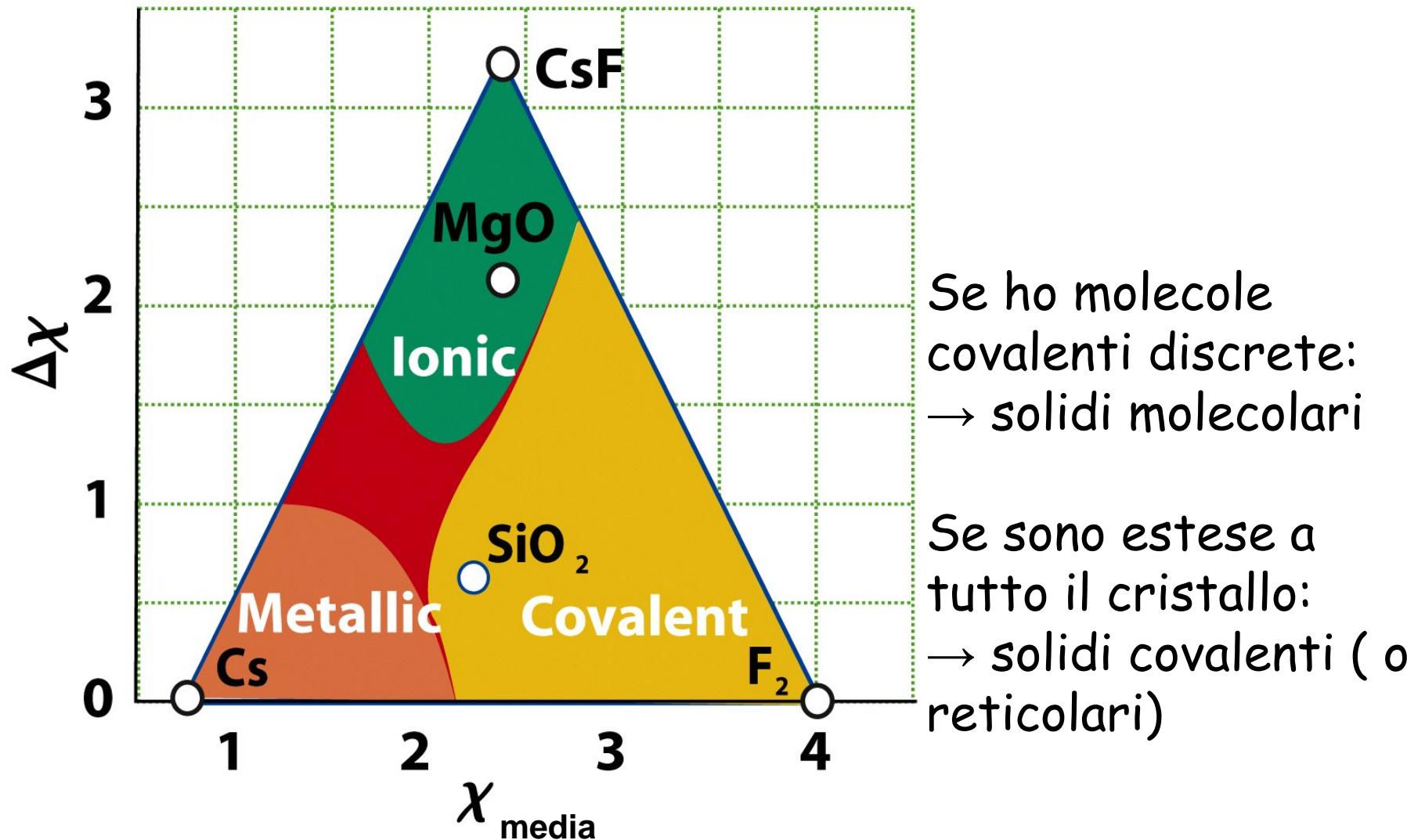
Liquidi: per gli atomi (molecole, ioni ...) sono facili i moti traslazionali (con traiettorie non rettilinee), su distanze anche molto grandi rispetto alle loro dimensioni. Per questo i liquidi sono fluidi e sono caratterizzati da ordine limitato e a corto raggio.



Tipi di solidi

Classe	Esempi	Proprietà
METALLICI	elementi s e d	malleabili, duttili, luccicanti, conduttori termici ed elettrici
IONICI	NaCl , K_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	duri, rigidi, fragili, solubili in H_2O , alta T_{fus} e T_{eb} , conduttori nel fuso
COVALENTI	B , C , Si , P , SiO_2	duri, rigidi, fragili, insolubili in H_2O , altissime T_{fus}
MOLECOLARI	H_2O , P_4 , S_8 , CH_4 ,	basse T_{fus} e T_{eb} , fragili, isolanti

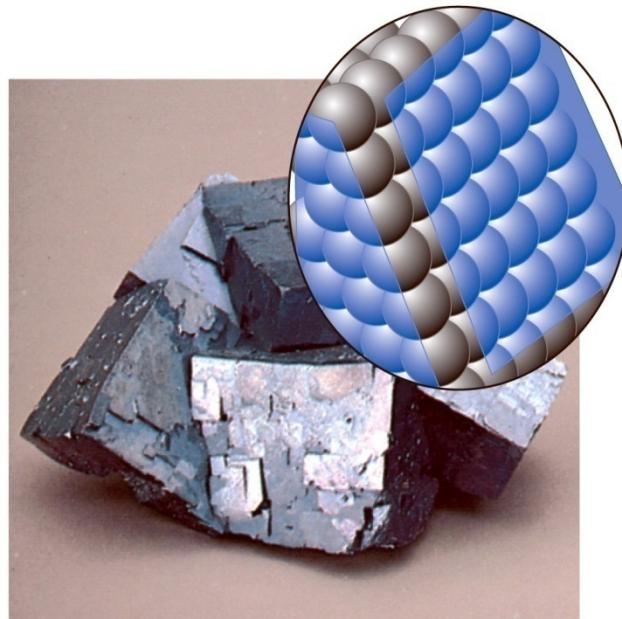
Elettronegatività, legame chimico e tipi di solidi



Triangolo di Ketelaar per composti binari A_nB_m

Nei solidi gli atomi hanno moti vibrazionali; quelli traslazionali sono limitati dalle interazioni attrattive.

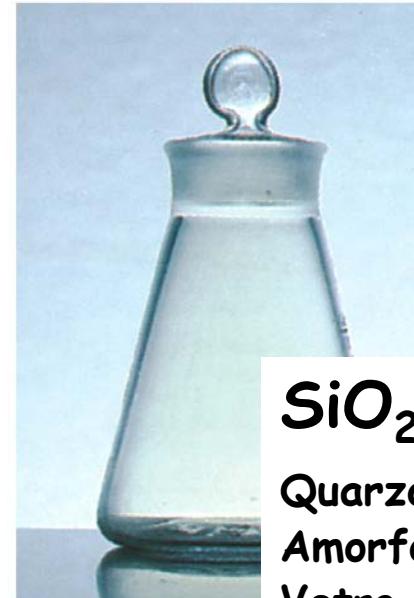
1. situazione in genere più stabile: **stato cristallino** \Rightarrow **ordine tridimensionale a lungo raggio**
2. altra possibilità: **stato vetroso (o amorfico solido)** \Rightarrow **ordine \approx quello dei liquidi, ma moti traslazionali \approx bloccati**. Si ha raffreddando rapidamente liquidi (sotto la temperatura di transizione vetrosa). Esempi: vetri, polimeri vetrosi



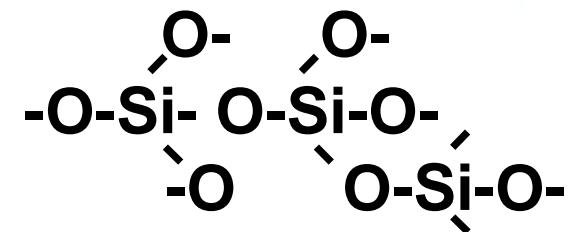
Cristallo metallico



SiO_2
Cristalli di
quarzo



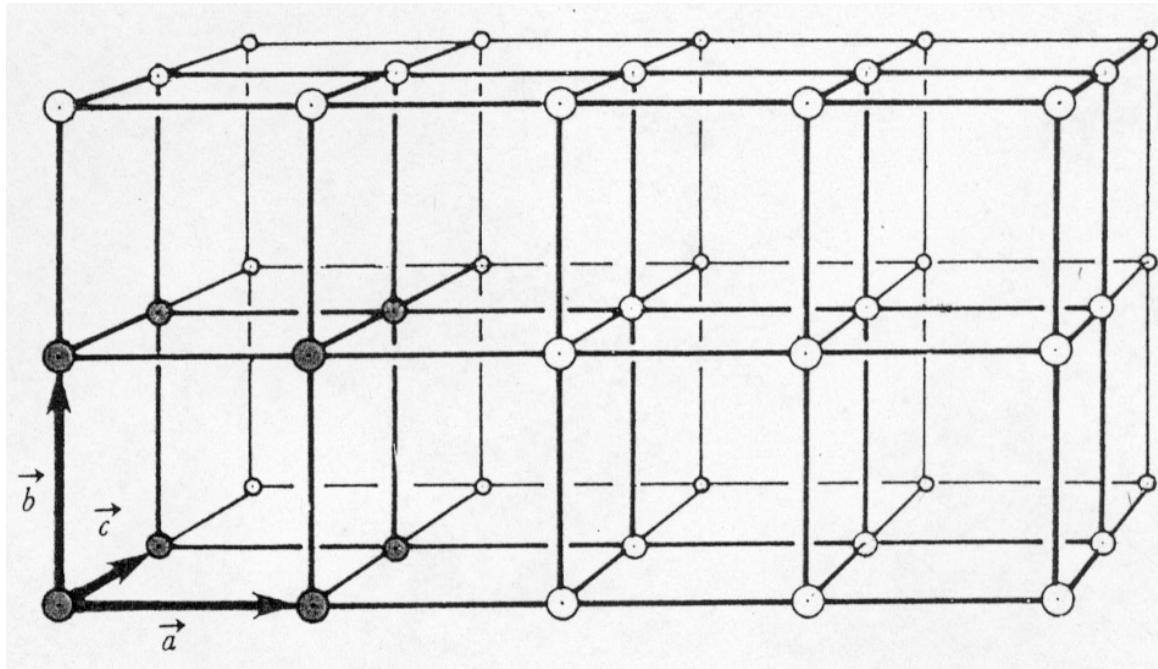
SiO_2
Quarzo
Amorfo:
Vetro



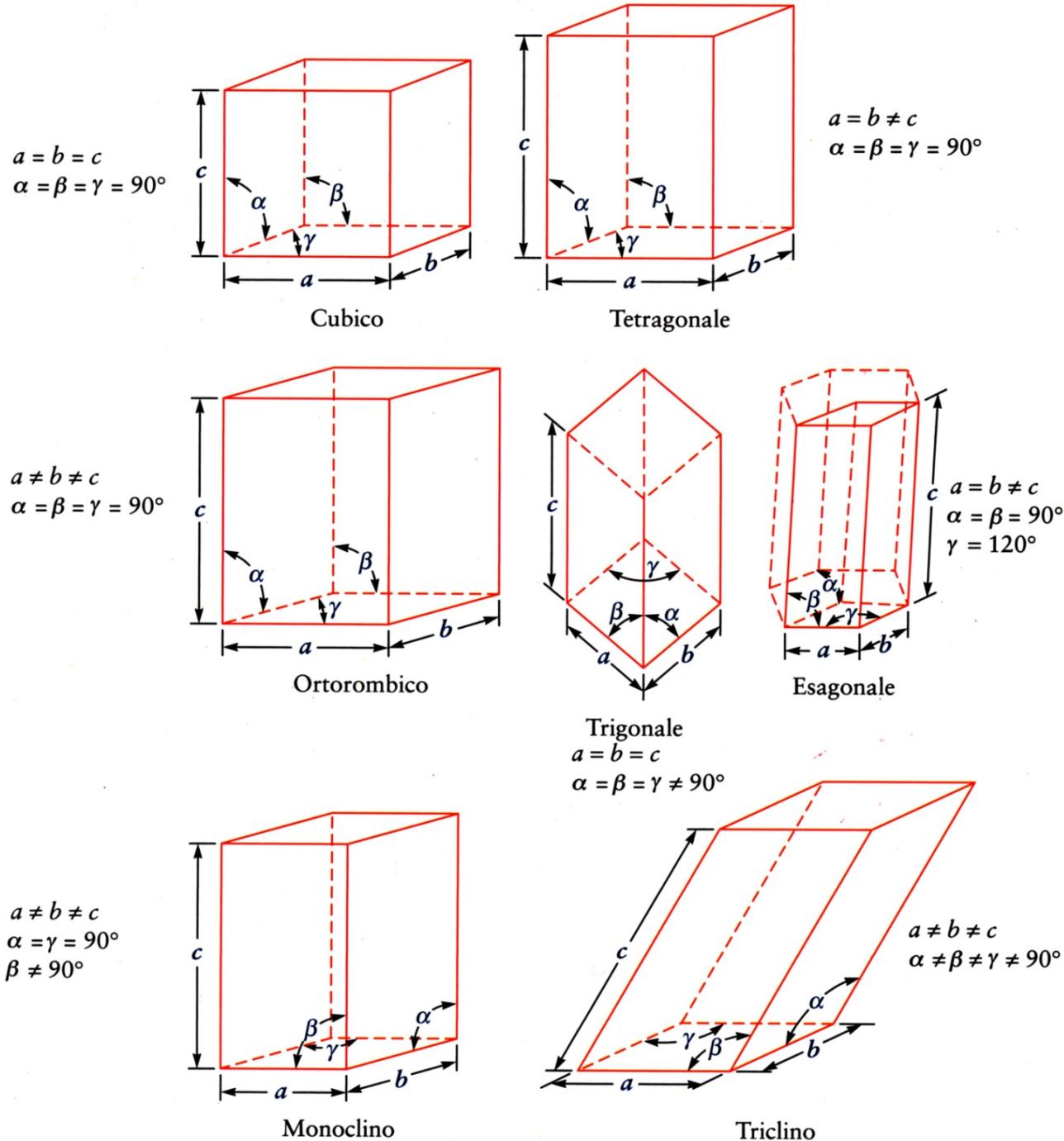
CRISTALLI

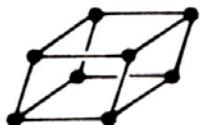
Sono solidi regolari in 3 D: si ripetono per traslazione in 3 direzioni non coplanari dello spazio.

- i punti terminali dei vettori di traslazione: $t_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ individuano un reticolo con n_i interi. \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} sono vettori non coplanari che definiscono la cella elementare
- Ciascun nodo reticolare ha lo stesso intorno.

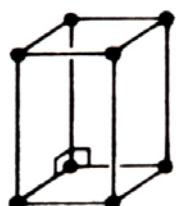


7 sistemi cristallini

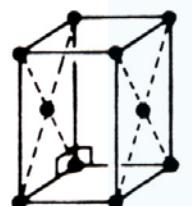




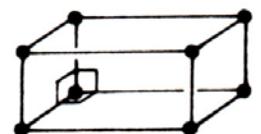
Triclinic - P



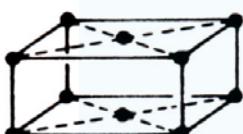
Monoclinic - P



Monoclinic - B



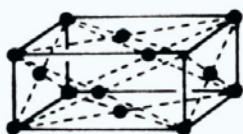
Orthorhombic - P



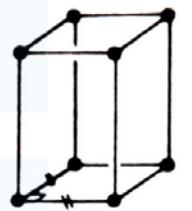
Orthorhombic - C



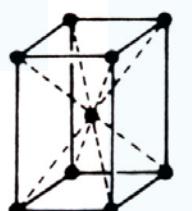
Orthorhombic - I



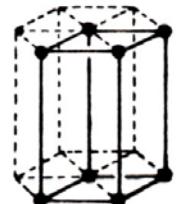
Orthorhombic - F



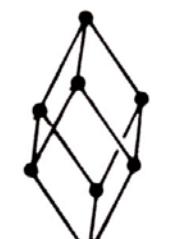
Tetragonal - P



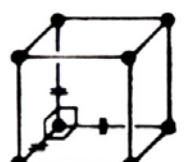
Tetragonal - I



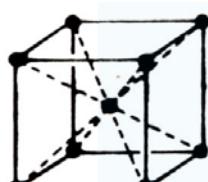
Hexagonal - P



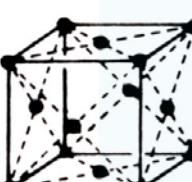
Trigonal - R



Cubic - P



Cubic - I



Cubic - F

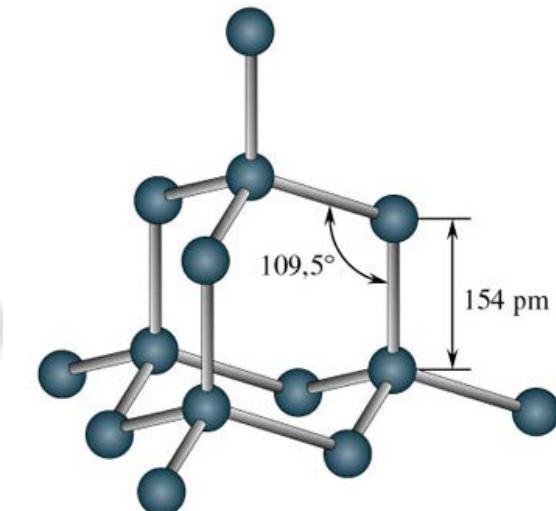
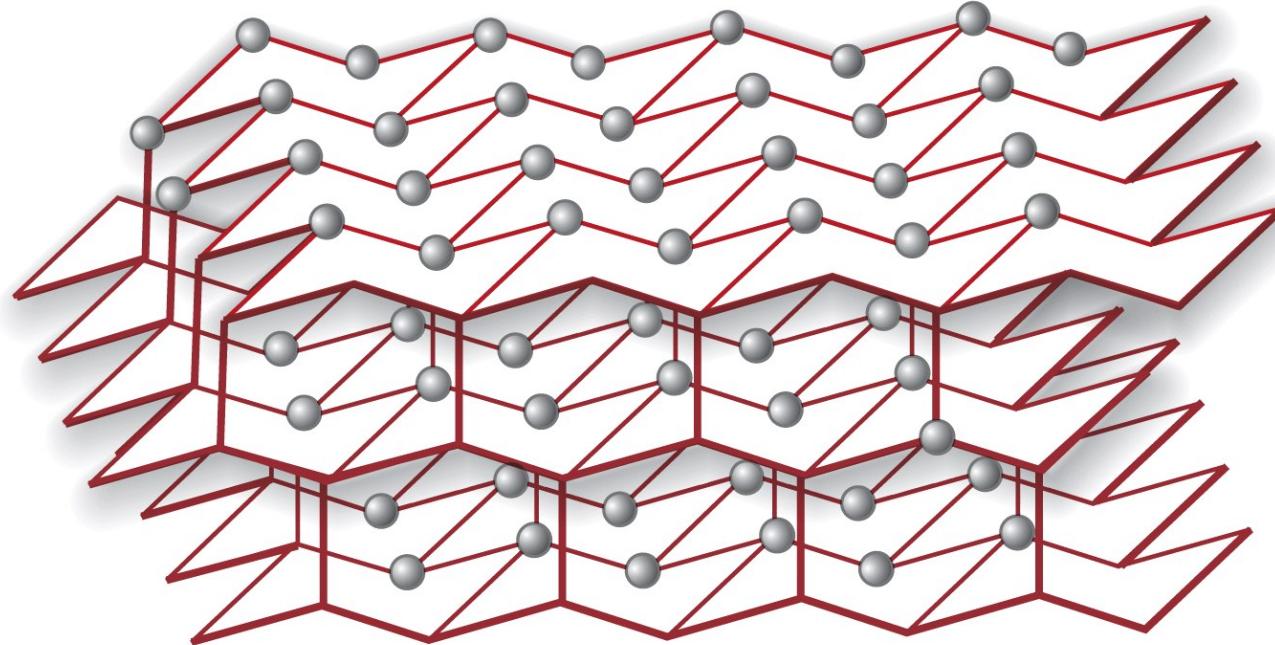
Reticoli di Bravais

Esistono 14 tipi di reticolati:

i 7 **primitivi** sono indicati con P e contengono 1 nodo reticolare per cella e corrispondono ai 7 sistemi cristallini.

Gli altri 7, non primitivi, hanno più di 1 nodo reticolare per cella. Vengono invocati solo se consentono una simmetria più elevata rispetto al reticolo primitivo.

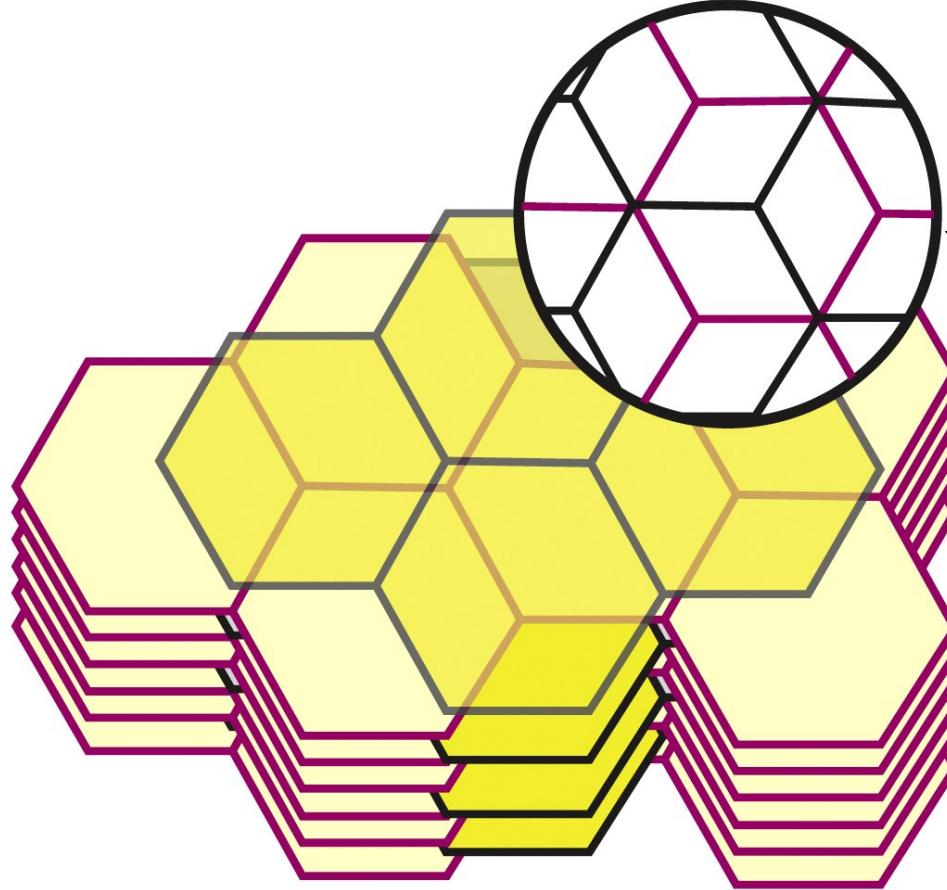
Solidi covalenti cristallini: diamante



Cristalli a reticolo
di Bravais cubico
a facce centrate
(fcc o ccp)

carboni ibridizzati sp^3 ,
cristallo unica grande “molecola”
altissima conducibilità termica - elettricamente isolante

Solidi covalenti ~cristallini: grafite



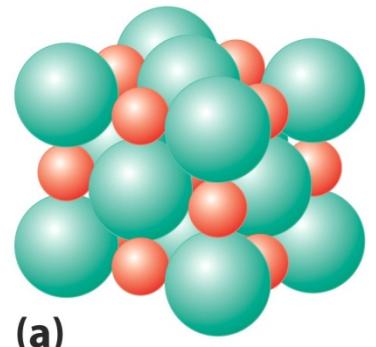
relazione tra C in
piani adiacenti

Cristalli a reticolo
di Bravais esagonale

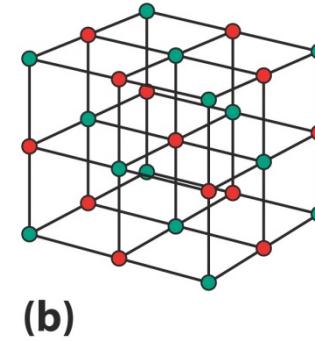
carboni ibridizzati sp^2 , come benzene ma C al posto di H.

Piano: singola grande molecola. Orbitali π delocalizzati estesi ai piani. Interazioni tra piani: deboli forze dispersive.
Conducibilità elettrica nei piani.

Esempi di cristalli:



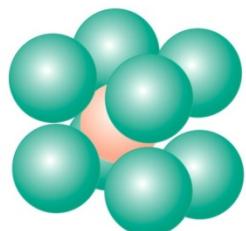
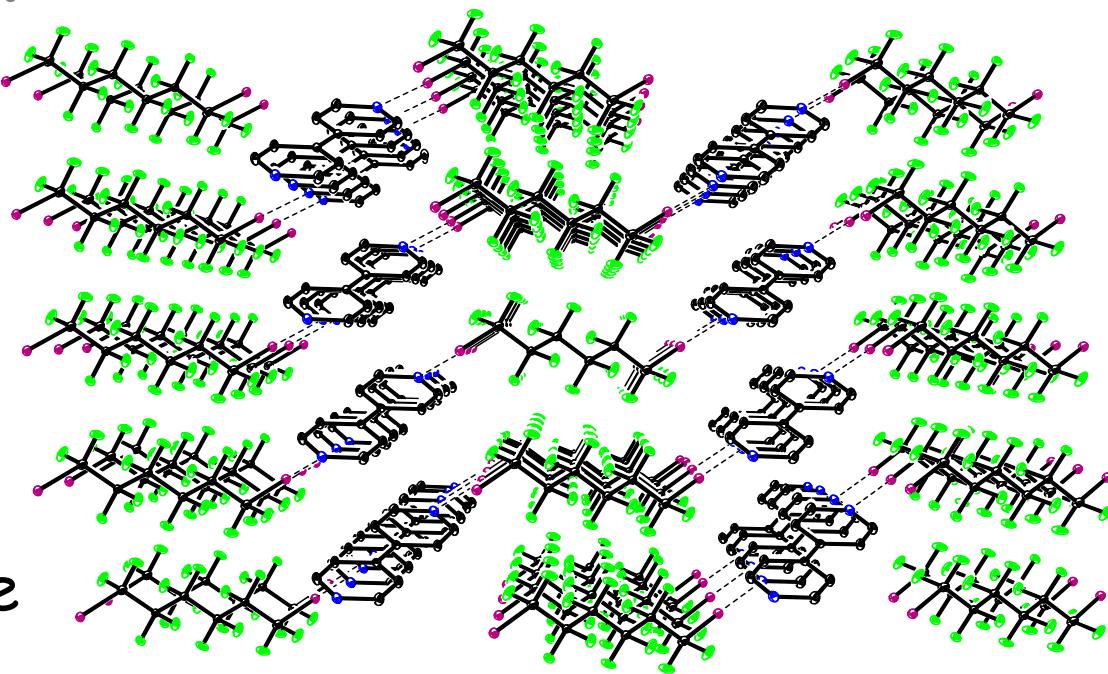
(a)



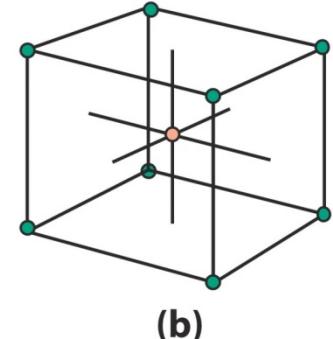
(b)

NaCl

Cristalli ionici: ioni tenuti insieme da legami ionici (~ Coulomb)

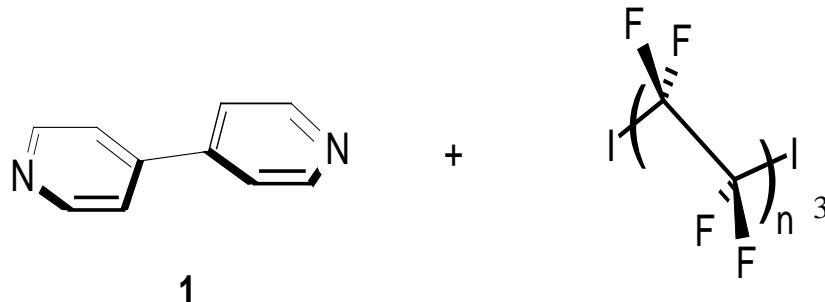


(a)



(b)

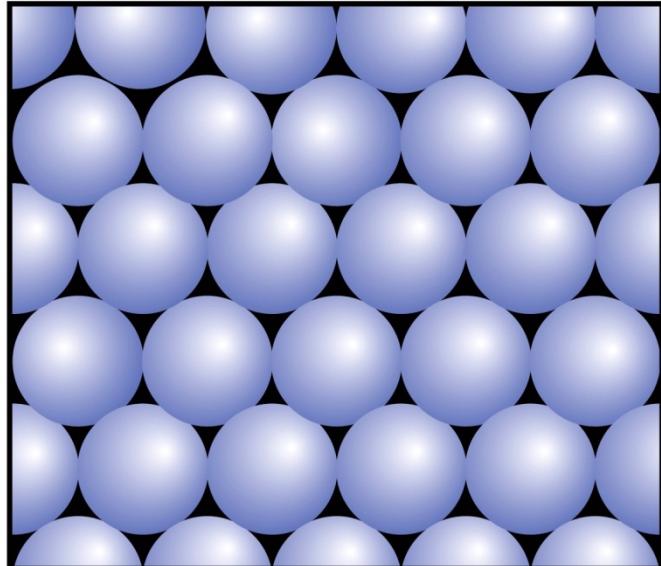
CsCl



Cristallo molecolare: molecole impacchettate (riempimento «ottimale» spazio), tenute assieme da interazioni di London, legami idrogeno etc.

Cristalli di metalli spesso rappresentabili con impacchettamenti compatti di sfere uguali tra loro.

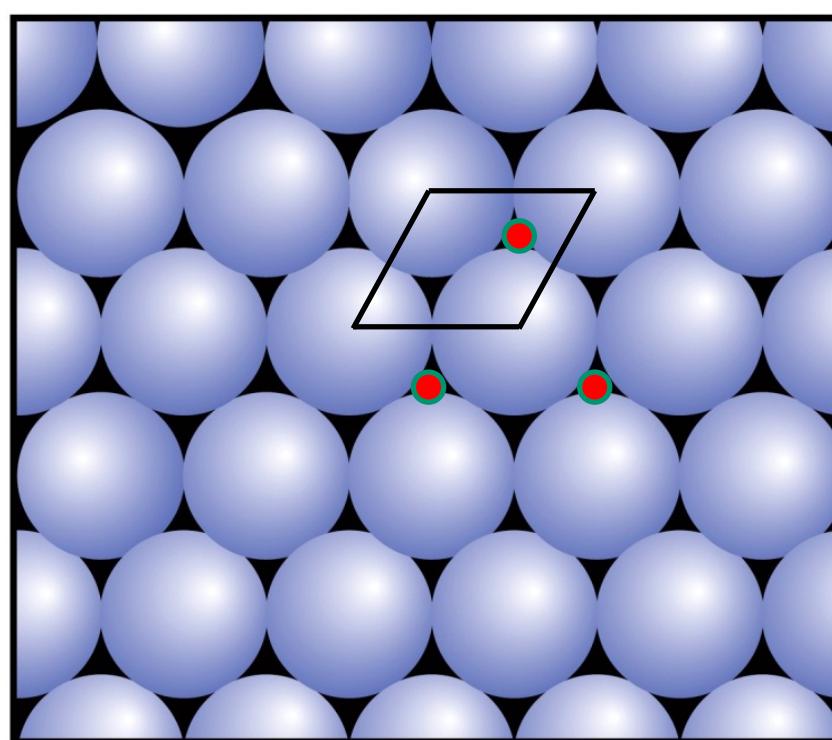
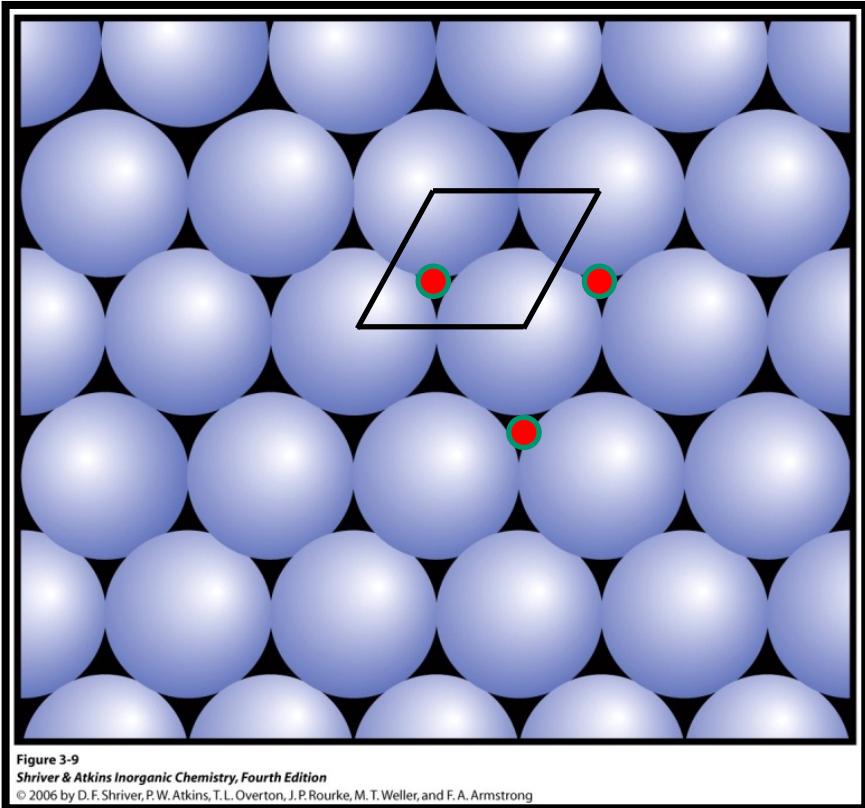
Gli atomi hanno molto spesso simmetria ~ sferica. In particolare per atomi tutti dello stesso tipo in stato condensato \Rightarrow modello abbastanza buono



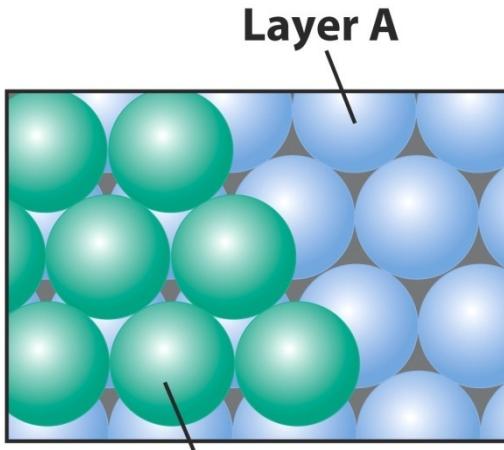
Impacchettamento compatto nel piano:
6 primi vicini, simmetria esagonale

Figure 3-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

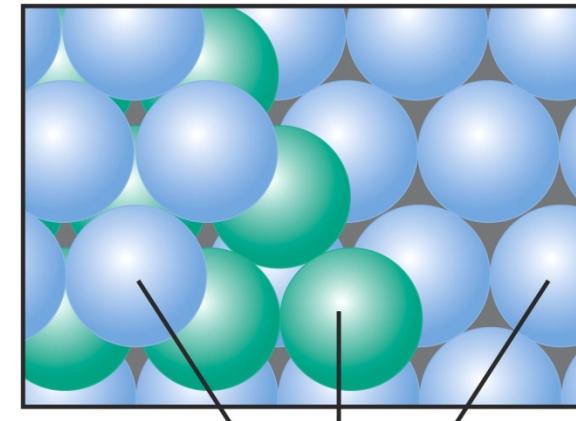
Sopra uno strato compatto posso posizionare il secondo strato in due modi equivalenti ma distinti



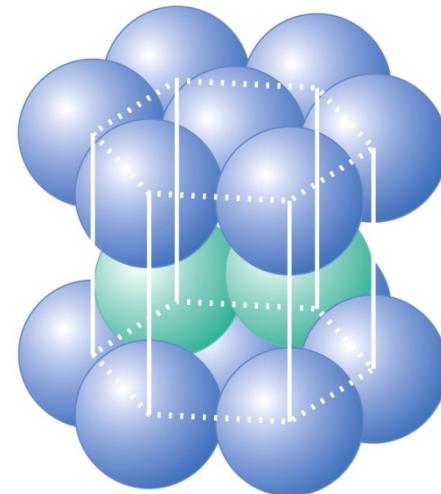
Impacchettamento compatto di sfere uguali



a) 2° strato in
posizione arbitraria

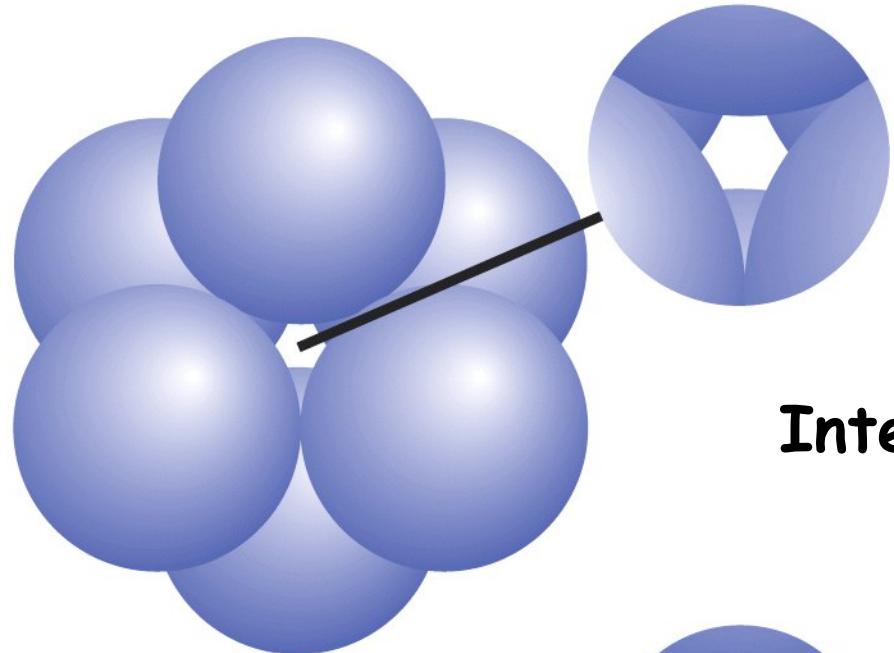


b) se il terzo piano è $A' = A \Rightarrow$ viene
mantenuta la simmetria esagonale



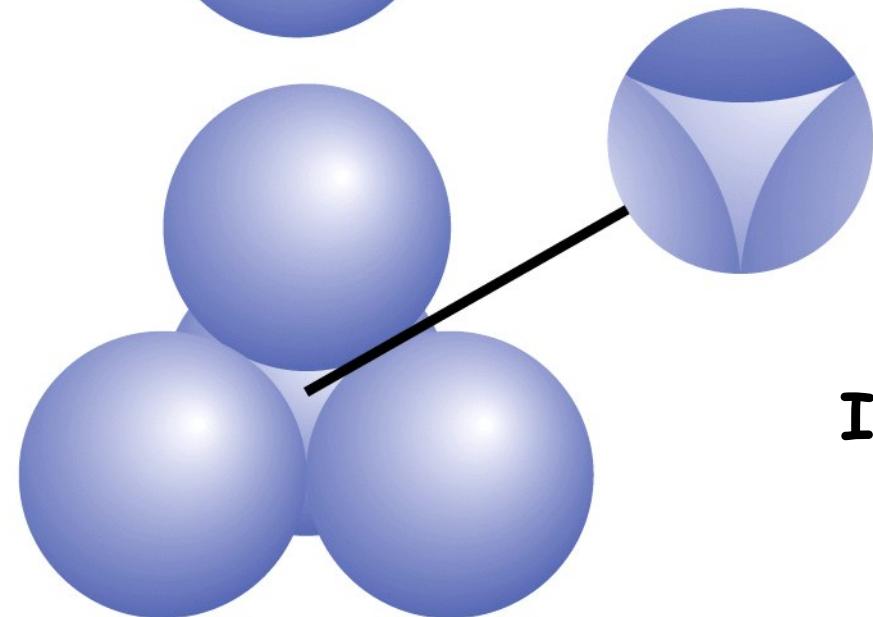
parliamo di **impaccamento esagonale compatto: hcp**

(a)



Interstizio ottaedrico

(b)



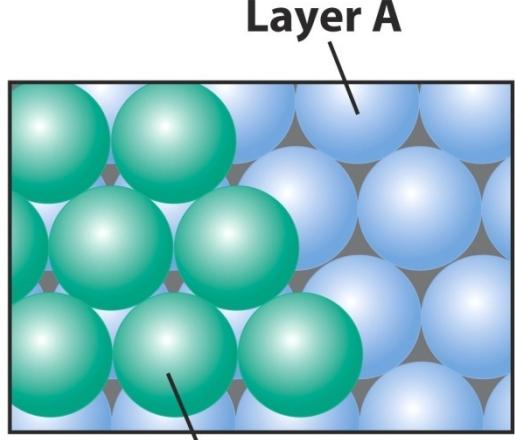
Interstizio tetraedrico

Figure 3-15

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Impacchettamento compatto di sfere uguali



a) 2° strato in posizione arbitraria

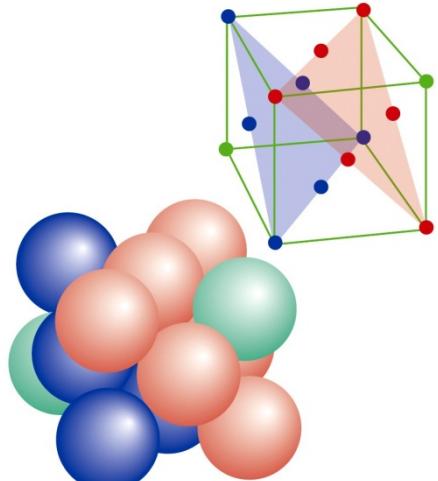
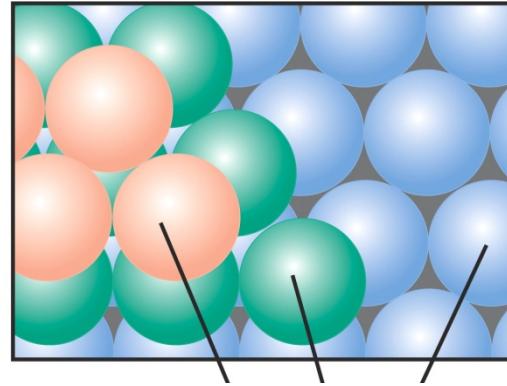
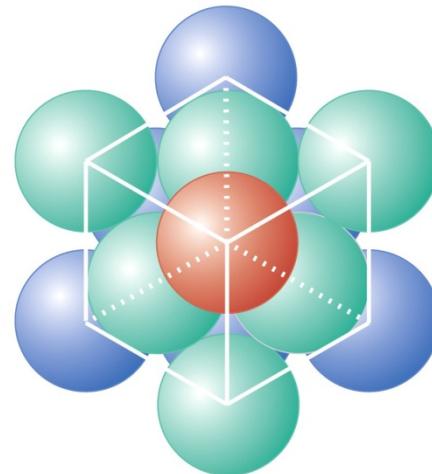


Figure 3-12
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

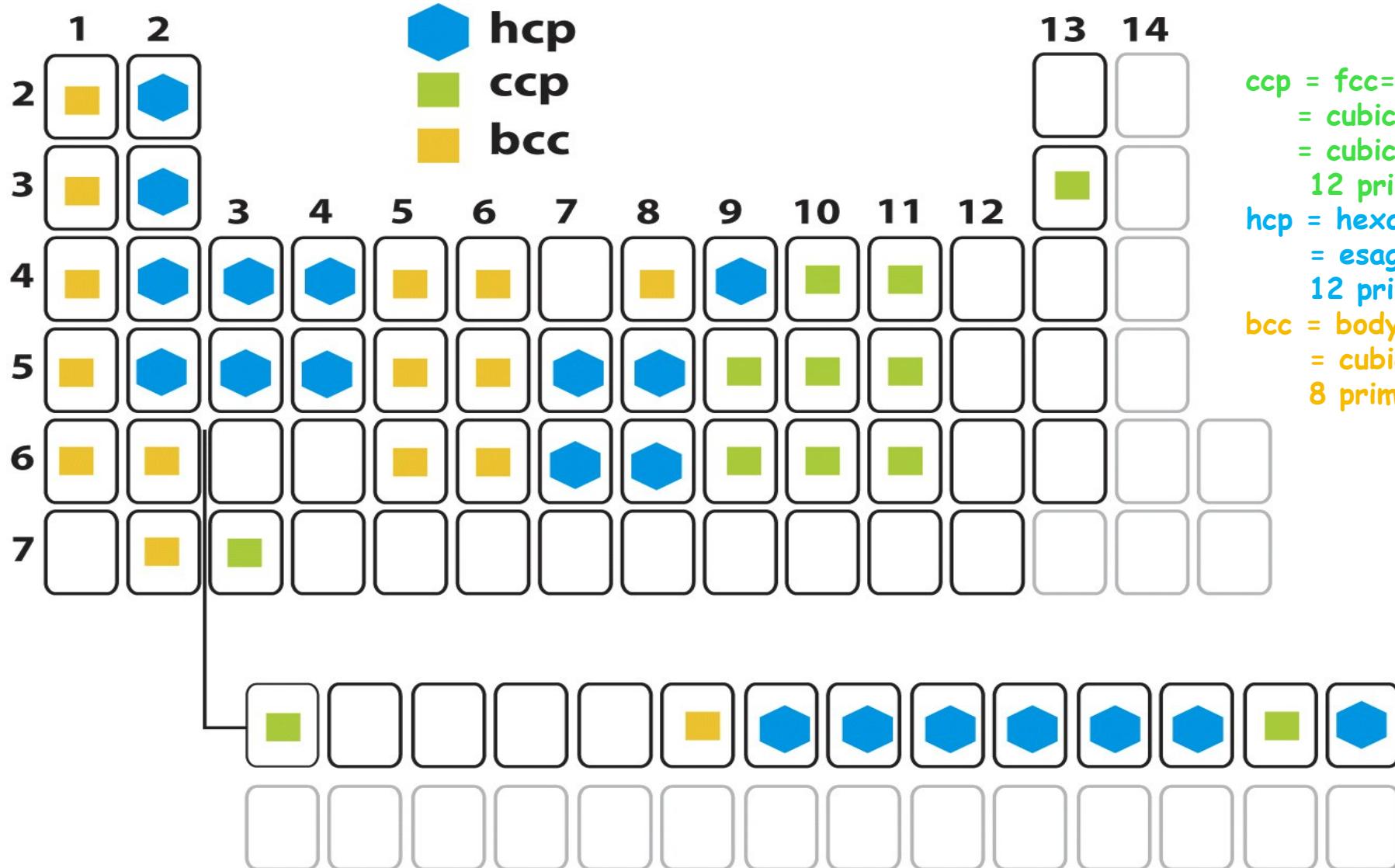


b) se il terzo piano è $C \neq A$ e solo il 4° è $A' = A$
⇒ la simmetria non risulta più esagonale ma cubica



asse \perp agli strati è la diagonale del cubo: si ha impaccamento cubico compatto (ccp) detto anche "cubico a facce centrate" = fcc

Strutture più comuni di metalli

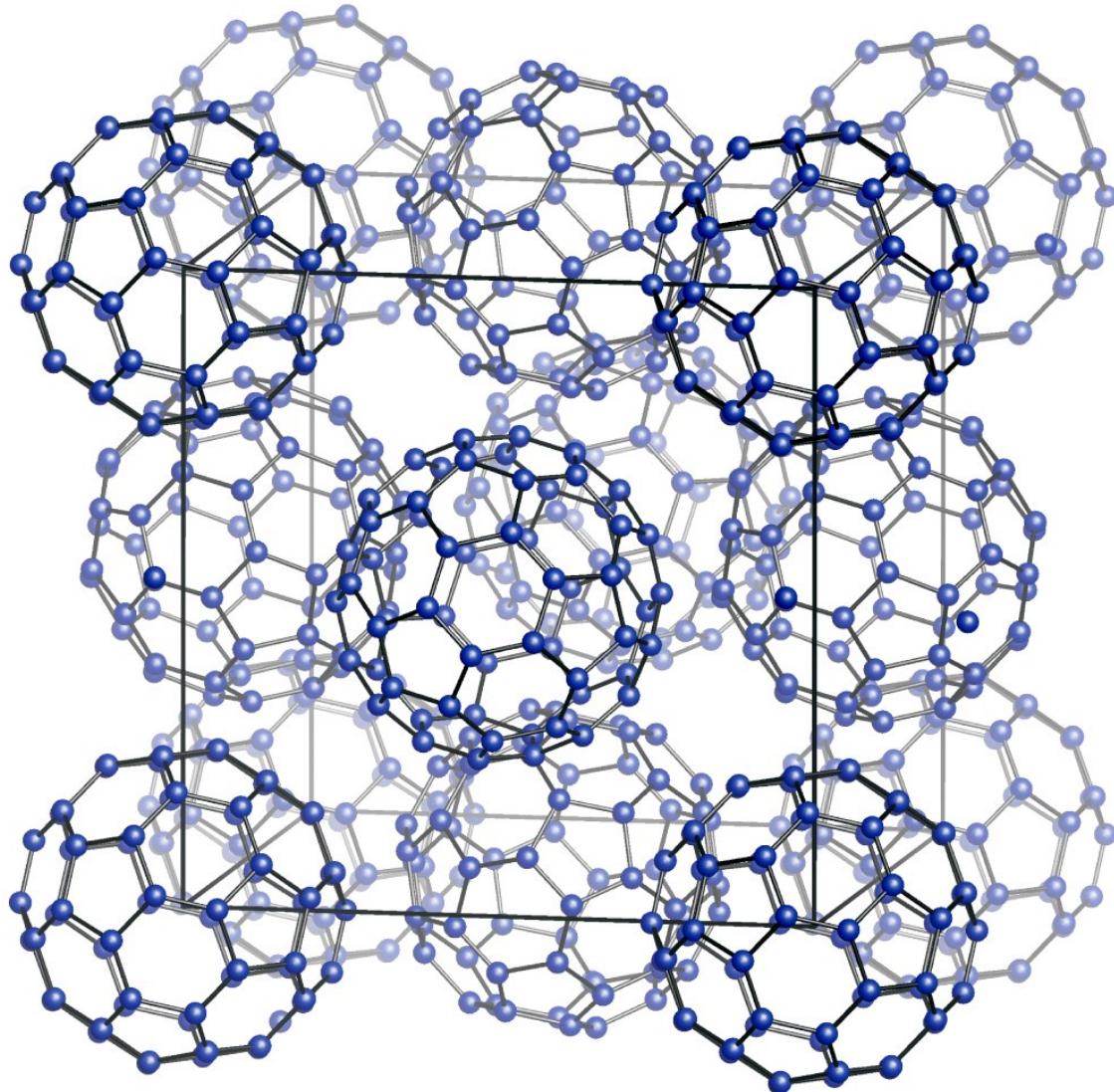


ccp = fcc = cubic close-packed
= cubico compatto =
= cubico a facce centrate
12 primi vicini, max riemp.
hcp = hexagonal close-packed
= esagonale compatto
12 primi vicini, max riemp.
bcc = body-centered cubic =
= cubico a corpo centrato
8 primi vicini

Figure 3-19

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Anche il fullerene C₆₀ (altro allomorfo del C, da cristalli molecolari fcc = ccp)