

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

I componenti della materia {
molecole
ioni
atomi
 si aggregano tra loro mediante interazioni di diversa natura e diversa intensità

In base alla forza delle interazioni e rispetto alle condizioni ambientali (pressione e temperatura), si hanno i tre stati di aggregazione

SOLIDO

i componenti si avvicinano tra loro per formare il maggior numero di legami; risultano fissi e senza possibilità di muoversi uno rispetto all'altro.

distribuzione ordinata delle particelle

LIQUIDO

stato intermedio in cui i componenti sono vicini tra loro ma non come nel solido; esistono interazioni che non bloccano in posizioni fisse.

distribuzione parzialmente disordinata delle particelle

GASSOSO

i componenti si muovono di moto casuale indipendentemente uno dall'altro. Interazioni minime se non assenti.

distribuzione disordinata delle particelle

G. Sotgiu

1

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

SOLIDO T_f **LIQUIDO** T_{eb} **GASSOSO**

distribuzione ordinata delle particelle *distribuzione parzialmente disordinata delle particelle* *distribuzione disordinata delle particelle*

effetto di un incremento della temperatura (a pressione costante)

Pressione, P , e temperatura, T , sono due importanti **proprietà chimico-fisiche (o termodinamiche)**

$$P = \frac{\text{forza}}{\text{area}}$$

La **Temperatura** (T) è la grandezza che controlla la direzione del flusso di energia tra i due sistemi

- S**
- Forma e volume definiti
 - Praticamente incompressibili
 - Densità molto maggiori dei gas

- L**
- Volume definito
 - Praticamente incompressibili
 - Assumono la forma del recipiente che li contiene
 - Densità molto maggiori dei gas
 - Capacità di scorrimento

- G**
- Il gas è lo stato della materia più compressibile.
 - I gas si mescolano omogeneamente e completamente quando vengono posti nello stesso contenitore.
 - I gas presentano densità molto minori dei liquidi e dei solidi.

costante a T costante

$d = \text{massa} / \text{volume}$

varia, a T costante, se varia il volume

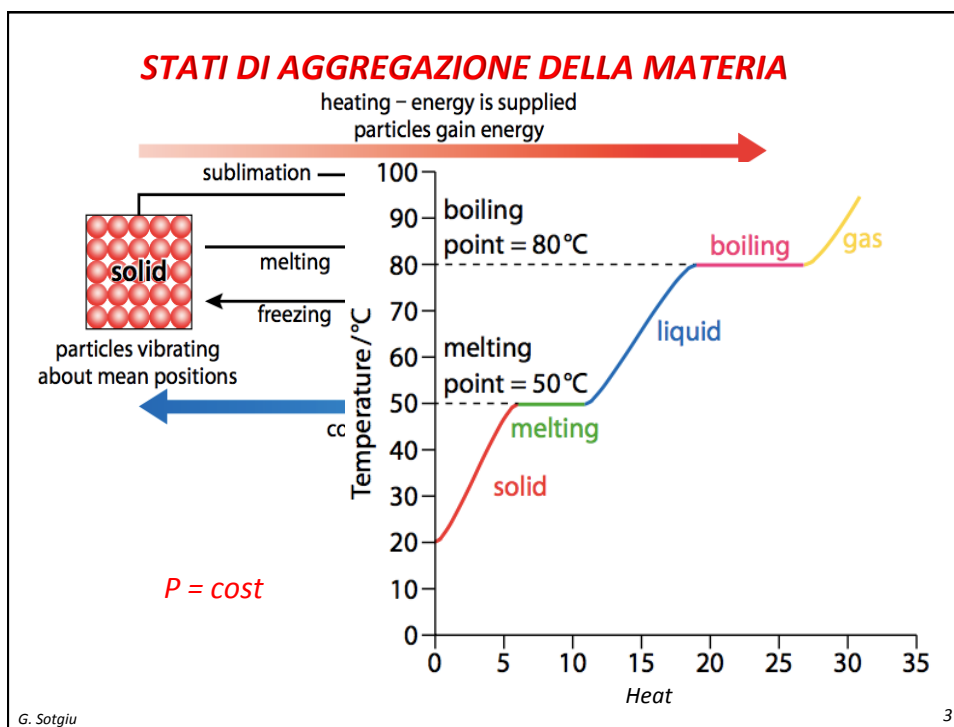
T_f

T_{eb}

misura relativa della intensità delle interazioni tra le particelle !

G. Sotgiu

2



STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

Scoperto un nuovo stato della materia

E' disordinato, ma obbedisce alle sue regole

Redazione ANSA 09 aprile 2018

Pur '**disordinato**' ha un proprio **ordine**: così si può descrivere il **nuovo stato della materia** dal comportamento bizzarro, osservato per la prima volta dal gruppo di fisici teorici dei Laboratori Nazionali di Los Alamos guidato dall'italiano Cristiano Nisoli. La sua particolarità del nuovo stato della materia è che, nonostante riguardi la materia classica, si comporta secondo le leggi del regno dell'infinitamente piccolo governato dalla fisica quantistica.

© ANSA

http://www.ansa.it/canale_scienza_tecnica/notizie/fisica_matematica/2018/04/09/scoperto-un-nuovo-stato-della-materia_7c5a78e1-8a67-407b-8af5-44a5e3939720.html

G. Sotgiu

4

STATO SOLIDO

Solidi cristallini: solidi che si presentano macroscopicamente come dei poliedri delimitati da superfici piane. L'ordine esterno è dovuto ad una disposizione ordinata a livello atomico dei suoi componenti che si propaga per tutto il cristallo (ordine a lungo raggio)

Solidi amorfi: solidi che non presentano facce piane ben sviluppate e legate da precise leggi di simmetria. (in realtà ordine a corto raggio, per pochi nanometri)

Solidi perfetti: solidi che presentano una disposizione perfettamente ordinata nelle tre dimensioni dei suoi costituenti. Nella realtà un cristallo reale è composto da un insieme di blocchi cristallini, detti cristalliti o grani, disposti disordinatamente uno rispetto all'altro ma che sono perfettamente ordinati al loro interno.

Classificazione solidi cristallini

in base al legame che tiene
uniti i componenti

SOLIDI METALLICI	metallico
SOLIDI IONICI	ionico
SOLIDI RETICOLARI O COVALENTI	covalente
SOLIDI MOLECOLARI	deboli

G. Sotgiu

5

STATO SOLIDO

Solidi metallici

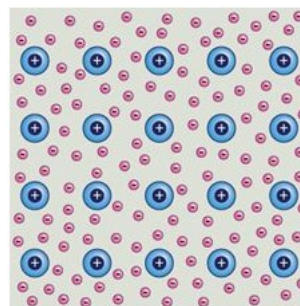
Legame metallico: La maggioranza degli elementi sono metallici. I bassi valori dell'energia di ionizzazione e la trascurabile affinità elettronica fanno sì che essi abbiano *scarsa tendenza a formare legami covalenti*.

Gli atomi che costituiscono un cristallo metallico conservano inalterata la struttura elettronica interna e perdono gli e^- dei livelli esterni incompleti (e^- di valenza) che si distribuiscono su *nuovi orbitali estesi a tutti gli atomi del cristallo*.



Pertanto tali e^- non appartengono più ai singoli atomi
ma sono *delocalizzati* nel cristallo

Possiamo quindi immaginare un cristallo metallico come
costituito da un reticolo di ioni positivi immersi in un
mare di e^- distribuiti su orbitali che costituiscono
l'elemento legante.



G. Sotgiu

6

STATO SOLIDO

Solidi metallici

Il contenuto di energia di N atomi separati di una specie metallica è maggiore del contenuto di energia del cristallo costituito da N atomi



La formazione del cristallo metallico è spontanea

Il legame metallico si origina dagli e^- esterni perduti dagli atomi che costituiscono il cristallo quindi tanto minore è l'energia di ionizzazione tanto più è favorita la formazione del legame.

Dato che le proprietà caratteristiche dei metalli sono dovute al legame metallico è giustificato assumere

l'energia di ionizzazione come indicazione del carattere metallico di un elemento.

G. Sotgiu

7

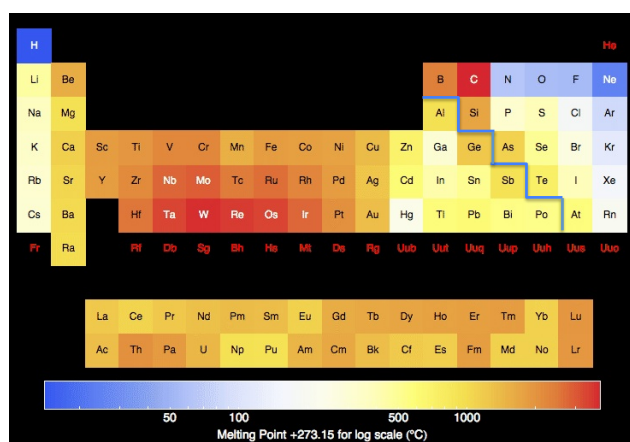
STATO SOLIDO

Solidi metallici

Alcune proprietà solidi metallici

Temperatura fusione: molto variabile

Hg = -38,9, Cs = 28,4, Fe = 1538, W = 3380 °C



G. Sotgiu

8

STATO SOLIDO

Solidi metallici

Alcune proprietà solidi metallici

Conducibilità termica ed elettrica: nei cristalli metallici vi è una conduzione elettronica del calore. In corrispondenza dell'aumento di T in un punto gli e^- presenti aumentano la loro energia cinetica e data la facilità con cui gli e^- si spostano nel metallo la conducibilità termica di questo aumenta notevolmente.

La mobilità degli e^- nel metallo è alla base anche della conducibilità elettrica.

Malleabilità e duttilità: nel legame metallico gli e^- di legame delocalizzati in tutto il volume del cristallo non danno luogo a legami direzionali e ciò fa sì che i metalli possano subire deformazioni senza sensibili alterazioni della loro struttura cristallina; infatti i piani del cristallo, costituiti da tutti ioni positivi, possono scorrere uno rispetto all'altro pur restando costantemente legati nel mare di e^- in cui sono immersi.

G. Sotgiu

9

STATO SOLIDO

Solidi metallici

Strutture cristalline

Diverse disposizioni spaziali

- dipendono dalle diverse strutture elettroniche
- tendenza a raggiungere il minimo di energia (maggiore stabilità)

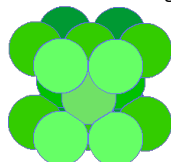
Impaccamento compatto di sfere nello spazio

Ipotesi di Hooke (1665, Micrographia):

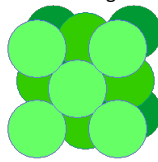
le diverse forme dei cristalli dipendono dai diversi modi di impaccamento di sfere o globuli di base.

I cristalli sono oggetti macroscopici che contengono un elevato numero di oggetti elementari. Gli oggetti elementari non necessariamente sono collegati alla natura chimico-fisica.

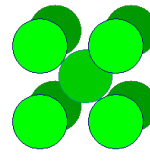
L'impaccamento a sfere rigide è una moderna visione della teoria di Hooke. Esso è giustificato non in quanto rappresentazione della struttura degli atomi (che non necessariamente sono sferici una volta inseriti in un determinato contesto chimico), bensì come rappresentazione delle strutture che si ottengono dall'impaccamento degli atomi.



Struttura esagonale compatta: hcp



Struttura cubica a facce centrate: fcc



Struttura cubica a corpo centrato: bcc

G. Sotgiu

10

STATO SOLIDO

Solidi ionici

Caratterizzati da un legame ionico (o con alta %) tra i costituenti

Si ottiene generalmente per reazione tra

- metallo (cessione di elettroni e formazione di un CATIONE)
 - e un non metallo (acquisto di elettroni e formazione di un ANIONE).
- [ma anche altri ioni molecolari come SO_4^{2-} , NH_4^+ etc]

Hanno prevalentemente struttura cristallina, cioè ordinata (es NaCl e CaCl_2)

Considerazioni.....

Si potrebbe pensare semplicemente che gli atomi A e B diano un composto ionico

A⁺ B⁻ grazie all'affinità per l'e⁻ dell'atomo B che può essere in grado di strappare un elettrone all'atomo A.

Con questo meccanismo, però, la formazione dei composti ionici non sarebbe spontanea, perché anche i valori assoluti più elevati delle affinità per l'e⁻ sono inferiori ai più bassi valori delle energie di ionizzazione

Affinità elettrone < 350 kJ/mol (valori in
Energia ionizzazione > 400 kJ/mol modulo)

STATO SOLIDO

Solidi ionici

I composti ionici si formano spontaneamente perché il passaggio di uno o più e⁻ da un atomo ad un altro viene reso possibile dal fatto che a tale passaggio si aggiunge la produzione di energia coulombiana dovuta all'avvicinamento degli ioni di segno opposto nella formazione del cristallo.

Non si considera la formazione di singole coppie ioniche ma la formazione di cristalli ionici costituiti da un gran numero di ioni legati fra loro da forze coulombiane a costruire un reticolo cristallino.

Nella formazione dei cristalli ionici si libera energia di origine elettrostatica indicata come ENERGIA RETICOLARE

dimensione e carica degli ioni influenzano la energia reticolare

STATO SOLIDO

Solidi ionici

Cationi frequenti:

cationi degli elementi del I, II, III gruppo, elementi di transizione a basso n.o., ione ammonio NH_4^+

Anioni frequenti:

Anioni degli elementi con la più alta elettronegatività es VII gruppo – alogenuri (F^- , Cl^- ,...)

Carbonati CO_3^{2-} , bicarbonati HCO_3^- , silicati SiO_4^{4-} , nitrati NO_3^- , perclorati ClO_4^- , Ossidi O^{2-} , Solfati SO_4^{2-} , fosfati PO_4^{3-} , solfuri S^{2-}

Nella formazione del cristallo ionico non si può più fare riferimento alla singola coppia ionica e si può pensare al cristallo ionico come un'unica macromolecola.

G. Sotgiu

13

STATO SOLIDO

Proprietà Solidi ionici

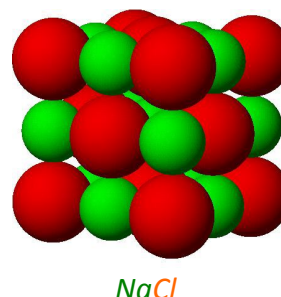
Sono cattivi conduttori di elettricità perché gli ioni fissi nelle loro posizioni reticolari non possono trasportare elettricità.

Ma sono conduttori allo stato fuso.

Temperature di fusione abbastanza alte (300-1100 °C)

Strutture cristalline

Cristallo complessivamente **neutro**
Strutture di solito molto complicate
Possibili direzionalità (legate alla parte covalente del legame)



G. Sotgiu

14

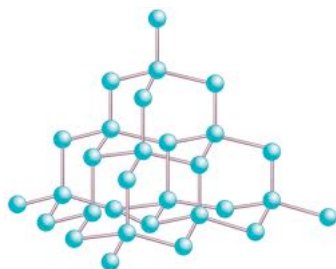
STATO SOLIDO

Solidi covalenti

Caratterizzati da atomi uniti da veri e propri legami covalenti.

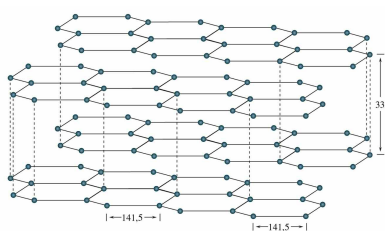
Ogni cristallo covalente può essere considerato una molecola gigante.

Diamante



Carbonio ibridizzato sp^3

Grafite



Carbonio ibridizzato sp^2

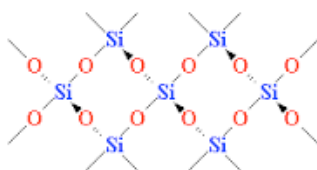
G. Sotgiu

15

STATO SOLIDO

Solidi covalenti

Quarzo



non è un solido covalente!!

Grande differenza tra SiO_2 (quarzo) e cristalli di CO_2 (ghiaccio secco) a prima vista non prevedibile perché C e Si hanno ambedue struttura elettronica esterna s^2p^2 . Tale differenza va ricercata nella proprietà posseduta dall'atomo di C ma non dall'atomo di Si di formare doppi legami stabili con l'ossigeno.

Esistono quindi molecole singole di CO_2 e non esistono molecole singole SiO_2 .

G. Sotgiu

16

STATO SOLIDO

Proprietà solidi covalenti

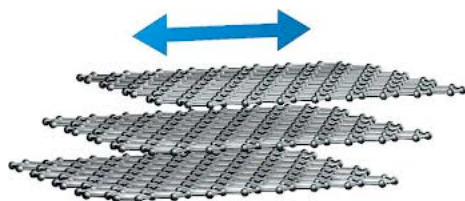
Temperature di fusione elevatissime $> 2500^{\circ}\text{C}$

Normalmente non conduttori (in questi cristalli gli elettroni sono impegnati nei legami covalenti tra gli atomi, non sono mobili)

Eccezione la grafite

Conducibilità alta nella direzione parallela agli strati che sono tenuti insieme da forze di Van der Waals (responsabili elettroni su orbitali p)

Grafite scivolosa usata come lubrificante.



Si può immaginare che ogni C utilizzi orbitali ibridi sp^2 per formare 3 legami con i tre atomi adiacenti, mentre l'orbitale p non ibridizzato, ortogonale allo strato planare, si combina con gli orbitali p della stessa simmetria presenti negli altri atomi, generando una densità elettronica delocalizzata lungo l'intera struttura dello strato planare

G. Sotgiu

17

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

tutti gli e^- usati per costruire la molecola (Lewis)

Strutture molecolari ben definite (dai legami covalenti tra atomi non metallici):
 H_2O , CO_2 , H_2SO_4 , HCl , etc.

Forze intermolecolari: si manifestano tra molecole.

- sono di natura elettrostatica (cariche elettriche parziali permanenti o temporanee)
- sono in genere molto più deboli delle forze intramolecolari (legame covalente)

Conseguenza
serve molta meno energia per far evaporare un liquido (cioè separare una molecola dall'altra) che rompere un legame covalente

Esempio

Energia per far evaporare 1 mole di H_2O : $E \approx 41 \text{ kJ/mol}$

Energia per rompere legame O-H: $E \approx 930 \text{ kJ/mol}$



misura relativa della intensità delle interazioni tra le particelle

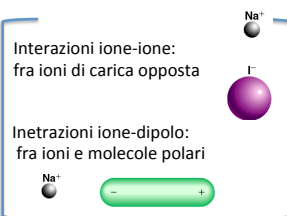
G. Sotgiu

18

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Tipi di interazioni *intermolecolari* di natura elettrostatica (cariche elettriche *parziali permanenti o temporanee*)



Interazioni di Van der Waals

- dipolo-dipolo (legame idrogeno come caso particolare)
- dipolo-dipolo indotto
- dispersione (o di London)

G. Sotgiu

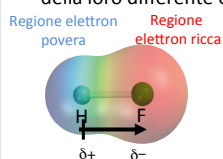
19

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo

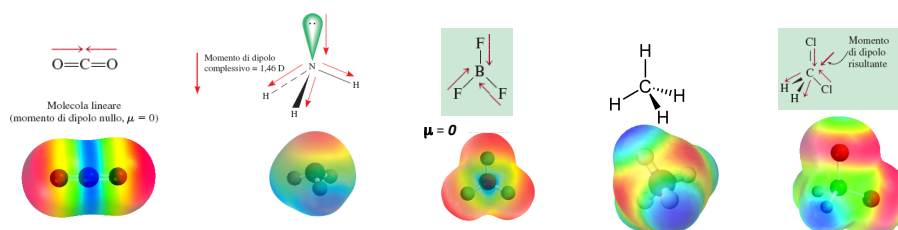
Quando due atomi con differente elettronegatività A e B sono legati covalentemente, a causa della loro differente elettronegatività essi generano un dipolo elettrico.



$$\mu = q \times r$$

q è la carica
 r è la distanza fra le cariche

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$



G. Sotgiu

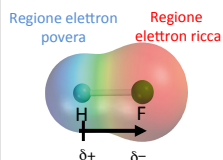
20

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo

Quando due atomi con differente elettronegatività A e B sono legati covalentemente, a causa della loro differente elettronegatività essi generano un dipolo elettrico.



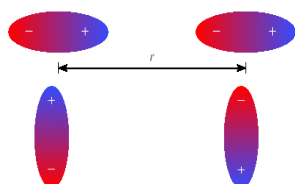
$$\mu = q \times r$$

q è la carica

r è la distanza fra le cariche

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Due dipoli vicini tendono ad orientarsi in modo che la parte positiva della molecola sia vicina a quella negativa del secondo dipolo e di conseguenza si attraggono elettrostaticamente.



L'intensità di tali attrazioni è:

- direttamente proporzionale all'intensità del momento di dipolo elettrico μ ;
- inversamente proporzionale a r^3

$$V \propto \frac{\mu}{r^3}$$

G. Sotgiu

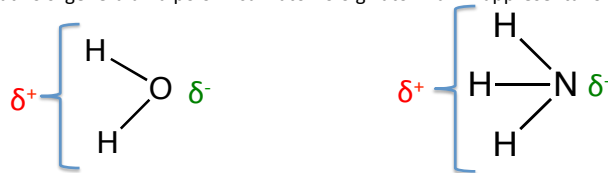
21

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo: Legame idrogeno

In una molecola nella quale uno o più atomi di idrogeno sono legati covalentemente ad un atomo più elettronegativo si genera un dipolo in cui l'atomo o gli atomi di H rappresentano la parte positiva.



La polarizzazione dell'atomo di H è tale da consentire ad esso di interagire con legame essenzialmente elettrostatico un altro atomo elettronegativo di un'altra molecola.

Le piccolissime dimensioni dell'atomo di H, la presenza di un solo elettrone e quindi l'assenza di e⁻ di schermo rendono particolarmente intenso il campo elettrico dell'atomo di H protonizzato e quindi i legami elettrostatici che si formano hanno una discreta energia.

*Il legame idrogeno ha una energia media di $8 \div 33 \text{ kJ/mol}$ ($\text{H}_2\text{O} \approx 20 \text{ kJ/mol}$)
 I legami covalenti hanno una energia media di $60 \div 100 \text{ kJ/mol}$
 Interazioni dipolo dipolo hanno una energia media di $0,1 \div 5 \text{ kJ/mol}$*

G. Sotgiu

22

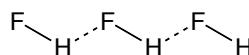
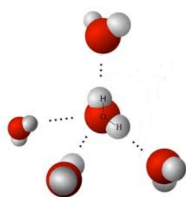
STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo: Legame idrogeno

Comportamento caratteristico del solo atomo di idrogeno.

L'atomo di H protonizzato di una molecola può legare con legame idrogeno soltanto un altro atomo fortemente elettronegativo



Il legame idrogeno che esiste nell'acqua è la causa degli elevati valori della costante dielettrica e del calore specifico e della temperatura di ebollizione e di fusione.

H₂S molto simile all'acqua ma, alla pressione di 1 atm, bolle a – 61,8 a °C e fonde a – 85,5 °C perché la minore elettronegatività dell'atomo di S porta alla formazione di legami idrogeno fra le molecole H₂S molto più deboli.

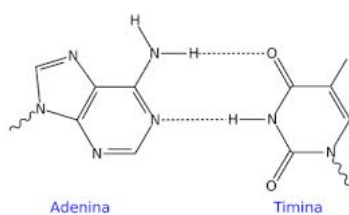
G. Sotgiu

23

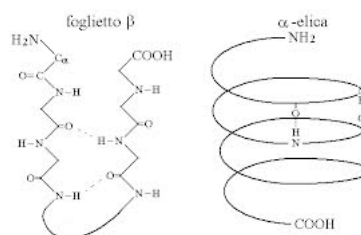
STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo: Legame idrogeno



Nel DNA



Nelle proteine

G. Sotgiu

24

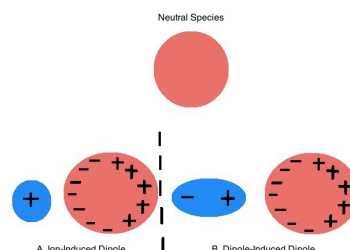
STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo indotto

Quando una molecola polare si avvicina ad una non polare induce in quest'ultima un dipolo elettrico (di minore intensità) che rimane fintanto che le due molecole restano vicine. Si genera così un'interazione attrattiva simile a quella del dipolo-dipolo (in genere meno intensa).

L'intensità è proporzionale al dipolo (o ione) che induce la polarizzazione e dalla polarizzabilità α della seconda molecola (apolare).



$$\mu \approx \alpha \cdot E$$

E = campo elettrico generato dallo ione/dipolo permanente
 α = polarizzabilità misura della facilità con cui la distribuzione elettronica dell'atomo/molecola apolare può essere distorta

Maggiore è il numero di e^- in un atomo o in una molecola (cioè più diffusa la nuvola elettrica) maggiore è la sua polarizzabilità

Xe più polarizzabile di Kr

CCl_4 più polarizzabile di CH_4

Molecole con elettroni delocalizzati sono più polarizzabili

CS_2 più polarizzabile di CO_2

36
Kr
Krypton
85.36
54
Xe
Xenon
131.29

G. Sotgiu

25

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Interazioni dipolo-dipolo indotto

polarizzabilità

	$\alpha(\text{C}^2\text{m}^2/\text{J})$
He	0,22
Ne	0,44
Ar	1,85
Kr	2,82
Xe	5,11

	$\alpha(\text{C}^2\text{m}^2/\text{J})$
H_2	0,89
N_2	1,93
CO_2	2,93
C_6H_6	11,6
CH_4	2,90
CCl_4	11,7

G. Sotgiu

26

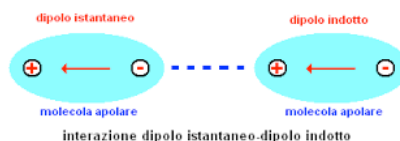
STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Forze di dispersione (o di London)

Hanno origine dal fatto che nel loro movimento gli e^- di una molecola possono dare origine a fluttuazioni della densità elettronica creando delle temporanee separazioni di carica che danno origine a un momento dipolare istantaneo tale da esercitare un effetto induttivo sulle molecole vicine.

Sono le uniche forze ad agire tra le molecole apolari.



L'entità delle forze di London dipende dalla polarizzabilità delle molecole.

Si spiega così perché a temperatura e pressione ambiente il fluoro (F_2) e il cloro (Cl_2) siano gas, perché il bromo (Br_2) sia liquido mentre lo iodio (I_2) è solido.

L'intensità delle forze di London è legata alla forma delle molecole.

Molecole sferiche realizzano una minima interazione tra loro perché minima è la superficie di contatto, mentre le molecole allungate possono interagire più fortemente.

G. Sotgiu

27

STATO SOLIDO

Solidi molecolari

Proprietà

- o Caratterizzati da molecole distinte tenute insieme da deboli interazioni intermolecolari
- o Numerose disposizioni spaziali non razionalizzabili
- o Cattivi conduttori elettrici (nessun trasportatore di carica libero)
- o Temperature di fusione (e di ebollizione) in genere basse ma comunque legate alla tipologia di interazione (legame idrogeno, interazione di Van der Waals, interazione di London)

	$T_{fus} (^{\circ}C)$
CH_4	-182
CF_4	-150
CCl_4	-23
CBr_4	90
Cl_4	171
CH_3F	-142

polare

	$T_{fus} (^{\circ}C)$	$T_{eb} (^{\circ}C)$
CO_2	-78,5	-56
SO_2	-75,5	-10
H_2O	0	100
H_2S	-86	-60

! legame H

G. Sotgiu

28