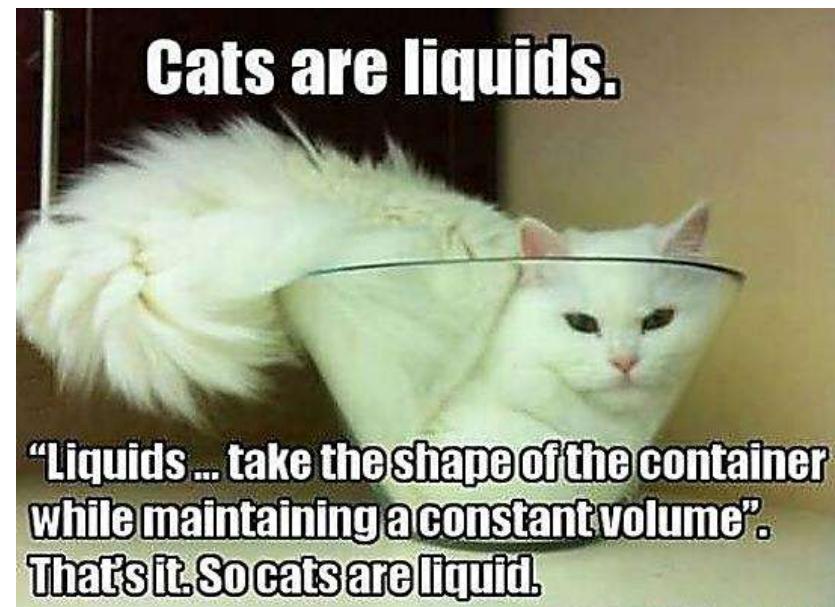


Corso di CHIMICA

Lezione 12

Lo stato solido e lo stato liquido

info: claudio.gerbaldi@polito.it





Sommario della lezione

Lo scopo di questa lezione è di fornire una descrizione dello **stato solido** e dello **stato liquido** per gli elementi e i composti chimici anche attraverso un confronto tra i vari stati di aggregazione.

Innanzitutto, rivedremo brevemente le varie interazioni reciproche di tipo attrattivo (**forze intermolecolari**) tra le varie particelle di un insieme: è infatti *in base all'intensità di queste interazioni che tutte le sostanze molecolari, in determinate condizioni di temperatura e pressione, possono presentarsi allo stato solido (interazioni forti), liquido (interazioni medie) o gassoso (interazioni deboli)*.

I **solidi** sono **classificati** a seconda della loro **struttura**, cioè del modo in cui si dispongono le particelle elementari, che può essere **cristallina** o **amorfa**, e a seconda del **legame** che unisce le particelle elementari. Si distinguono quindi, i **solidi ionici**, **molecolari**, **metallici** e **macromolecolari** o **covalenti**. Di ciascun gruppo vengono discusse le proprietà fisiche principali.

Lo **stato liquido** è presentato come uno **stato condensato della materia**, con **disposizione disordinata** delle particelle elementari che lo costituiscono. Le proprietà fisiche dei liquidi sono definite e paragonate con quelle relative ai corrispondenti solidi e gas.



Stati di aggregazione della materia

La materia è costituita da atomi. Lo stato fisico della materia dipende da come sono disposte le particelle nello spazio, dalle forze coinvolte e dalla mobilità delle particelle.

solidi

- forze coesive alte
- forte impacchettamento
- disposizione spaziale regolare
- mobilità molto bassa



LEGNO SOLIDO

liquidi

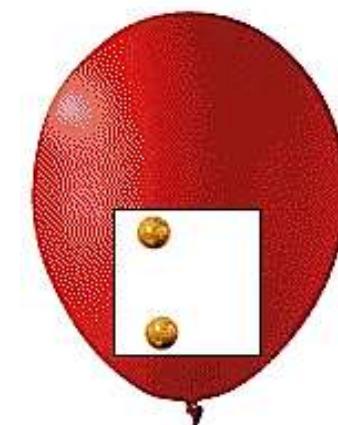
- forze coesive deboli
- forte impacchettamento
- disposizione spaziale irregolare
- mobilità alta



LIQUIDO IN UN VASO

gas

- forze coesive assenti
- fortemente separati
- disposizione spaziale casuale
- mobilità altissima



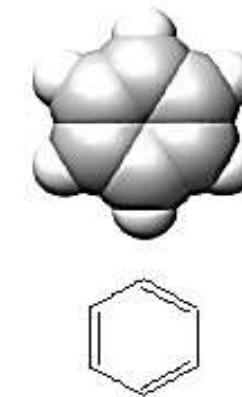
PALLONE PIENO DI GAS

Forze intermolecolari: liquidi e solidi

La maggioranza degli elementi chimici noti si presenta in forma solida a 25 °C e 1 atm di pressione.

Soltanto 11 elementi si presentano in forma gassosa in queste condizioni (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 e i sei gas nobili) 2 in forma liquida (Hg e Br_2).

Molti composti comuni sono gassosi (CH_4 e CO_2) o liquidi (H_2O) a temperatura e pressione standard, ma il maggior numero di composti si presenta in forma solida.



quando 300 ml di N_2 liquido evaporano producono più di 200 L di gas a 25 °C e 1 atm

il volume di un campione liquido di benzene (C_6H_6) occupa circa lo stesso volume della fase solida



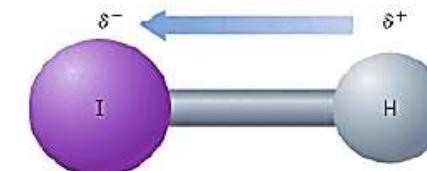
Forze intermolecolari e dipolo elettrico

Caratteristiche:

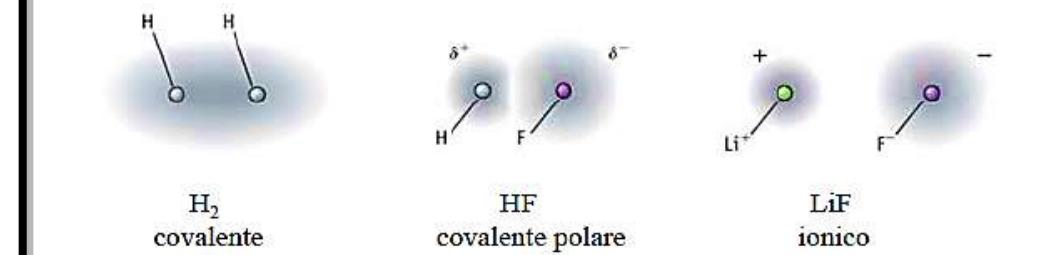
- **forze attrattive e repulsive** in un ampio intervallo di energie dipendono dall'ambiente in cui si trovano (e.g., solvatazione, impacchettamento)
- sono **direttamente collegate a proprietà** come il punto di liquefazione o di ebollizione e l'energia necessaria per trasformare un solido in un liquido o un liquido in un vapore
- sono **importanti nel determinare la solubilità** di gas, liquidi e solidi in vari solventi
- sono **cruciali nel determinare le strutture** di molecole biologicamente importanti, come ad esempio il DNA e le proteine

- ione–ione
 - ione–dipolo
 - dipolo–dipolo
 - dipolo–dipolo indotto
 - dipolo indotto–dipolo indotto
- } forze di van der Waals

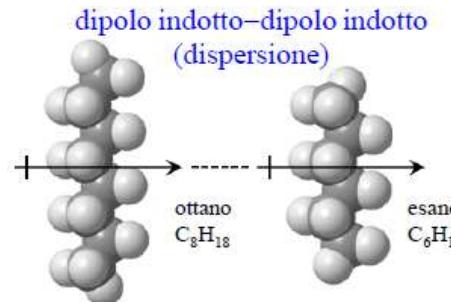
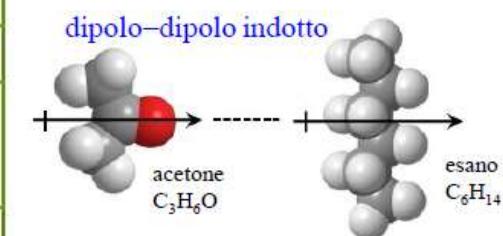
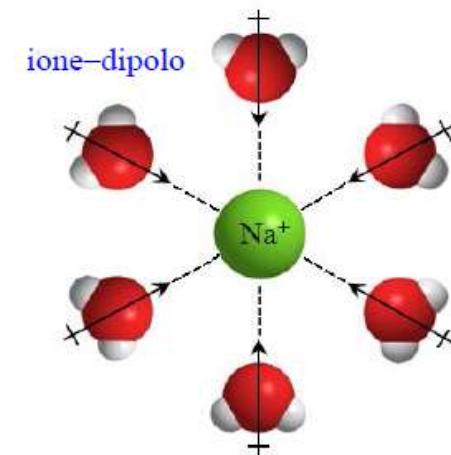
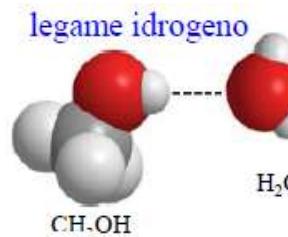
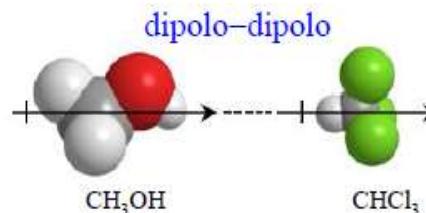
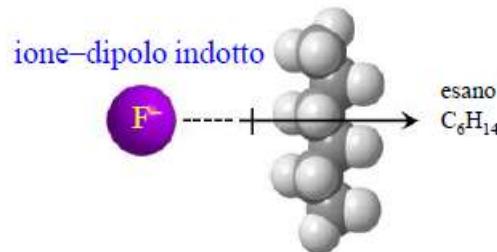
Un **dipolo** è un sistema di due (o più) cariche elettriche opposte vicine. Numerose molecole presentano dipoli dovuti alla non uniforme distribuzione di carica elettrica.



Lo iodio attrae maggiormente gli elettroni di legame rispetto all'idrogeno. Il risultato è la presenza di una parziale carica negativa (δ^-) sull'iodio ed una parziale carica positiva (δ^+) sull'idrogeno



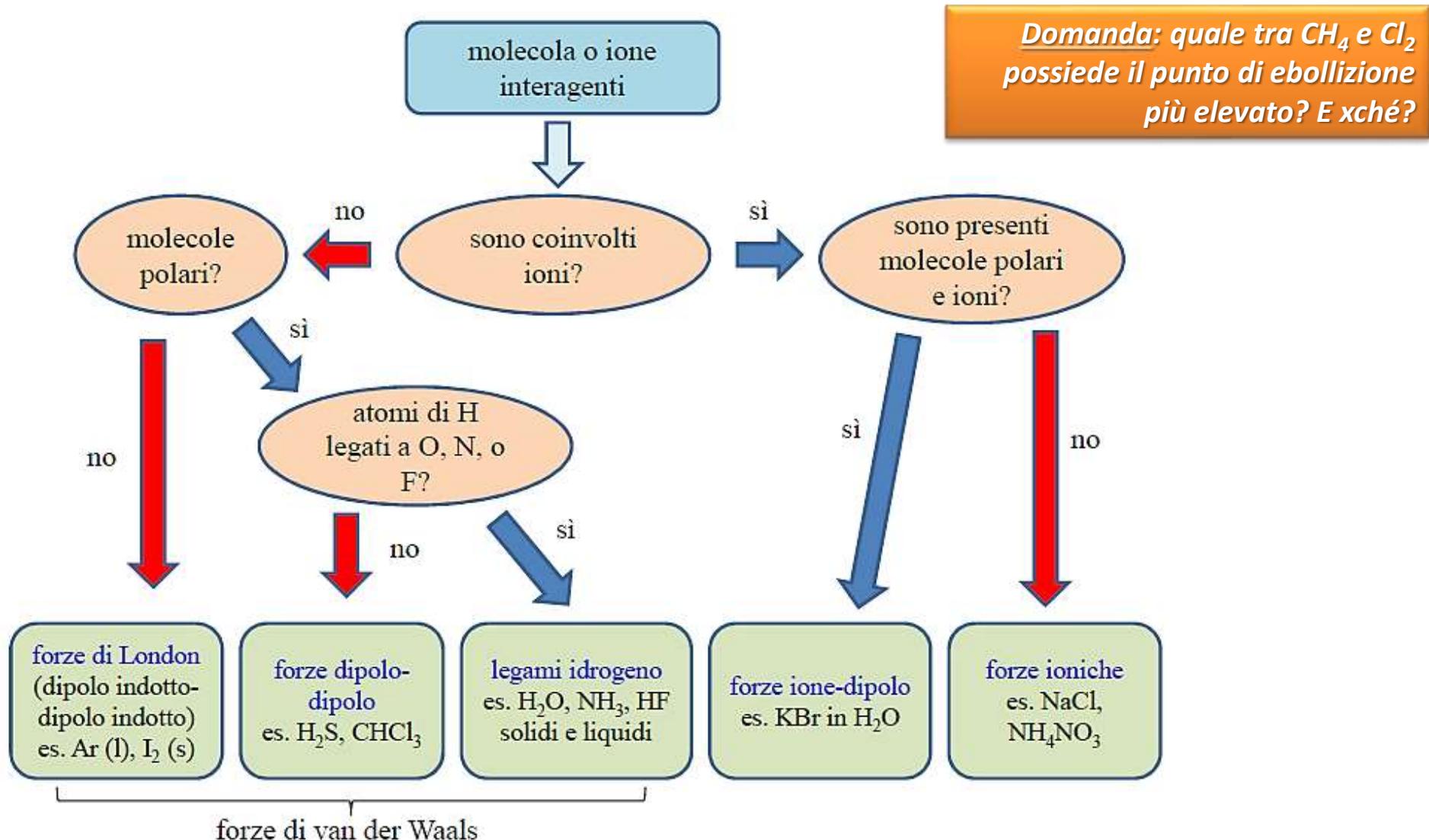
Forze intermolecolari: sommario e forze relative



tipo di interazione	fattori responsabili dell'interazione	energia approssimata (kJ/mole)	esempio
ione-ione	carica ionica	400-800	Na^+Cl^-
ione-dipolo	carica ionica, grandezza del dipolo	40-600	$\text{Na}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$
dipolo-dipolo	momento di dipolo (dipende dalla elettronegatività degli atomi e dalla struttura molecolare)	20-30	$\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$
legame idrogeno $\text{X-H}\cdots\text{Y}$	legame X-H molto polare ($\text{X}=\text{F}, \text{N}, \text{O}$) e atomo Y con singola coppia di elettroni; una forma estrema di interazione dipolo-dipolo	5-30	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$
dipolo-dipolo indotto	momento di dipolo di molecola polare e polarizzabilità di molecola non polare	2-10	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{I}_2$
dipolo indotto-dipolo indotto (forze di dispersione di London)	polarizzabilità della molecola	0.05-40	$\text{I}_2\cdots\text{I}_2$



Forze intermolecolari: uno schema logico

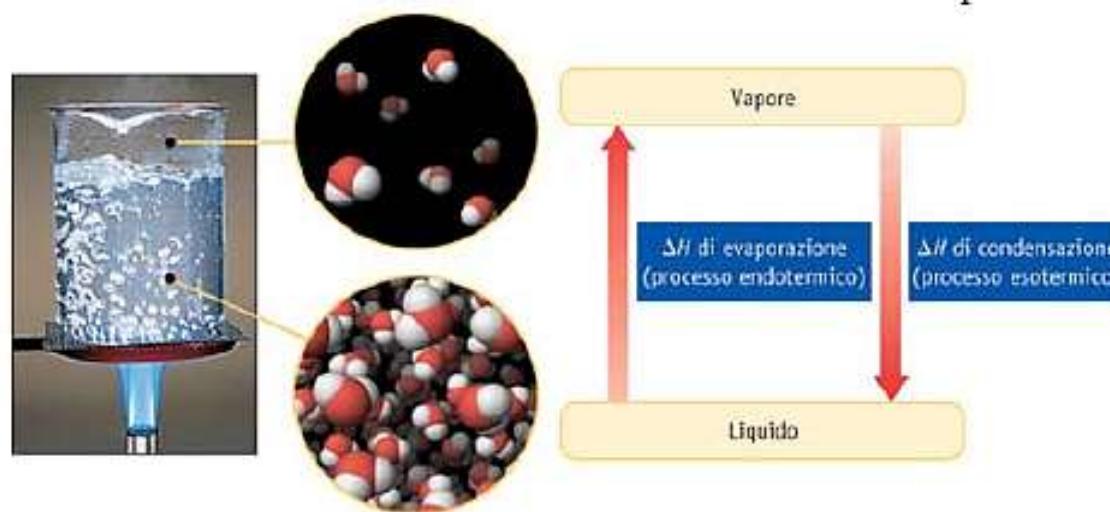
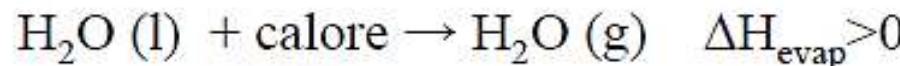




Forze intermolecolari: esempi pratici

(vedi proprietà colligative...)

Nelle molecole polari le interazioni dipolo-dipolo influenzano l'evaporazione di un liquido e la condensazione di un gas.



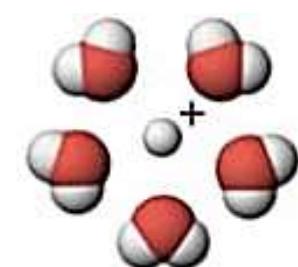
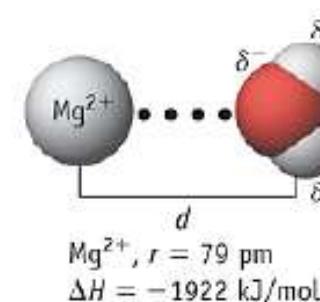
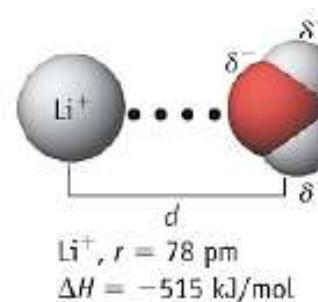
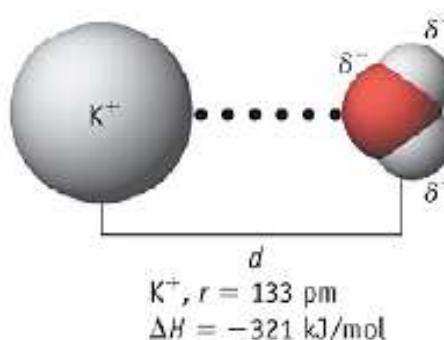
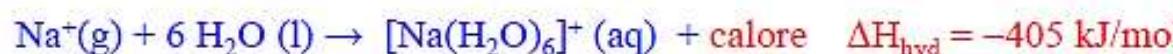
non polari	M (g/mol)	T _{eb} (°C)	ΔH _{evap} (kJ/mol)
N ₂	28	-196	5.57
SiH ₄	32	-112	12.10
GeH ₄	77	-90	14.06
Br ₂	160	59	29.96

polari	M (g/mol)	T _{eb} (°C)	ΔH _{evap} (kJ/mol)
CO	28	-192	6.04
PH ₃	34	-88	14.05
AsH ₃	78	-62	16.69
ICl	162	97	-

Forze intermolecolari: esempi pratici

(vedi solvatazione...)

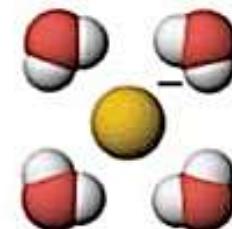
Un esempio importante della interazione fra ioni e molecole polari è fornito dalla formazione di ioni idratati in soluzione acquosa



Un catione circondato dall'acqua

catione	raggio ionico (pm)	ΔH_{hyd} (kJ/mol)
H^+	50	~ -1090
Li^+	78	-515
Na^+	98	-405
K^+	133	-321
Rb^+	149	-296
Cs^+	165	-263

all'aumento della forza di attrazione ($1/d^2$, carica dello ione e dimensione del dipolo), l'entalpia di idratazione diventa più negativa (maggiore esotermicità)



Un anione circondato dall'acqua

Forze intermolecolari: esempi pratici

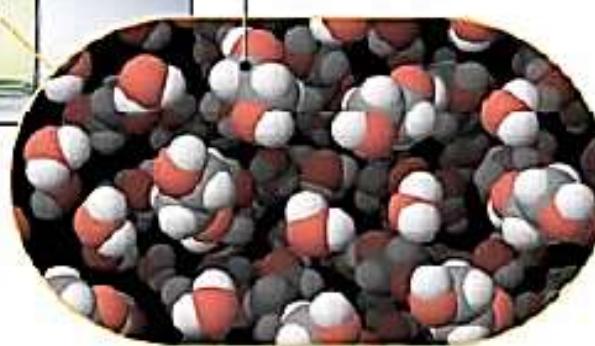
Le interazioni dipolo-dipolo influenzano anche la solubilità

Le molecole polari si sciogliono più facilmente in un solvente polare, e le molecole apolari si sciogliono più facilmente in un solvente apolare

“Il simile scioglie il simile”



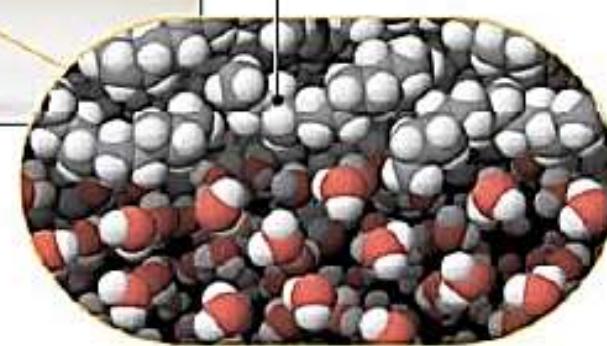
Glicol etilenico



(a) Il glicol etilenico ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), polare, si scioglie in acqua e viene usato come antigelo nelle automobili.



Idrocarburo



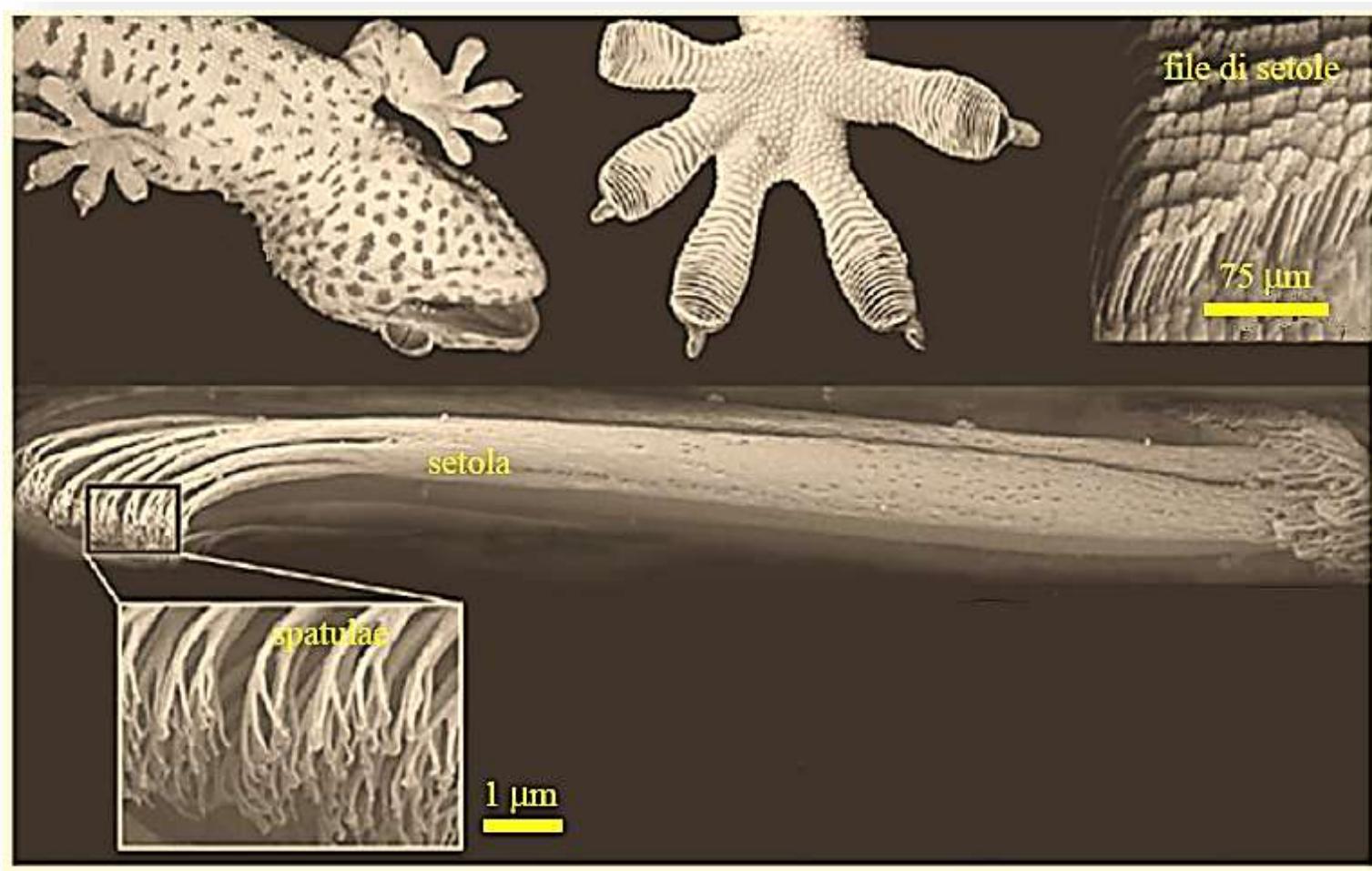
(b) L'olio per motori non polare (un idrocarburo) si scioglie in solventi non polari, quali la benzina o il CCl_4 . Al contrario, non si scioglie in un solvente polare come l'acqua. Gli smacchiatori commerciali usano solventi non polari per rimuovere olio e grasso dai tessuti.

Esempio di forze intermolecolari in natura



La capacità del **GECO** di camminare sulle pareti non è dovuto alla tradizionale teoria del vuoto. E' bensì dovuta a **forze di van der Waals** fra le setole (14000 mm^2) poste nelle sue zampe e la parete.

Alle forze di van der Waals si attribuisce l'abilità del geco di camminare su superfici lisce senza l'uso di secrezioni adesive (le estremità delle sue zampe sono ricoperte da milioni di peli che moltiplicano le deboli forze elettromagnetiche di interazione con la superficie).





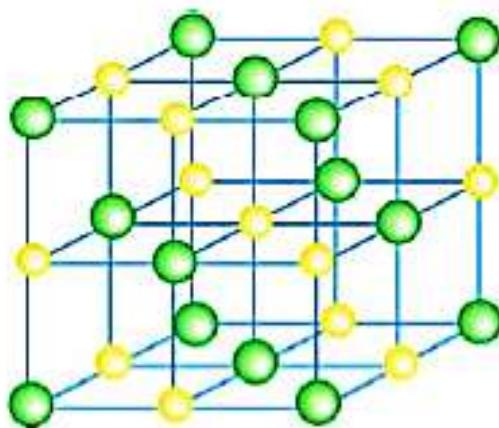
Lo stato solido

- 1. I SOLIDI: CLASSIFICAZIONE IN BASE ALL'ORDINE STRUTTURALE**
- 2. CENNI ALLE STRUTTURE CRISTALLINE**
- 3. CLASSIFICAZIONE DEI SOLIDI IN BASE AI TIPI DI LEGAME**
- 4. ALLOTROPIA e POLIMORFISMO, ISOMORFISMO**
- 5. FORME ALLOTROPICHE DEL C: DIAMANTE E GRAFITE**
- 6. CENNI ALLE PROPRIETA' FISICHE DEI SOLIDI**

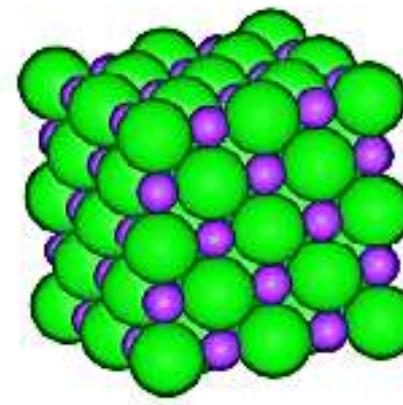


Lo stato solido

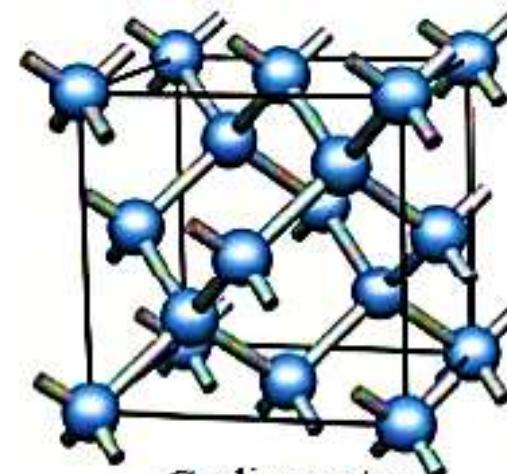
Allo stato solido, le particelle (atomi, ioni o molecole) occupano posizioni fisse e la loro **libertà di movimento è limitata** ai **moti vibrazionali** (oscillazioni intorno alle posizioni di equilibrio, la cui frequenza dipende dalla temperatura). Generalmente, le particelle hanno una disposizione ordinata, in **reticolli cristallini regolari**.



LiCl



NaCl

C_n diamante

Le **forze di coesione** che tengono insieme le particelle allo stato solido, possono essere di **intensità molto diversa**. In molti casi si tratta di veri e propri legami, ionici o covalenti, in altri le particelle sono tenute insieme da legami a ponte di idrogeno. Vi sono aggregati molecolari di tipo covalente tenuti insieme da interazioni idrofobiche (forze di van der Waals).



I solidi: classificazione in base al tipo di legame

Il criterio più razionale per classificare i vari tipi di solidi, è proprio quello basato sul **tipo di legame che tiene unite le particelle**. In questo modo si possono individuare quattro classi, ciascuna caratterizzata da un comportamento chimico-fisico omogeneo, determinato dalla natura stessa del legame.

- solidi ionici**
- solidi reticolari e amorfì**
- solidi molecolari**
- solidi metallici**



Poi si può distinguere **in base alla struttura** tra solidi **cristallini** e **amorfi**...

I solidi: classificazione in base all'ordine strutturale

CRISTALLINI:

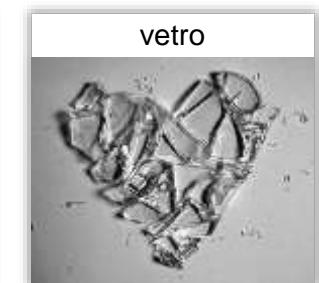
nei solidi cristallini, gli atomi, gli ioni o le molecole che li costituiscono sono disposti secondo un assetto ordinato in un RETICOLO CRISTALLINO (es. quarzo SiO_2).



quarzo



silice amorfa



vetro

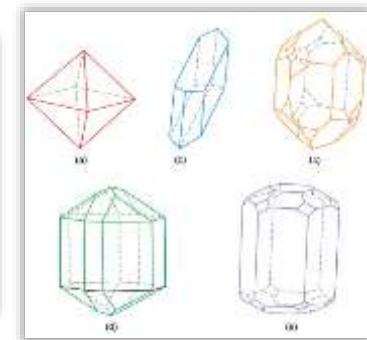
AMORFI:

disposizione disordinata (vetro, SiO_2 amorfa).

Nei solidi cristallini è possibile individuare delle superfici piane ben definite, dette facce cristalline, orientate le une rispetto alle altre secondo angoli definiti.

La disposizione degli atomi, ioni o molecole nei cristalli si determina mediante la tecnica della diffrazione di raggi X.

Esempi di cristalli idealizzati in cui si evidenzia la regolarità delle facce cristalline

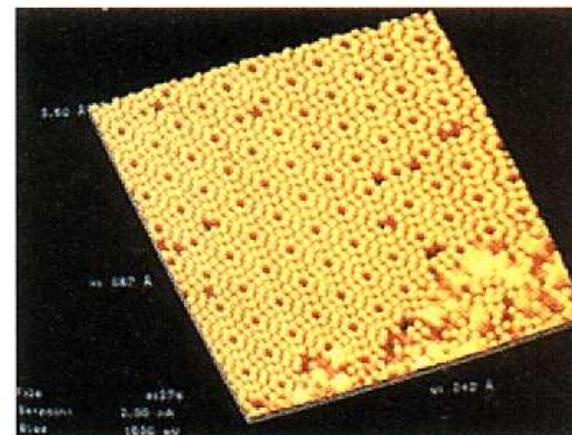


I solidi cristallini

MACRO

Cristallo:

- unità strutturale
- cella elementare del cristallo



MICRO

Reticolo:

- punto geometrico
- cella elementare del reticolo

L'immagine di atomi di silicio tracciata con un microscopio a scansione ad effetto tunnel. Gli atomi di silicio (raffigurati in giallo) sono per lo più sistemati in modo regolare.

A livello microscopico:

i cristalli sono generati dalla traslazione lungo tre assi, non necessariamente ortogonali tra loro, di una unità strutturale (e.g., un atomo, una molecola, uno ione, ma anche un gruppo di atomi, un gruppo di ioni) tale che ognuna di queste unità è circondata dallo stesso intorno. Queste unità strutturali formano un **RETICOLO** cioè **un insieme di punti in cui ognuno è nelle stesse condizioni di intorno**.



I solidi cristallini

In geometria e in cristallografia, un reticolo cristallino (di Bravais) è un insieme infinito di punti con una disposizione geometrica che è sempre la stessa in tutto lo spazio.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una distribuzione regolare delle particelle nello spazio.

Il modo in cui le particelle costituenti il cristallo sono disposte nello spazio determina la struttura del cristallo. Poiché la **distribuzione delle particelle è ordinata**, ne consegue che **le particelle sono disposte in un RETICOLO tridimensionale**.

In un reticolo tridimensionale le direzioni e gli angoli da definire sono tre ciascuno ed essi sono rispettivamente: **a, b, c** ed **angoli: a (tra b e c), b (tra a e c) e c (tra a e b)**.

L'unità strutturale di base ovvero **CELLA ELEMENTARE** può essere scelta arbitrariamente, ma si scelgono **in genere in modo da generare una cella più semplice e conveniente**, ovvero si cerca di scegliere una **cella che ha volume minimo ed angoli più vicini a 90°**. Inoltre, si cerca di scegliere una **cella che abbia le stesse proprietà di simmetria del cristallo macroscopico**.

La **cella elementare** viene anche scelta in modo che ciascun **atomo o ione che si trovi nella cella sia circondato dal medesimo intorno**. Altrimenti, l'unità considerata non è una cella elementare ovvero l'unità ripetitiva del reticolo cristallino.

In un reticolo cristallino **ogni incrocio di piani cristallografici = nodo cristallografico ha un ugual intorno** e, di conseguenza, la cella elementare si ripete in tutto il cristallo senza lasciare lacune, coincidendo volta a volta con ogni posizione atomica.

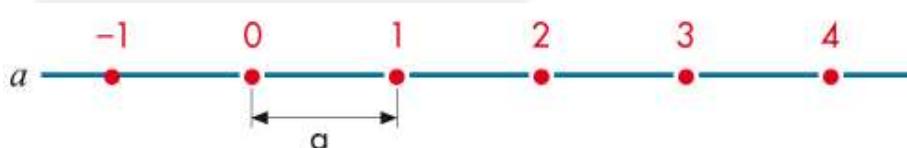
Pertanto essa deve avere una forma di un **parallelepipedo**.



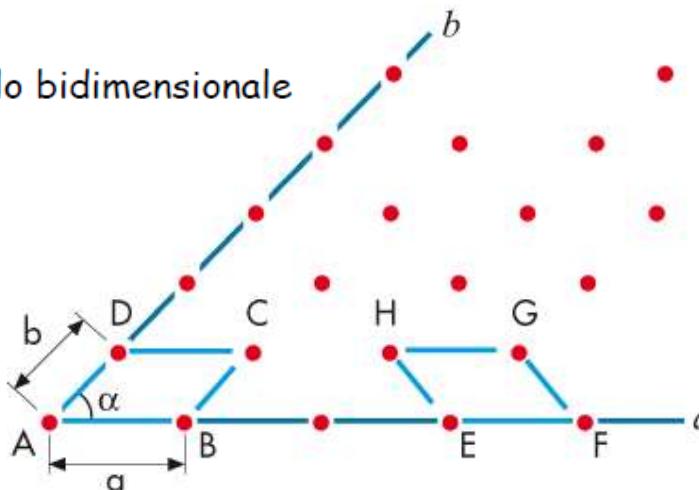
Concetti di struttura nei solidi cristallini

- Le particelle (atomi in un metallo, ioni in un cristallo ionico, ad es. NaCl, molecole) sono disposte in modo regolare e tale ordine si ripete in tutto il cristallo.

- reticolo mono-dimensionale



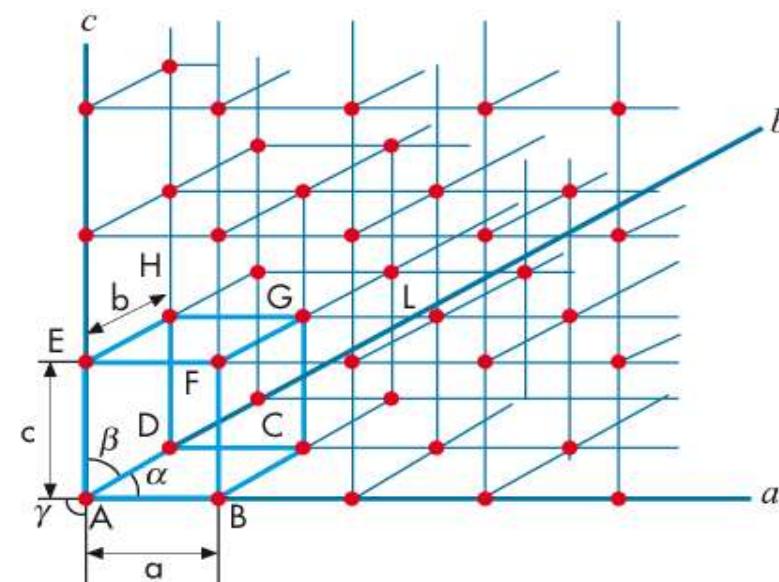
- reticolo bidimensionale



- In rosso è riportato un esempio di cella elementare (bidimensionale) che ripetendosi nello spazio dà luogo al reticolo cristallino.

- IL RETICOLO CRISTALLINO TRIDIMENSIONALE È FORMATO DALLA RIPETIZIONE SPAZIALE DELLA CELLA ELEMENTARE TRIDIMENSIONALE.

- OGNI CELLA ELEMENTARE HA DEGLI ELEMENTI DI SIMMETRIA (assi di rotazione, piani di riflessione, centri di simmetria) del cristallo. Nella Figura è riportata una cella elementare in un reticolo cristallino tridimensionale.



Concetti di struttura nei solidi cristallini

Si può dimostrare che le strutture cristalline possono essere raggruppati in 7 diversi sistemi (celle elementari):

- Cubico (NaCl, Cu)
- Tetragonale
- Rombico
- Trigonale
- Esagonale (grafite, quarzo)
- Monoclino
- Triclino

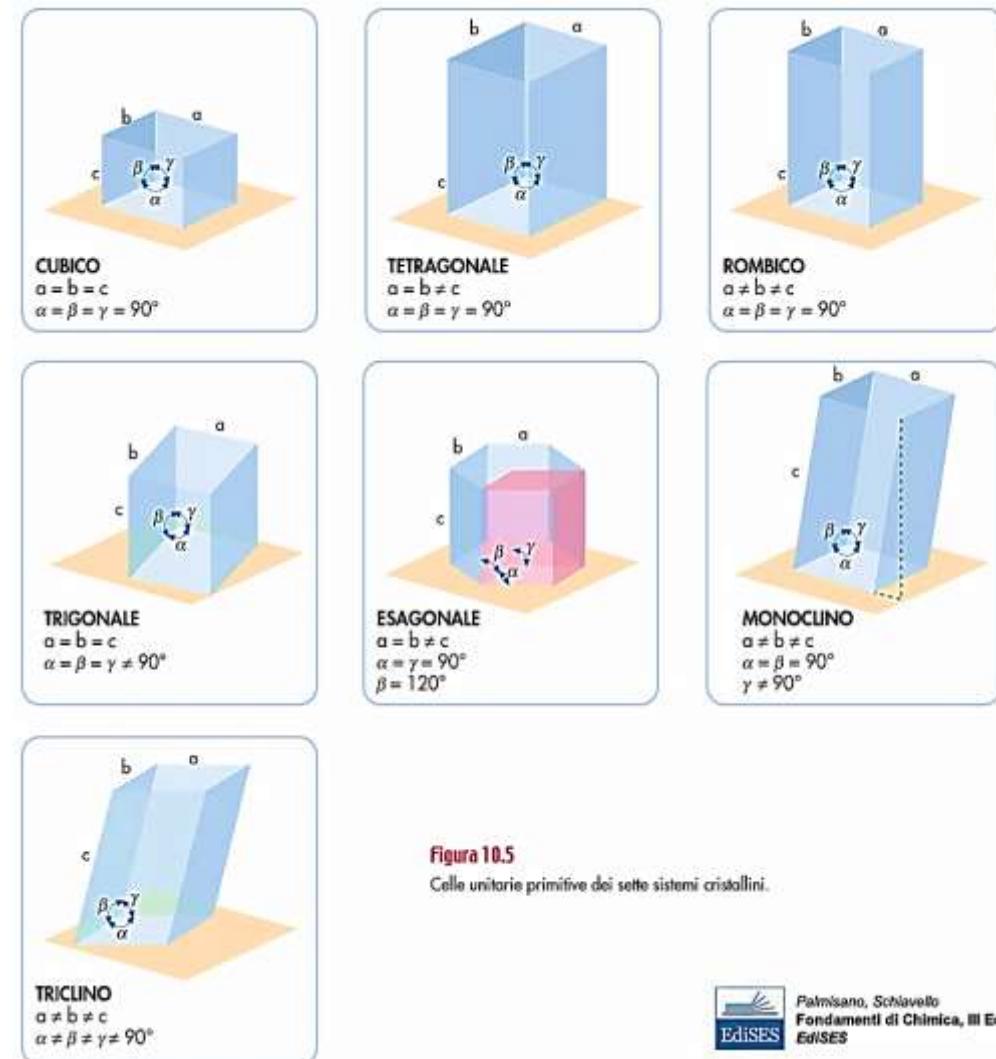


Figura 10.5

Celle unitarie primitive dei sette sistemi cristallini.

Concetti di struttura nei solidi cristallini

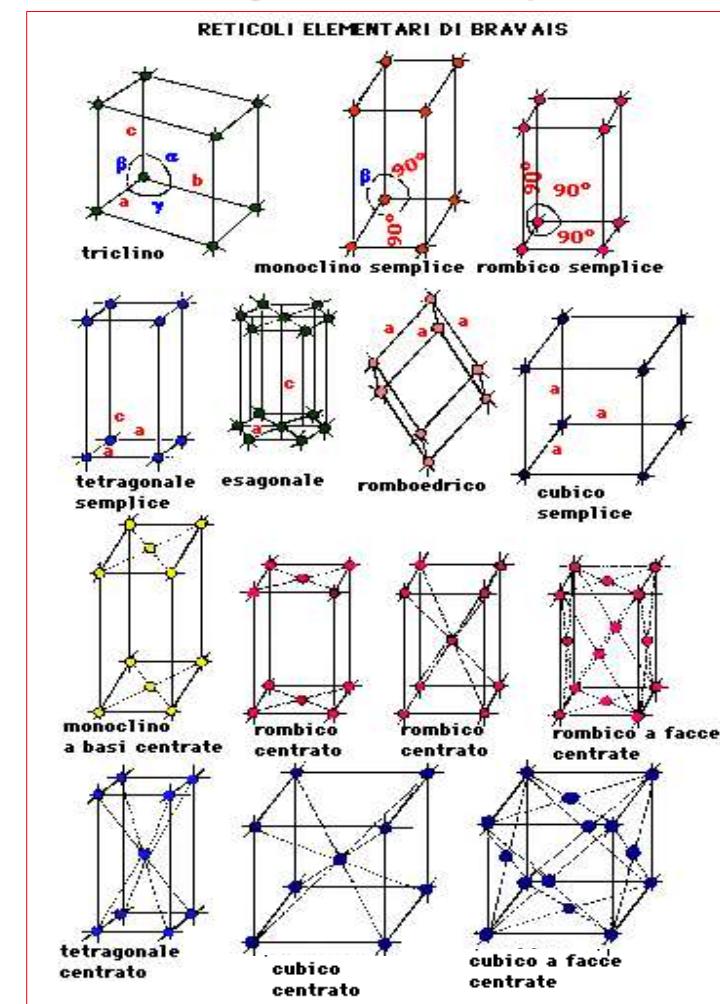
Come detto, **la cella deve essere scelta in modo che ciascun atomo abbia lo stesso intorno** in modo da poter descrivere per traslazione unitaria tutto il cristallo.

Nel 1848, **A. Bravais** dimostrò che vi sono **in tutto 14 possibili distribuzioni spaziali** degli atomi nei 7 sistemi cristallografici **che soddisfano questa condizione**.

I tipi di **reticolli di Bravais** sono i seguenti:

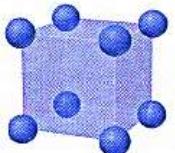
1. **primitivo o semplice (P)**
2. **a facce centrate (F)**
3. **a corpo centrato (I)**
4. **a base centrata (A,B,C a seconda della faccia centrata: A significa che la faccia opposta al piano bc è centrata).**

Non tutti i tipi di reticolli sono permessi per i vari sistemi cristallografici, i reticolli permessi sono:

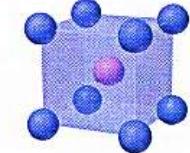


Concetti di struttura nei solidi cristallini

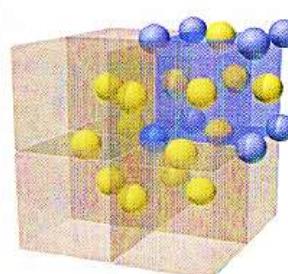
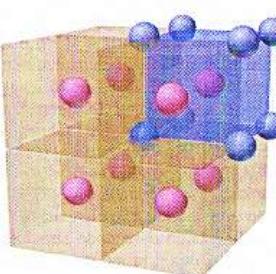
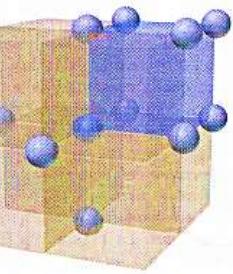
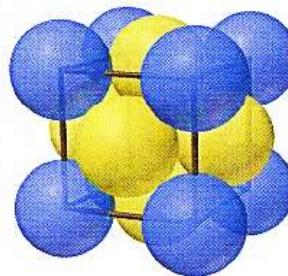
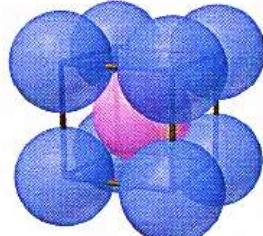
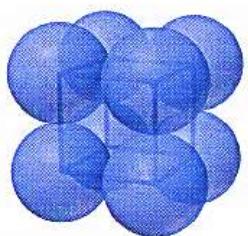
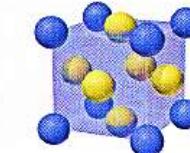
A Cella elementare cubica semplice



B Cella elementare cubica a corpo centrale



C Cella elementare cubica a facce centrali

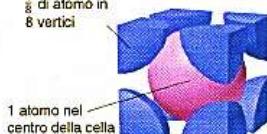


$$\frac{1}{8} \text{ di atomo in 8 vertici}$$



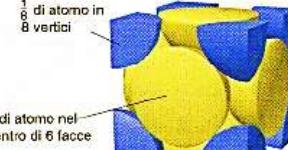
$$\text{Atomi/cella elementare} = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

$$\frac{1}{8} \text{ di atomo in 8 vertici}$$



$$\text{Atomi/cella elementare} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$

$$\frac{1}{8} \text{ di atomo in 8 vertici}$$



$$\text{Atomi/cella elementare} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$

Modelli cristallografici utilizzati nel 19° secolo per evidenziare come la diversa ripetizione nello spazio della stessa "cella elementare" determini differenti forme cristalline.

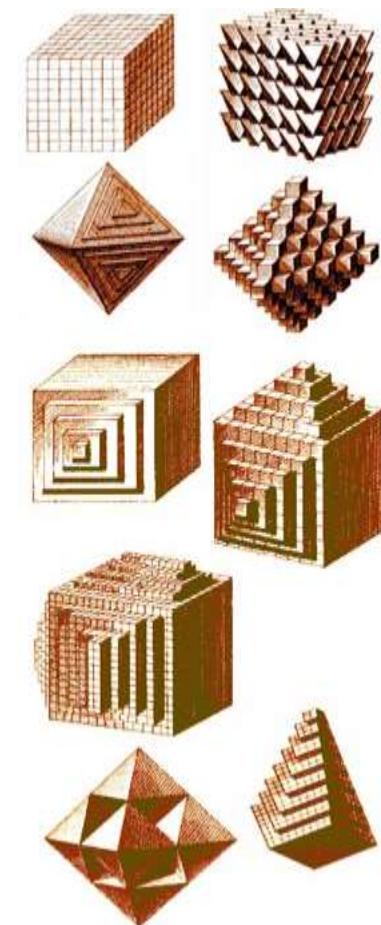
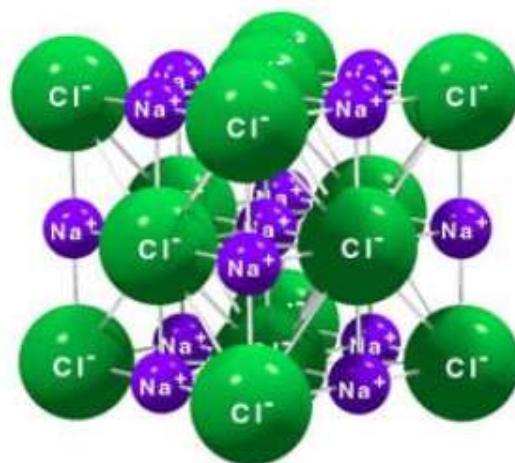
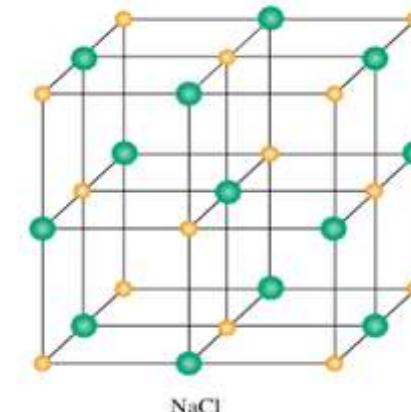


Figura 12.26 Le tre celle elementari cubiche. A. Cella elementare cubica semplice. B. Cella elementare cubica a corpo centrale. C. Cella elementare cubica a facce centrali. Prima riga: Disposizioni cubiche di atomi in vista espansa. Seconda riga: Visualizzazione space-filling di queste disposizioni cubiche. Per chiarezza, gli atomi nei vertici sono rappresentati in blu, gli atomi nel centro del corpo della cella in rosa e gli atomi nel centro delle facce in giallo. Terza riga: Una cella elementare (ombreggiatura blu, in alto a destra dietro) in una porzione del cristallo. Una particella (blu scuro in centro) circondala dal numero dato di primi vicini indica il numero di coordinazione. Riga inferiore: Numeri totali di atomi nelle celle elementari effettive. La cella elementare cubica semplice ha un solo atomo, la cella elementare cubica a corpo centrale ne ha due, e la cella elementare cubica a facce centrali ne ha quattro.

Concetti di struttura nei solidi cristallini



Disposizione degli ioni nel
Reticolo cubico di NaCl:
 Na^+ n.c. = 6
 Cl^- n.c. = 6



L'ordine a livello microscopico si riflette anche a livello macroscopico

Cristallo di NaCl



N.B.: tutti i composti ionici binari formati da metalli alcalini e da un alogeno, ad eccezione dei sali di cesio (Cs), hanno una struttura simile a quella del cloruro di sodio (NaCl), con numero di coordinazione 6.

Esempi a livello macroscopico dei sette sistemi cristallini, ordinati per contenuto di simmetria decrescente

Il riempimento dello spazio da parte della materia inorganica, e la sua intima natura strutturale, sono completamente e totalmente riconducibili a tale ordinamento classificativo, e alle leggi di simmetria che ne derivano; tali leggi determinano la natura e le forme dei cristalli dei minerali, che da millenni stupiscono e affascinano la sensibilità estetica dell'uomo, e il cui studio e utilizzazione hanno reso possibile lo sviluppo della civiltà.

1. Cubico, a più elevata simmetria, che determina una profusione di forme possibili, semplici e composite



galena

4. Esagonale, con forme principali prismatiche e piramidali a base esagonale



vanadinite

2. Tetragonale, le cui forme fondamentali sono il prisma e la piramide a base quadrata



vesuvianite

3. Trigonale, la cui forma fondamentale è il romboedro, insieme al prisma a base triangolare



rodocrosite

7. Triclinico, che presenta come unico elemento di simmetria il centro



axinite

5. Rombico, con prismi a varia angolatura e le piramidi corrispondenti come forme principali



zolfo

6. Monoclinico, le cui forme sono essenzialmente determinate da prismi a ridotta simmetria, e che raccoglie la maggior parte delle specie mineralogiche



gesso



Impaccamenti compatti di sfere

La struttura di molti solidi costituiti da particelle della stessa dimensione può essere facilmente derivata dal MODELLO DI IMPACCAMENTO DEGLI ATOMI considerandoli come sfere rigide che sono poste a contatto. È evidente che facendo così assumiamo che ogni atomo abbia un proprio raggio che sarà a seconda del tipo di solido un raggio di van der Waals nei cristalli atomici e quelli molecolari, mentre nei cristalli ionici saranno raggi ionici, raggi covalenti in quelli covalenti, etc.

La maggior parte dei metalli, come anche sostanze semplici quali, per esempio, i gas nobili, H_2 , HCl , $NaCl$, tendono a cristallizzare in uno o più tipi di reticolì cristallini che permettono il massimo impaccamento possibile di particelle; ciò si può rappresentare come un impaccamento (o impacchettamento) compatto di sfere (le sfere simulano atomi o ioni).

Le **2 strutture "COMPATTE"** sono quella **cubica a facce centrate** e quella **esagonale**.

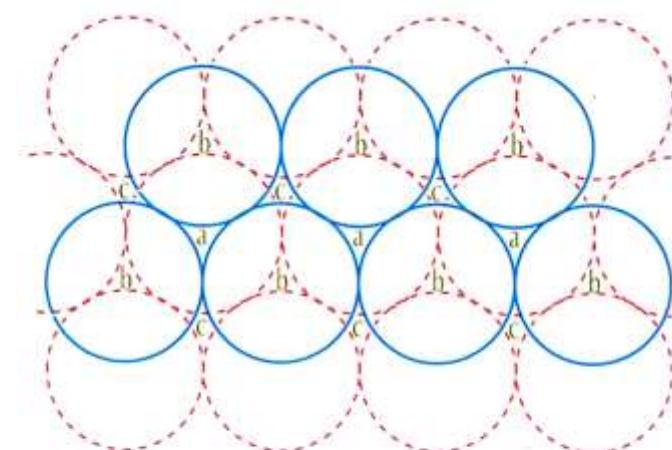
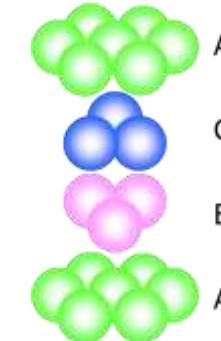
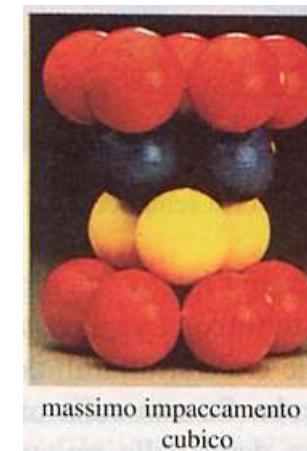
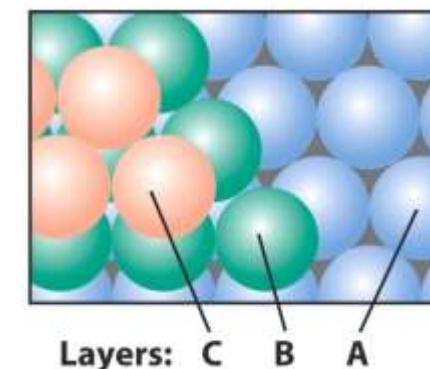
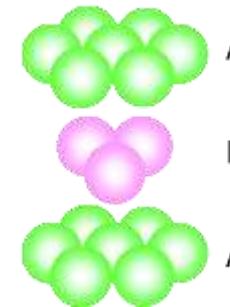
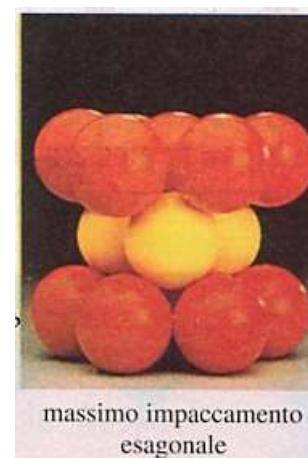
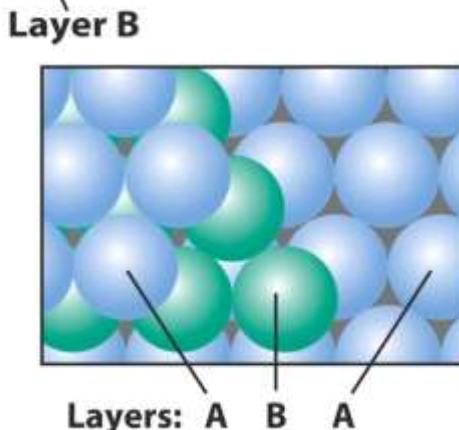
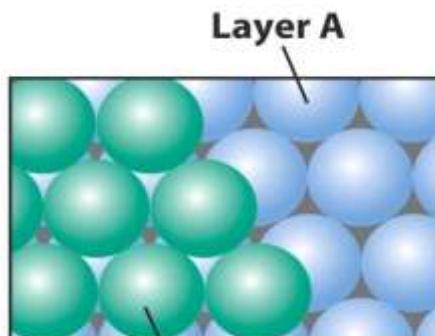


FIGURA 25.4.2 Impaccamento compatto di sfere sovrapposte a quelle del piano precedente.

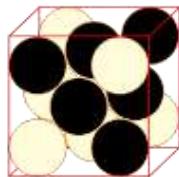
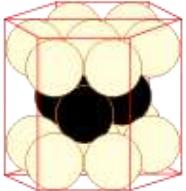
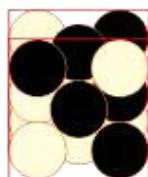
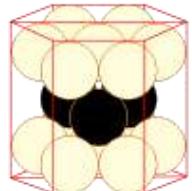
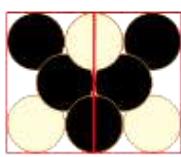
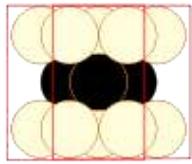
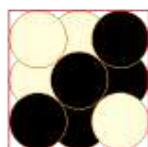
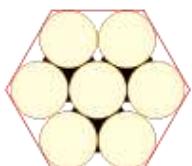
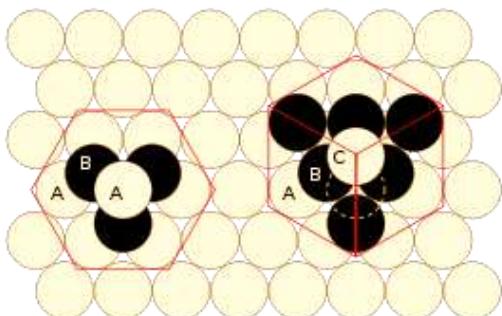


Impaccamenti compatti di sfere

Se noi sovrapponiamo un altro strato esagonale compatto alla sequenza dei piani riportata prima, possiamo osservare che il terzo può essere in corrispondenza del primo strato, oppure invertito creando sequenze di piani del tipo ABA (h.c.p. : hexagonal close packing = esagonale compatto) oppure sequenze del tipo ABCABC... creando un cubico compatto (c.c.p.: cubic compact packing = cubico compatto).



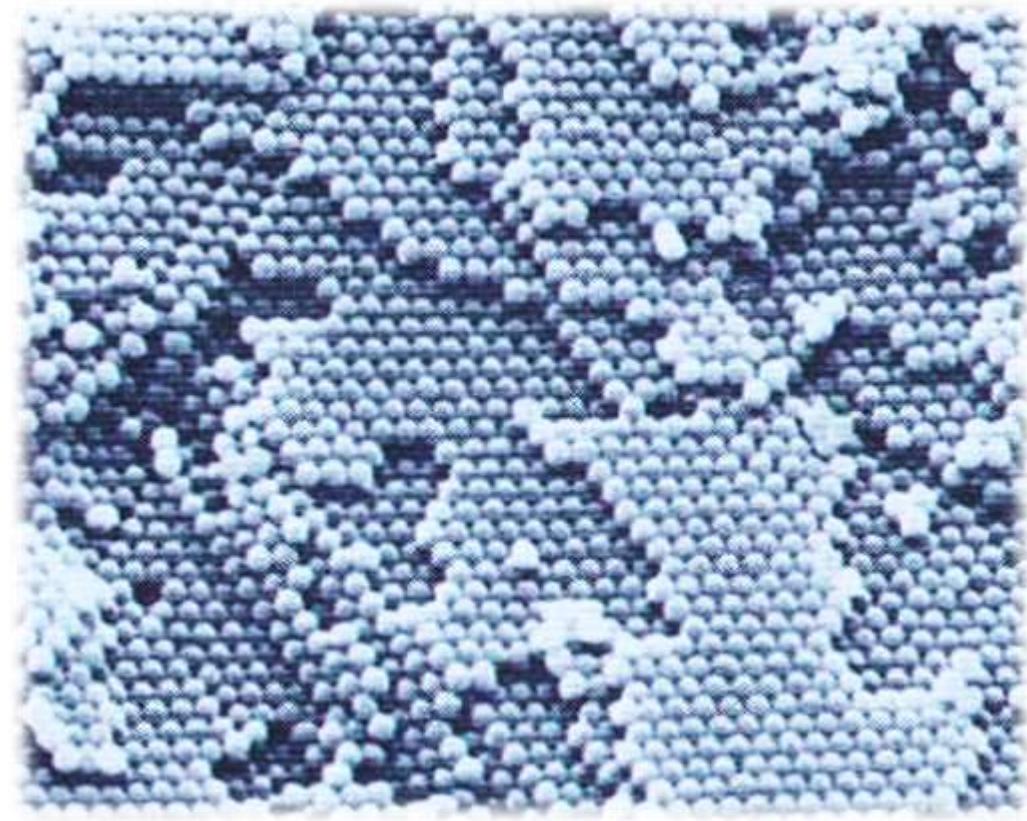
Impaccamenti compatti di sfere



h.c.p. :
**hexagonal close
packing =
esagonale
compatto**

e

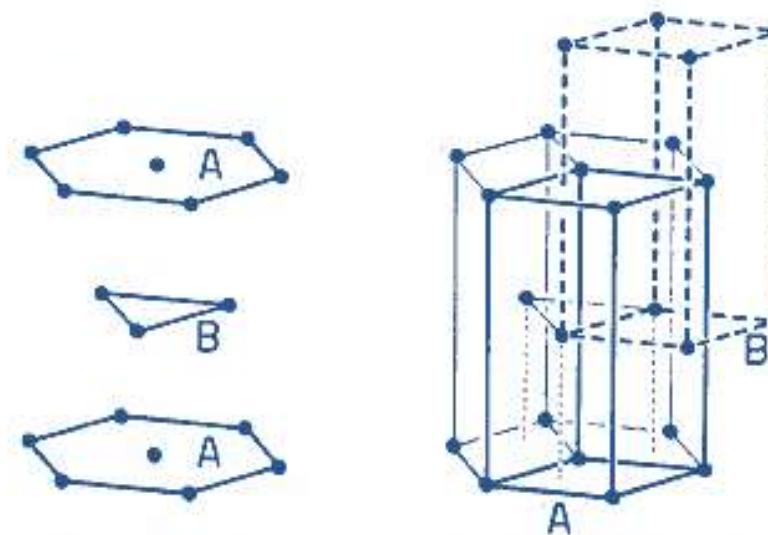
**c.c.p.: cubic
compact packing
= cubico
compatto**



Scanning electron micrograph of an OPAL with chalky appearance showing hexagonal packing of silica spheres (diameter of spheres approximately 3000 Angstrom).

Impaccamenti compatti di sfere

Non è forse immediato rendersi conto come questi impaccamenti siano correlati con i reticolii di Bravais, tuttavia, il **cubico compatto** corrisponde ad un **reticolo cubico a facce centrali** mentre l'**esagonale compatto** corrisponde ad un **reticolo esagonale primitivo**.



Relazione tra impaccamento esagonale compatto e la struttura esagonale compatta: le sfere sono disposte ai nodi di due reticolii esagonali slittati l'uno rispetto all'altro di $2/3$, $1/3$, $1/2$.

È importante da notare che nelle **strutture compatte** (h.c.p. e c.c.p.) il numero di coordinazione ovvero il numero degli atomi primi vicini è 12. Il volume occupato è 74 % del volume totale.

Impaccamenti compatti di sfere

Come si può osservare dalla Tabella, **molti metalli cristallizzano in questi due sistemi** ovvero adottano un impaccamento esagonale compatto o cubico a facce centrate.



cella
esagonale
compatto



cella
cubica corpo
centrato

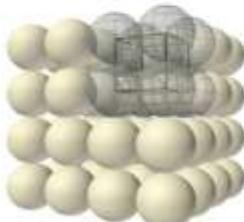
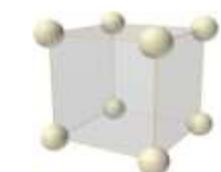


ella
ubica facce
entrate

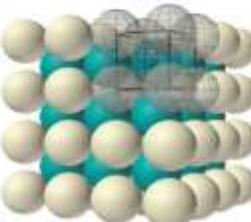
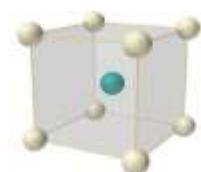
Impaccamento di sfere

Oltre alle strutture compatte, si incontrano spesso strutture leggermente più aperte come il **cubico a corpo centrale** oppure **cubico semplice o primitivo** che deriva da un impaccamento di atomi a 90° .

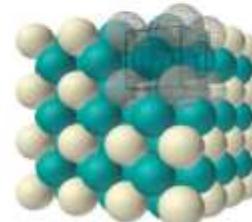
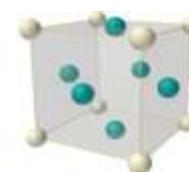
*È da notare che in una struttura **cubica a corpo centrale** il numero di coordinazione è 8. Il volume occupato è **68 %**. Mentre, la struttura **cubica semplice** ha un numero di coordinazione 6 ed un volume occupato del **52 % circa**.*



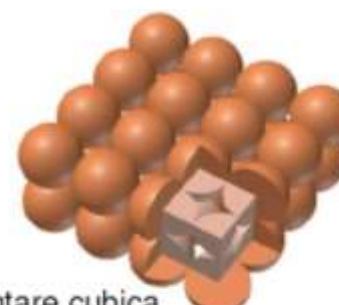
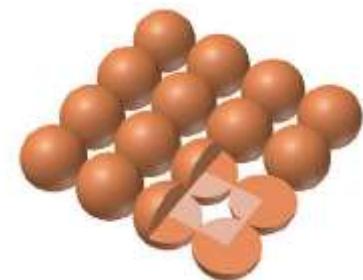
(a) Simple cubic



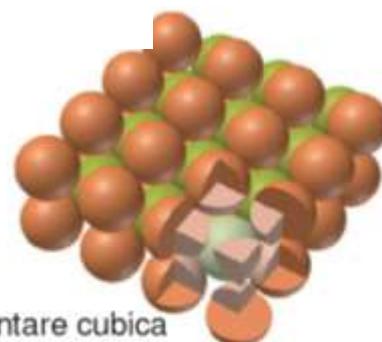
(b) Body-centered cubic



(c) Face-centered cubic



Cella elementare cubica semplice (riempimento dello spazio = 52%)



cella elementare cubica a corpo centrale (riempimento dello spazio = 68%)



Impaccamento di sfere

Struttura cristallina esercita una grandissima influenza sulle proprietà fisiche del metallo



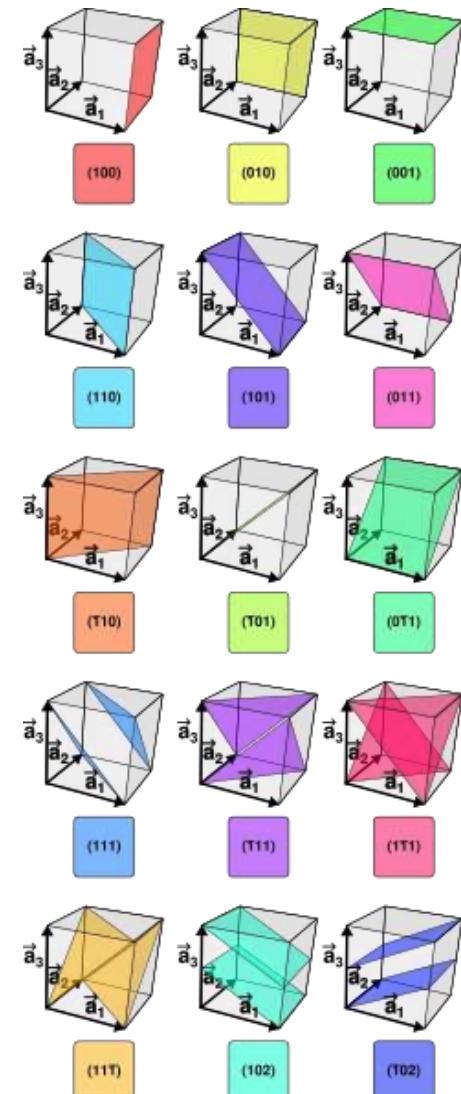
deformazione plastica ridotta per i reticolii esagonali rispetto a quelli cubici

Es: i metalli esagonali (e.g., Mg) sono meno duttili e malleabili di quelli cubici (e.g., Cu e Al)

Tipo di impaccamento:

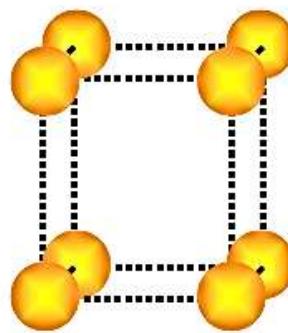
- **cubico-compatto** (molti piani cristallini densamente popolati): metalli molto malleabili (Au, Ag);
- **esagonale-compatto o cubico a corpo centrale** (pochi piani densamente popolati): metalli duri e fragili (Mo, W);
- **tetraedrico** per esigenze steriche (Sn grigio, Ge).

**Reticoli cubici > numero piani
slittamento di quelli esagonali**

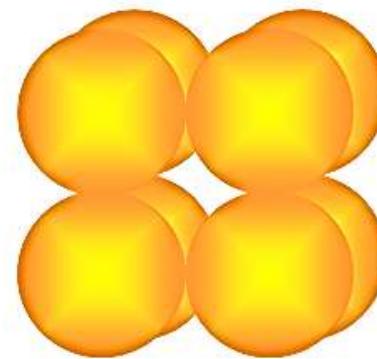


Impaccamento di sfere: esercizio

Calcolare il numero di atomi, il numero di coordinazione e il fattore di impaccamento del reticolo cubico semplice



rappresentazione tradizionale



rappresentazione con il modello delle sfere rigide

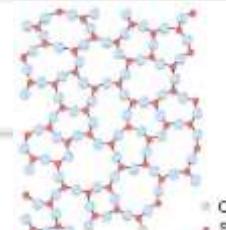
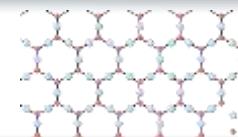
$$\text{n. atomi} = \frac{1}{8} \cdot 8 = 1$$

n. di coordinazione = 6

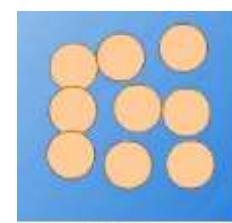
$$\text{fattore di impaccamento} = \frac{\text{volume totale sfere nel cubo}}{\text{volume totale cubo}} = \frac{\frac{1}{8} \cdot \left[8 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{1}{2}a \right)^3 \right]}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0,524$$

Solidi amorfì

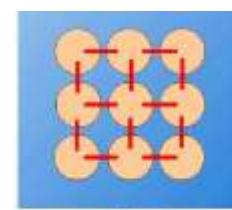
QUARZO



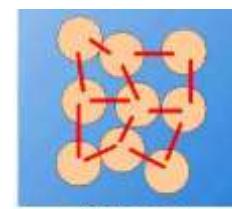
VETRO



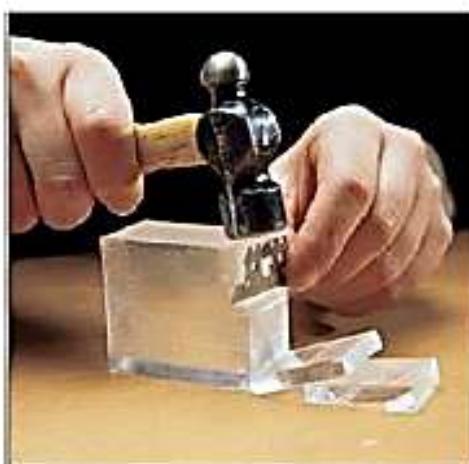
Liquido



Solido cristallino



Solido amorfo



Un cristallo di sale può essere diviso nettamente in cristalli sempre più piccoli che riproducono il cristallo più grande

Il vetro è un solido amorfo costituito da silicio ed ossigeno. La posizione dei suoi atomi non è ordinata su larga scala come nei cristalli di quarzo.



Solidi amorfi

Il vetro comune è il più tipico materiale amorfо, tanto che lo stato amorfо viene talvolta anche detto «stato vetroso»; come pure molti polimeri (e.g., polistirolo) e perfino alimenti come lo zucchero filato. Lo stato amorfо corrisponde ad una condizione termodinamica di liquido sottoraffreddato.

I materiali amorfi sono preparati spesso raffreddando velocemente il materiale fuso. Il raffreddamento riduce la mobilità delle molecole del materiale prima che possano stabilizzarsi termodinamicamente in una condizione ordinata.

I solidi amorfi possono esistere in due fasi distinte, quella *gommosa* e quella *vetrosa*. La temperatura a cui avviene la transizione (di secondo ordine) è denominata *temperatura di transizione vetrosa o Tg*. La Tg è una proprietà importantissima per svariati polimeri, e costituisce una soglia oltre la quale le caratteristiche del materiale cambiano notevolmente.

La disposizione degli atomi in un solido amorfо è molto simile a quella che si trova, in un determinato istante, in un liquido. Ciò porta spesso a definire i solidi amorfi come liquidi con una viscosità elevatissima. Tuttavia è infondata l'idea che un oggetto di vetro, in tempi lunghissimi, possa deformarsi colando.

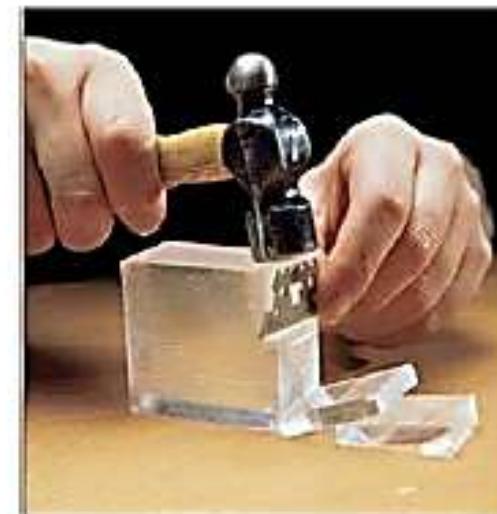
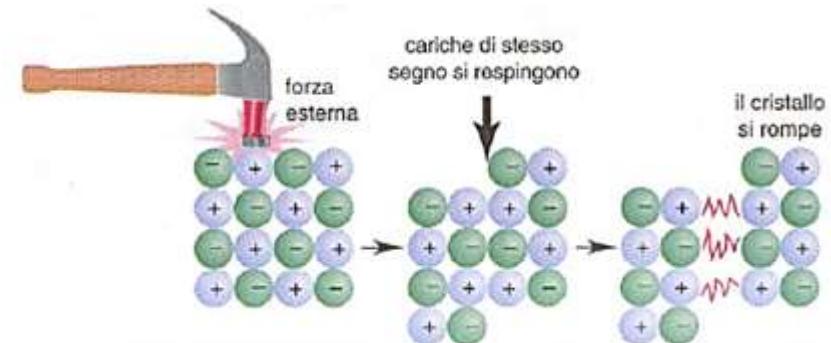
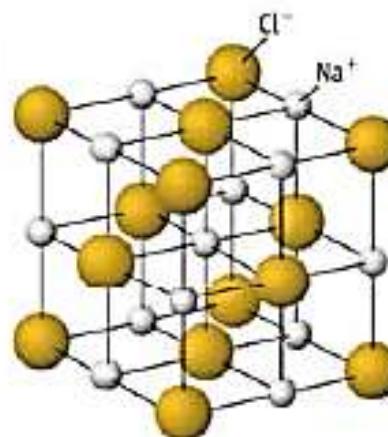
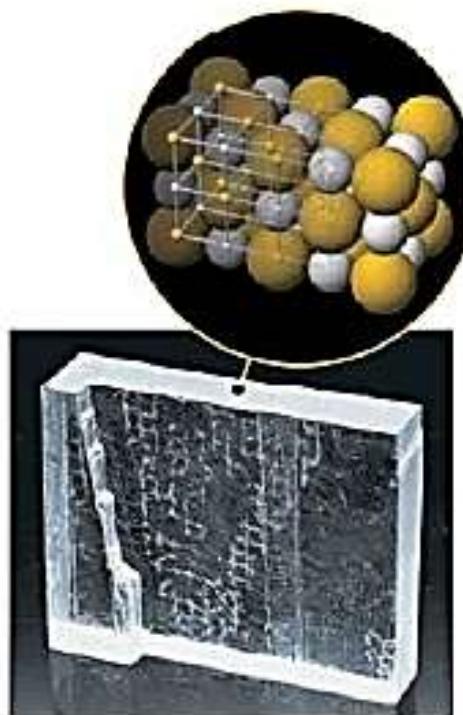
Una alterazione che un vetro può subire nel tempo è invece la **devetrificazione**, ossia la ricristallizzazione parziale o totale della massa vetrosa, con deformazione/rottura della stessa.



Solidi ionici

(ricorda legame ionico...)

- rigidità e durezza, ma facile sfaldabilità
- punti di fusione elevati
- cattiva conducibilità elettrica
- buona conducibilità allo stato fuso (o in soluzione)



Un cristallo di sale può essere diviso nettamente in cristalli sempre più piccoli che riproducono il cristallo più grande

Solidi metallici

(ricorda legame metallico...)

I solidi formati dagli elementi metallici allo stato elementare hanno proprietà decisamente diverse da quelle degli altri solidi:

- elevata conducibilità elettrica e termica
- effetto photoelettrico (capacità di emettere elettroni in seguito all'interazione con radiazioni elettromagnetiche)
- malleabilità e duttilità (rispettivamente la capacità di lasciarsi ridurre in lamine e in fili sottilissimi)



rame (Cu)



argento (Cu)



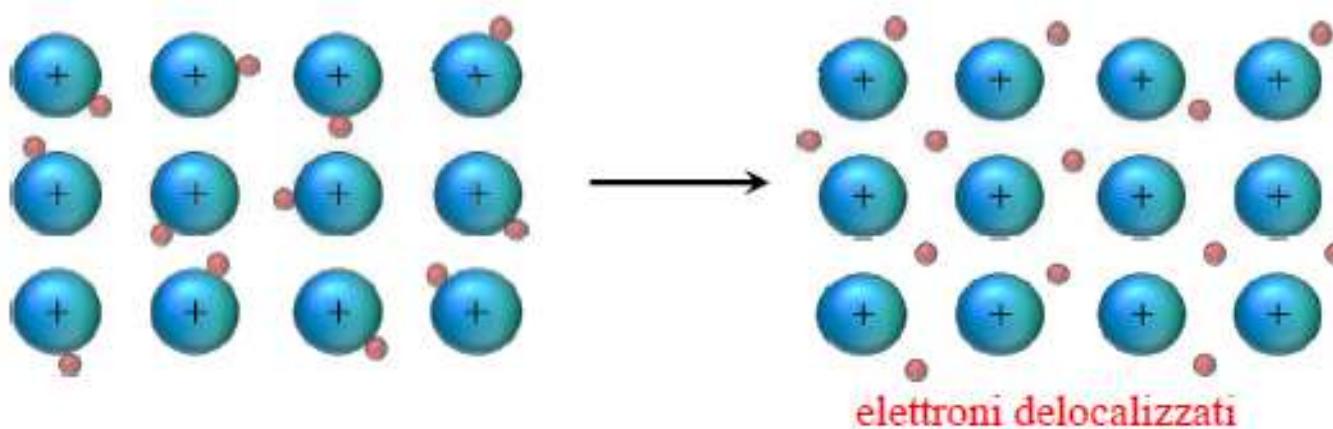
manganese (Mn)

Solidi metallici

(ricorda teoria delle bande...)

Queste caratteristiche si giustificano ammettendo che nel metallo gli **elettroni** siano **completamente liberi di muoversi** e che il solido sia organizzato in strati capaci di slittare con relativa facilità l'uno sull'altro.

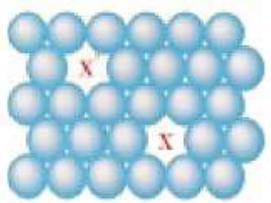
Tutto ciò si può spiegare supponendo che nei solidi metallici gli atomi siano tenuti insieme da un "terzo" tipo di legame, detto appunto **legame metallico**.



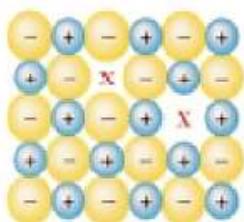
I solidi metallici sarebbero quindi costituiti da un **insieme ordinato di cationi**, immersi in "un mare" di **elettroni**, formato da tutti gli elettroni di valenza disponibili, uniformemente distribuiti o **delocalizzati** e in grado di muoversi liberamente in tutto il cristallo.

Tipi di difetti nei solidi cristallini

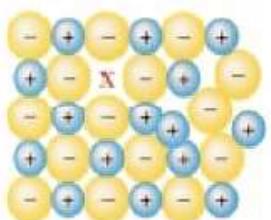
I difetti dei cristalli corrispondono a zone in cui viene a mancare l'ordine proprio del reticolo cristallino.



(a) Difetti di Schottky
in un metallo



(b) Difetti di Schottky
in un cristallo ionico



(c) Difetto di Frenkel
in un cristallo ionico

FIGURA 19.28 Difetti di punto
in un reticolo cristallino. La let-
tera X rossa indica una vacanza.

DIFETTI PUNTUALI:

1. Difetti di Schottky: **assenza** di atomi (a-cristalli metallici) o ioni (b-cristalli ionici) in siti in cui dovrebbero trovarsi;
2. Difetti di Frenkel: **presenza** di atomi (cristalli metallici) o ioni (c-cristalli ionici) in siti in cui NON dovrebbero trovarsi;
3. Centri -F o centri di colore: anioni sostituiti da elettroni, con la conseguenza che il cristallo ionico si colora.

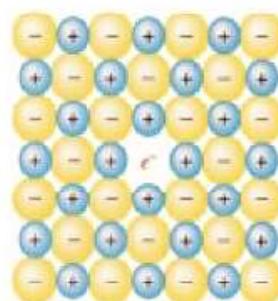


FIGURA 19.29 Un centro-F in
un reticolo cristallino.



FIGURA 19.30 I cristalli di fluoruro di cal-
cio, CaF₂, quando sono puri hanno un colore
bianco, ma il campione di fluoruro di calce
(fluorite) mostrato in figura è di colore rosso-
porpora in quanto è ricco di centri-F. Questi
sono punti del reticolo dove un anione F⁻
viene sostituito da un singolo elettrone. (Low-
Lemmerling)

XRD e legge di Bragg

La Diffrazione di Raggi X permette di studiare la disposizione spaziale delle particelle in un cristallo, quindi la sua struttura.

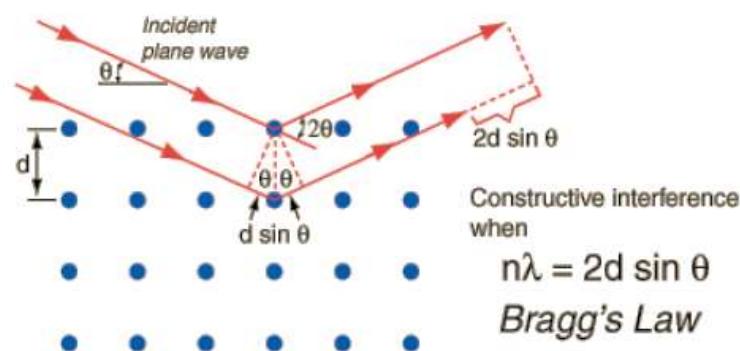
I raggi X sono radiazioni ad elevata energia, quindi molto penetranti: è possibile studiare le distanze atomiche, quindi la struttura dei cristalli. Avendo elevata energia, hanno lunghezza d'onda bassa, ovvero dell'ordine delle distanze atomiche (\AA).

Un fascio di radiazione monocromatica viene diffuso quando i fotoni X collidono con gli elettroni atomici.

La diffrazione di raggi X si ha quando le lunghezze d'onda diffuse interferiscono l'una con l'altra.

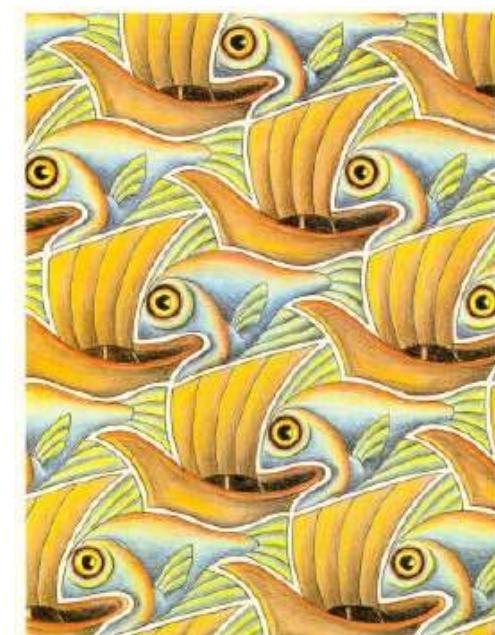
Quasi tutte le sostanze hanno un certo grado di ordine o periodicità nell'arrangiamento degli atomi costituenti.

La diffusione da parte di queste strutture periodiche dà origine alla diffrazione, secondo la legge di Bragg:



$n = \text{numero intero (ordine della diffrazione)}$
 $2dsin\theta = \text{differenza di cammino ottico}$

Si può ricoprire completamente ed in modo periodico un piano con oggetti senza simmetria?



Ciò che importa non è la natura del poligono (la piastrella),
ma la forma dell'oggetto e la sua orientazione.

I diversi oggetti sono *mutuamente complementari*.

Piastrella:

idealizzazione geometrica del periodo di ripetizione.

Contenuto della piastrella:

oggetto con forma ed orientazione.

Cristallo:

Ripetizione periodica di oggetti (dalle forme più disparate), in 1, 2 o 3 dimensioni.

Esempio: Studi grafici di M.C. Escher (anni '40 e '50).
<http://www.WorldOfEscher.com/>



Le leghe

Il termine **LEGA** si usa solo per quei **materiali nei quali le aggiunte di altri elementi a un metallo sono intenzionali e hanno lo scopo di modificarne, migliorandole, alcune particolari proprietà**: pertanto una massa metallica nella quale siano presenti in piccole quantità elementi estranei derivanti dalla natura del minerale di partenza e dal processo di fabbricazione (impurezze) non può essere considerata una lega.

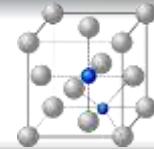
La maggior parte delle leghe di uso comune, tra cui i **bronzi**, gli **ottoni**, ecc., sono costituite **solo** da **elementi metallici**; tuttavia, la **lega più importante**, e cioè l'**acciaio**, è costituita da un **elemento metallico**, il ferro, legato con un **elemento non metallico**, il carbonio; le percentuali di elementi non metallici contenute nelle leghe di interesse tecnico sono però in genere basse o addirittura minime. **Secondo il numero degli elementi fondamentali che le costituiscono, le leghe si dividono in binarie, ternarie, ecc...**

All'esame microscopico la **maggior parte** delle leghe presenta una **struttura omogenea formando una soluzione solida**; altre, invece, hanno **struttura eterogenea**. La grossezza della grana cristallina di una determinata lega dipende in larga misura dalla maggiore o minore velocità con la quale la lega è stata fatta solidificare, e anche da eventuali processi di ricottura ai quali essa è stata sottoposta.



Le leghe

ACCIAIO



Nelle **leghe ottenute per fusione**, le più numerose, gli atomi degli elementi di lega (soluto) si dispongono nel reticolo cristallino dell'elemento base (solvente) secondo modalità diverse.

Se gli atomi degli elementi di lega hanno dimensioni circa eguali e sono legati a quelli del metallo base con forze pari a quelle che legano fra loro gli atomi della stessa specie, essi vanno a sostituirsi nel reticolo cristallino ad altrettanti atomi del metallo base con una distribuzione in genere casuale, dando luogo alla formazione delle **soluzioni solide sostituzionali disordinate**.

Se le forze di attrazione fra atomi di natura diversa sono maggiori di quelle fra atomi della stessa specie si possono formare soluzioni solide in cui gli atomi di una specie risultano circondati da atomi dell'altra specie. Tali strutture vengono denominate **soluzioni solide sostituzionali ordinate (superreticolari)** e si hanno quando i metalli componenti la lega presentano caratteristiche elettrochimiche simili.

Quando invece un metallo è più elettronegativo dell'altro si ha la tendenza alla formazione di un materiale che ha le **caratteristiche tipiche di un composto chimico** e che viene denominato **composto intermetallico**.

Se le forze di attrazione fra atomi di natura diversa sono minori di quelle fra atomi della stessa specie, si ha nella lega la tendenza alla formazione di raggruppamenti di elementi della stessa specie e la **struttura cristallina** risulterà **eterogenea**, cioè caratterizzata da una miscela di fasi costituite da grani alternati dei metalli puri componenti, se questi sono completamente immiscibili, o delle rispettive soluzioni solide primarie, se essi presentano una parziale miscibilità.

Un **caso particolare** si ha quando gli atomi degli elementi di lega hanno dimensioni molto piccole (per esempio gli atomi dell'idrogeno, dell'azoto, del carbonio e del boro); questi possono allora inserirsi negli spazi vuoti, o interstizi, della struttura cristallina del metallo base dando luogo così alla formazione di una **soluzione solida interstiziale (e.g., acciaio)**.



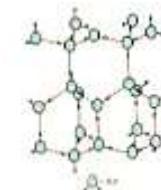
Solidi molecolari

Sono costituiti da **molecole**, che possono essere tenute insieme da forze di van der Waals, ad esempio lo I₂ cristallino e molti altri cristalli molecolari di elementi non metallici) o da **legami a idrogeno** (ad esempio il ghiaccio).

Per la natura dei legami che tengono insieme le particelle, i solidi molecolari sono caratterizzati da:

- consistenza tenera
- bassi punti di fusione
- bassi punti di ebollizione (volatilità)
- cattiva conducibilità elettrica

Solidi molecolari Il ghiaccio



CO₂ solido (ghiaccio secco)



I₂ cristallino

Solidi reticolari o covalenti

Sono costituiti da atomi, tenuti insieme da forti legami covalenti. Esempi classici di cristalli di questo tipo sono il carbonio elementare, sia in forma di diamante che di grafite, e il quarzo (SiO_2).

- consistenza dura
- alti punti di fusione
- alti punti di ebollizione (volatilità)
- cattiva conducibilità elettrica



SiO_2 ($T_{\text{fusione}} = 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$)



Allotropia - polimorfismo

ALLOTROPIA (*dal greco allos = altro e tropos = modo*), è una denominazione applicata da Jons Jacob Berzelius alla **proprietà di esistere in diverse forme, presentata da alcune sostanze**. Le **diverse forme** sono note come **ALLOTROPI**.

Alcuni **esempi classici** di elementi che hanno forme allotropiche sono il **fosforo** (nelle forme "rosso", "bianco", "purpureo", etc.), l'**ossigeno** (O_2 e l'ozono O_3) ed il **carbonio** (nelle forme grafite, diamante, fullerene, nanotubi ed altri allotropi del carbonio).

L'allotropia si riferisce specificamente alla struttura del legame chimico esistente fra atomi dello stesso tipo e non deve essere confusa con l'esistenza di differenti stati fisici, come per l'acqua che può esistere come gas (vapore), un liquido (acqua), oppure solido (ghiaccio). Queste fasi dell'acqua non sono forme allotropiche poiché sono prodotte da cambiamenti dei legami fisici esistenti fra le diverse molecole dell'acqua piuttosto che da modificazioni del legame chimico delle molecole stesse.

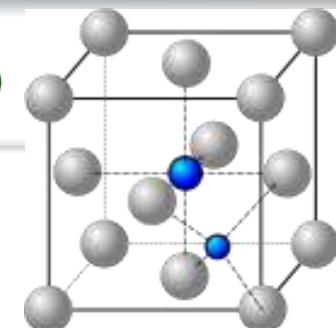
Ciascun allotropo di un elemento può esistere nelle diverse fasi solida, liquida o gassosa.

Comunemente, l'**allotropia si riferisce ad elementi puri allo stato solido** mentre il **POLIMORFISMO** si può riferire più genericamente anche a composti solidi che possono presentare più forme cristalline.

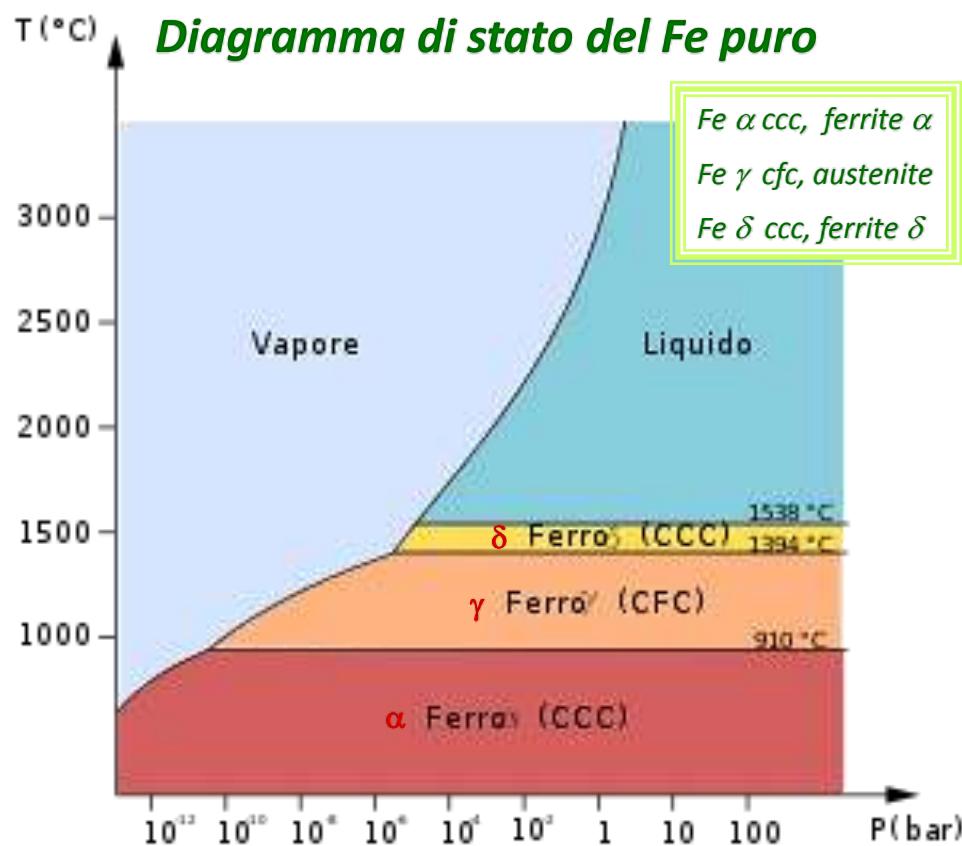


Allotropia - metalli

ACCIAIO



Alcuni metalli possono esistere in diverse forme cristalline a seconda delle condizioni di pressione e temperatura.



Es: **Fe α , γ , δ** o **Ti α , β**

N.B. Tale fenomeno ha una **grande importanza dal punto di vista tecnologico**, e.g. nei processi metallurgici: infatti i diversi stati allotropici di un metallo presentano per lo più **rilevanti differenze nelle proprietà** meccaniche, elettriche, ecc.

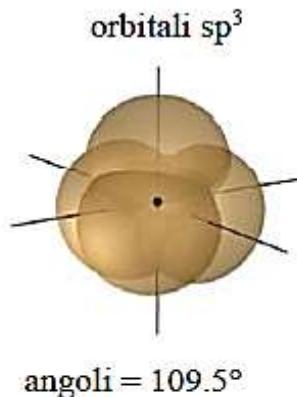
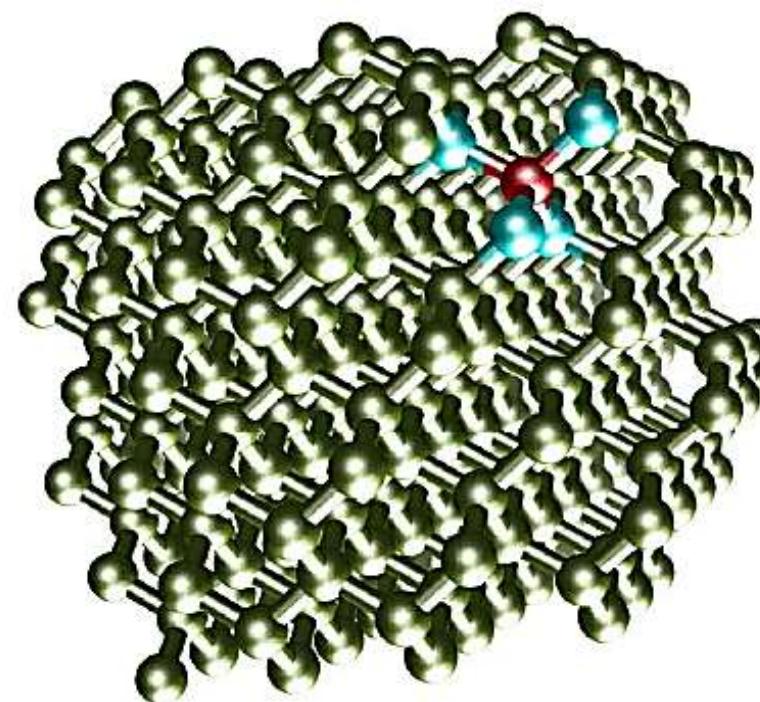
Così, il ferro dà luogo a stati allotropici diversi: il ferro γ , stabile alle alte temperature, può formare con il carbonio soluzioni solide che prendono il nome di austenite, mentre ciò non si verifica ad es. per lo stato allotropico del ferro stabile alla temperatura ambiente, il ferro α .

Un acciaio, sottoposto al processo di **tempra**, cioè portato a **temperatura elevata e poi raffreddato bruscamente**, conserva anche a temperatura ambiente la struttura austenitica, alla quale corrisponde tra l'altro un'elevata durezza: tale struttura risulta allora metastabile, ma la sua velocità di trasformazione nella forma stabile è in pratica nulla, per cui essa si conserva pressoché indefinitamente.

Allotropia - il caso del carbonio

Come nel caso degli **allotropi del carbonio**, **determinate caratteristiche fisiche possono differire drasticamente da un allotropo ad un altro**. Nel **diamante** ciascun atomo è collegato ad altri 4 atomi secondo un **reticolo a tetraedro** (un atomo al centro, legato ai 4 atomi nei vertici del tetraedro).

Nel diamante gli atomi di carbonio hanno tutti **ibridazione sp^3** ; il cristallo ha quindi una struttura tetraedrica. È caratterizzato da estrema durezza, un punto di fusione elevatissimo e pessima conducibilità elettrica.

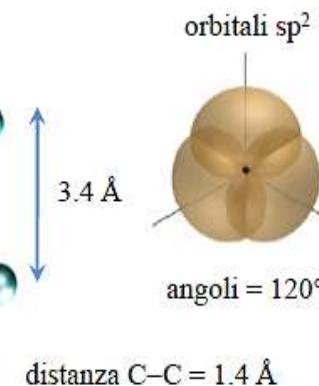
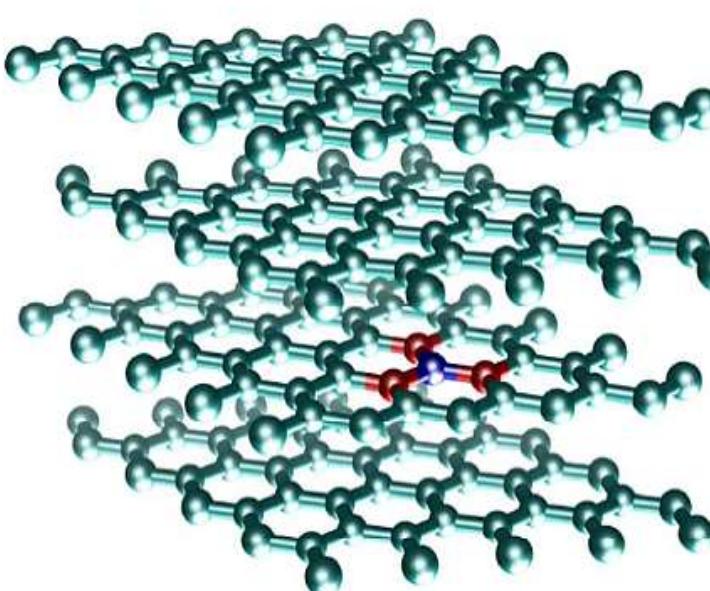


distanza C–C = 1.5 Å

Allotropia - il caso del carbonio

Diversamente, nella **grafite** ciascun atomo è saldamente legato ad altri tre atomi formando **lamine esagonali** (piani di grafene). Queste lamine esagonali sono **impilate con altre lamine con le quali sono blandamente legate**, giustificandone così la **bassissima durezza Mohs** (valore 1.5, paragonata a 10 per il diamante).

La **grafite** è una forma allotropica del diamante. Nella grafite ogni atomo di carbonio ha **ibridazione sp^2** (reticolo esagonale) nel cristallo si può riconoscere una organizzazione in **strati sovrapposti**, tenuti insieme da interazioni di van der Waals. Questo spiega la facile sfaldabilità della grafite e il suo uso come lubrificante. Per la presenza di numerosi elettroni π , delocalizzati su ciascuno strato, la grafite è un buon conduttore di corrente.



**Lithium
battery**

Scala Mohs: criterio empirico per la valutazione della durezza dei materiali. Assume come riferimento la durezza di 10 minerali, ciascuno è in grado di scalpare quello che lo precede ed è scalfito da quello che lo segue.

Scala Mohs (minerali di riferimento)

Teneri (si scalpiscono con l'unghia)

1. Talco
 2. Gesso
- grafite

Semi duri (si rigano con una punta di acciaio)

3. Calcite
4. Fluorite
5. Apatite

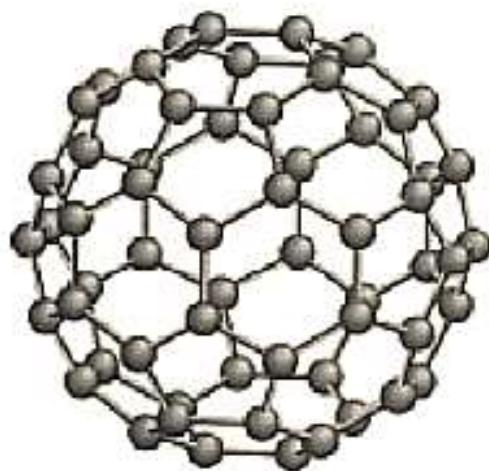
Duri (non si rigano con una punta di acciaio)

6. Ortoclasio
7. Quarzo
8. Topazio
9. Corindone
10. Diamante

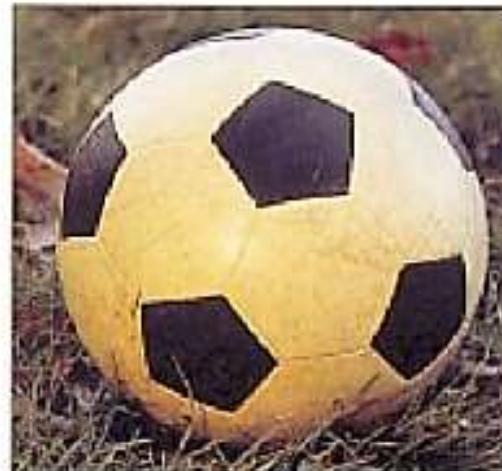


Allotropia - il caso del carbonio

La struttura del **FULLERENE** (un allotropo del carbonio che si ritrova nella fuliggine) assomiglia a quella della grafite, con la differenza che gli **atomi**, anziché essere organizzati in esagoni regolari, sono organizzati a formare esagoni e pentagoni in modo tale che le lamine di fullerene possono essere "arrotolate" su se stesse a formare sferoidi, similmente a palloni da calcio con le cuciture (da qui il nome buckyball).



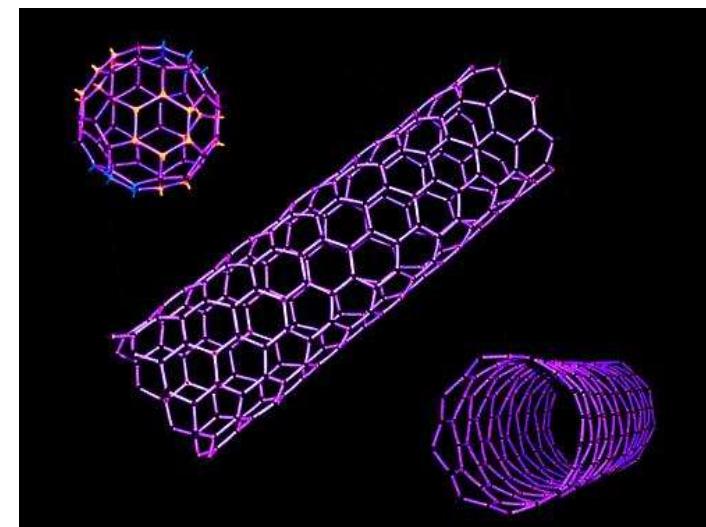
(a) Geometria del C_{60} , buckminsterfullerene.



(b)

FIGURA 16.39 (a) Geometria del C_{60} , buckminsterfullerene. Osservate la struttura formata da esagoni e pentagoni. (b) Il disegno sulla superficie di un pallone ha la stessa forma della struttura del C_{60} . (b, George Simplici)

Caso simile:
NANOTUBI di carbonio



Allotropia - il caso del carbonio

Gli allotropi non differiscono solo per le caratteristiche fisiche ma anche come reattività chimica: la grafite può essere ossidata dall'acido nitrico, formando composti correlabili al benzene, mentre il diamante non produce alcun composto simile.

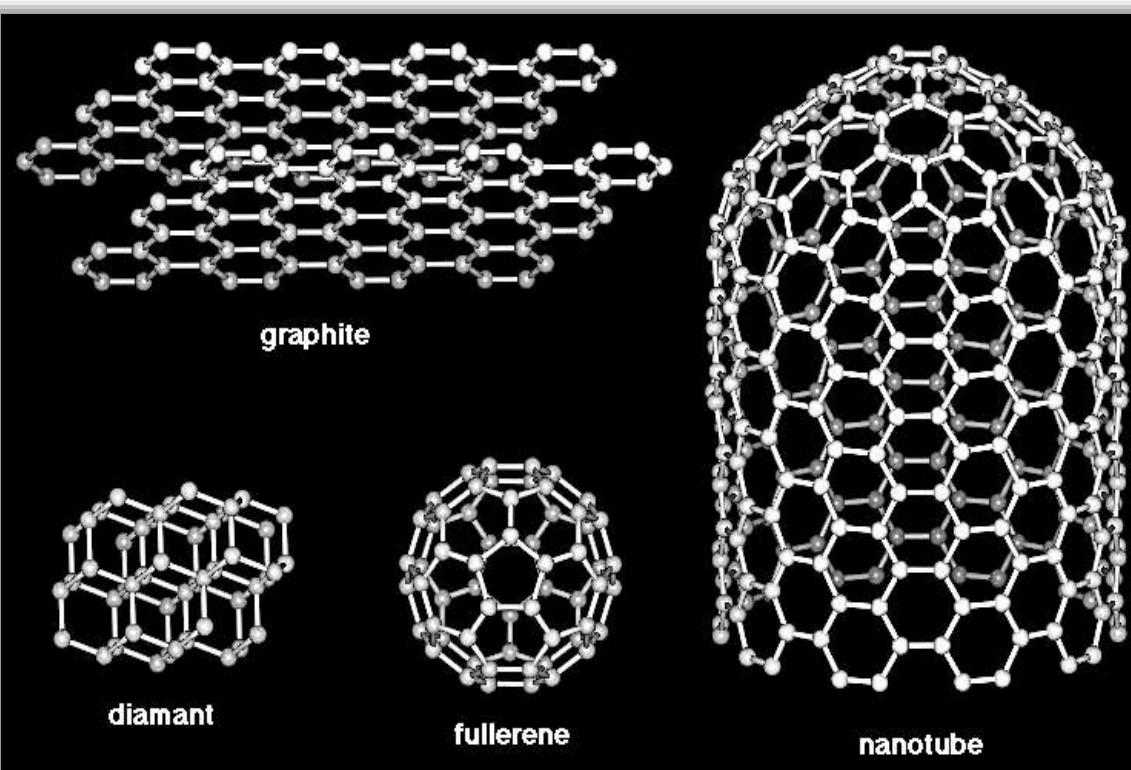
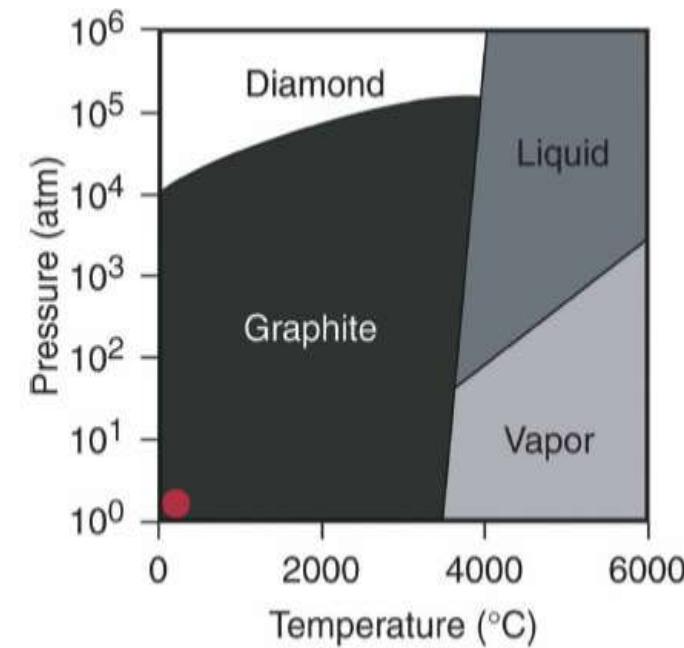
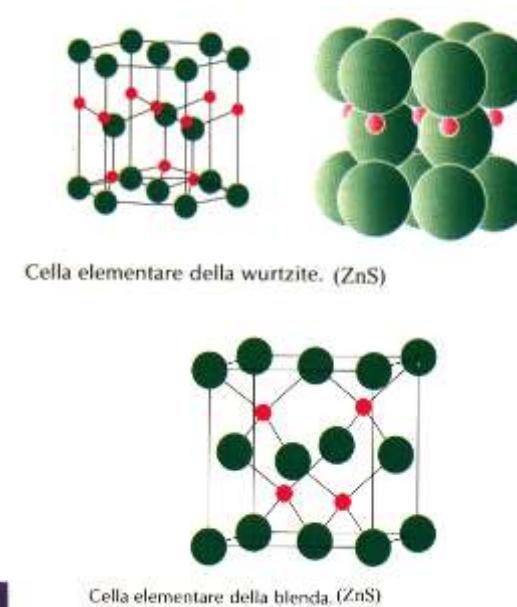
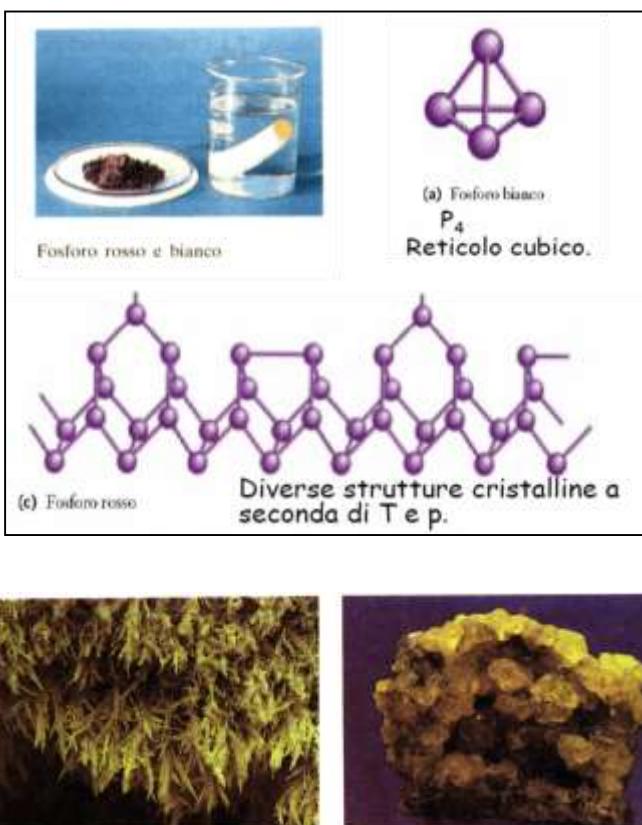


Diagramma di fase del carbonio

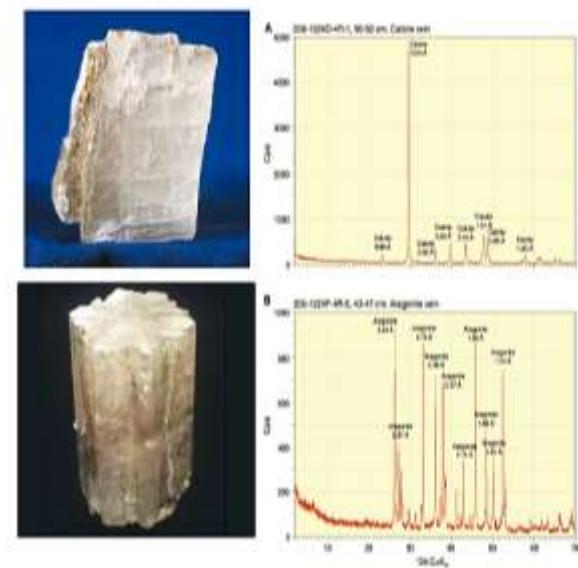


Allotropia - polimorfismo (esempi)

Altri esempi sono dati dalle due **forme allotropiche del carbonato di calcio**, calcite ed aragonite, o dello **zolfo**, o del **ghiaccio** stesso, che **in condizioni di diverse temperatura e pressione modificano la loro struttura secondo i loro diversi allotropi**, indicati usualmente con numeri romani; finora se ne conoscono quasi una decina.



CaCO_3 può cristallizzare in forma rombica (minereale aragonite) o romboedrica (minereale calcite). Queste due fasi sono distinguibili anche perché danno spettri di diffrazione di raggi X diversi.



ISOMORFISMO

Sostanze diverse possono esistere sotto forma di cristalli molto simili.



Proprietà di solidi cristallini diversi

Tipo di reticolo	Solido ionico	Solido molecolare	Solido metallico	Solido a reticolo covalente
Componenti ai punti del reticolo	ioni	Molecole	Atomi metallici	Atomi di non metalli
Tipo di legame / forze IM	Legame ionico	Forze di van der Waals	Legame metallico	Legame covalente
Proprietà	Duri, p.f. elevato, isolanti	Teneri, p.f. basso, isolanti	Ampio intervallo di durezza e p.f., conduttori	Duri, p.f. elevati, semiconduttori o isolanti
Esempi	NaCl, CaF ₂ , CaO, LiF	H ₂ O, CO ₂ , S ₈ , I ₂ , Xe	Li, Ag, Fe, Cu, Na	C, Si





Lo stato liquido

1. DEFINIZIONE

2. TENSIONE SUPERFICIALE

3. TENSIONE DI VAPORE

4. CAMBIAMENTI DI STATO

5. DIAGRAMMA DI STATO DI CO_2 e H_2O



Lo stato liquido

Dei tre stati della materia è il più difficile da descrivere. Le molecole di un gas in condizioni normali sono lontane e possono essere considerate più o meno indipendenti l'una dall'altra. Le strutture dei solidi possono essere descritte in modo relativamente semplice perché le particelle (atomi, ioni o molecole) sono vicine fra loro e si trovano in una disposizione ordinata. Nei liquidi, invece, le particelle interagiscono fra loro come in un solido, ma senza un particolare ordine nella disposizione spaziale.





Lo stato liquido: caratteristiche

Stato condensato della materia, ma con disposizione disordinata delle particelle

Nello stato liquido le **distanze tra le molecole risultano estremamente ridotte** (particelle addossate le une alle altre, poiché la loro E_k non è sufficiente a vincere le **forze di attrazione intermolecolari**). Le **forze intermolecolari** che agiscono sulle particelle di un liquido **non sono comunque abbastanza elevate da trattenere le molecole ai vertici di un reticolo cristallino**, come avviene nei solidi.

Le **molecole** di un liquido sono **in continuo movimento reciproco**, ma, a differenza di quanto avviene in un gas, **scorrono le une sulle altre senza separarsi**. Per questo motivo i liquidi risultano praticamente **incomprimibili**. In definitiva, essi **presentano un volume proprio, ma si adattano alla forma del recipiente che li contiene**.

In genere hanno **densità inferiore al solido corrispondente** (eccezione: ACQUA).

Il moto caotico delle particelle determina, anche nello stato liquido, il fenomeno della **diffusione**. Un **liquido diffonde comunque più lentamente di un gas**, poiché il movimento delle sue molecole risulta ostacolato dalla presenza delle molecole adiacenti.

Avendo in comune la proprietà di diffondere, liquidi e aeriformi vengono raggruppati sotto la denominazione di **fluidi**.



Lo stato liquido: proprietà

La **fluidità**: Un liquido è un **fluido** che, in assenza di forze esterne tra cui quella di gravità, ha una forma sferica. I liquidi, a causa della limitata forza di **coesione** fra le molecole, sono scorrevoli, cioè *fluidi*.

Ciononostante, non tutti i liquidi sono egualmente fluidi, così si dice che l'etere è più fluido dell'acqua o anche che l'acqua è più **viscosa** dell'etere.

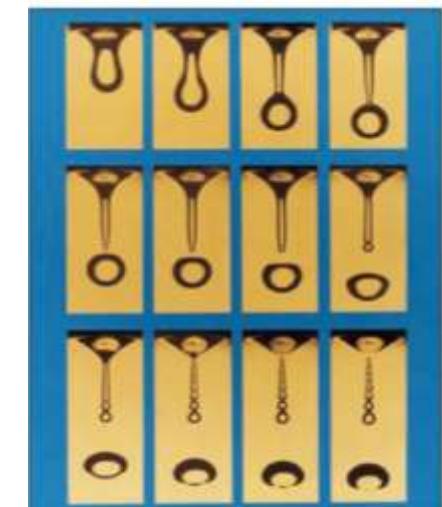
Al riscaldamento il volume aumenta con la temperatura

$$V = V_0 (1+kT), \quad k = \text{coefficiente di dilatazione}$$

Le forze di attrito interno ad un liquido sono la causa della sua viscosità.

Le particelle in un liquido viscoso si muovono con difficoltà.

elasticità, i liquidi sono molto **elastici**, cioè si deformano facilmente sotto l'azione di una forza e riprendono immediatamente la forma primitiva appena cessa l'azione della forza deformatrice.

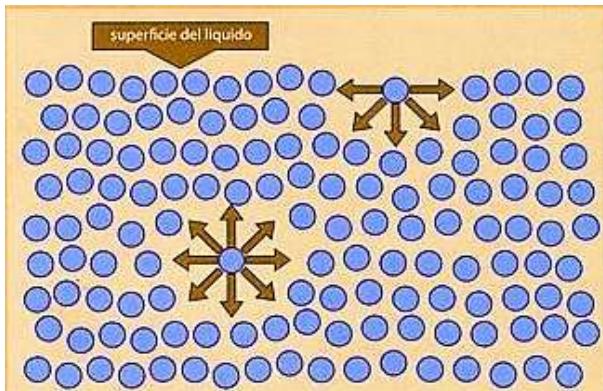
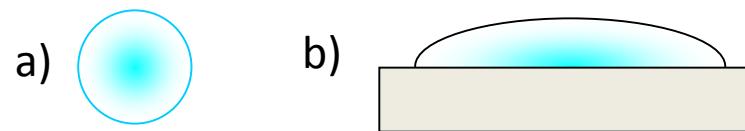


Tensione superficiale

(vedi anche: <http://www.youtube.com/watch?v=sJ7Q7KT3vtc>)

La **TENSIONE SUPERFICIALE** è dal punto di vista *fluidodinamico* una particolare tensione meccanica che si sviluppa lungo la superficie di separazione (*interfaccia*) tra un fluido ed un materiale di altra natura (solido, liquido o gas). Dal punto di vista *termodinamico* si può definire come lavoro necessario per aumentare la superficie di una quantità unitaria.

Una goccia di liquido sospesa nel vuoto ha una forma sferica a), mentre se posta su un solido ha la forma di una calotta sferica b).



La superficie di un liquido è costantemente sottoposta ad una tensione verso l'interno.

Le **forze di interazione intermolecolare** tra le particelle del liquido le **spingono a raggrupparsi in modo da esporre la minor superficie verso l'esterno, dove non ci sono forze attrattive**.

Le **attrazioni intermolecolari** che agiscono su di una **molecola** che si trova sulla **superficie** di un liquido, la **attirano verso il basso e verso i lati, ma non verso l'alto**.

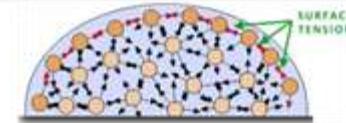
All'interno, una molecola è attratta più o meno ugualmente in tutte le direzioni.



La tensione superficiale è definita anche come la forza che agisce su ogni unità di lunghezza presa sulla superficie, opponendosi all'aumento della superficie stessa.



Tensione superficiale



Quello che vediamo in figura non è un fenomeno di galleggiamento secondo la densità dei corpi, bensì un fenomeno che dipende dalla tensione superficiale dell'acqua.

Le molecole dell'acqua sono strettamente legate tra loro (interazione legame H) anche in superficie e creano una certa resistenza alla penetrazione di corpi e riescono addirittura a sostenere il peso di una moneta di metallo.



Alcuni insetti sfruttano questa proprietà per camminare letteralmente sull'acqua senza affondare.

Cohesive
Forces of
Water
Hydrogen Bonding



Bagnabilità

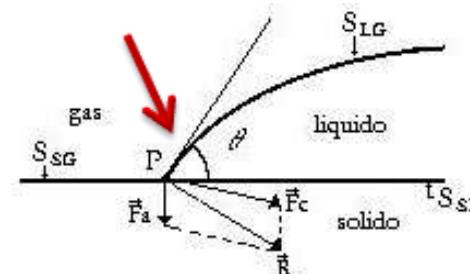


Nel momento in cui si debba **tenere conto di ciò che si trova al di fuori del liquido**, non è più sufficiente considerare le sole forze di coesione, in quanto la presenza di un altro corpo ha influenza sui valori della tensione, nel senso che le molecole di questo svolgono anch'esse delle azioni (le **forze di adesione**) sulle molecole dello strato superficiale del liquido. In effetti, anche la superficie dei solidi possiede tensioni superficiali.

Quando liquido e solido vengono in contatto, a causa delle interazioni tra le differenti fasi, si stabilisce una **TENSIONE INTERFACCIALE** definita come l'energia addizionale per unità di area dovuta alla formazione di una interfaccia (supponendo anche la presenza di un gas) solido/liquido e solido/gas.

Il profilo di una porzione di liquido posta su di una superficie solida formerà con essa un **angolo θ** che sarà **maggiore o minore di 90°** a seconda che in **P** prevalga in modulo il **risultante delle forze di coesione**, F_c , (tangente al profilo del liquido in P e rivolto verso l'interno), oppure il **risultante delle forze di adesione**, F_a , (normale alla superficie solida rivolto verso di essa).

Le condizioni limite $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ esprimono rispettivamente: **bagnabilità completa** con la formazione di uno strato di liquido di spessore molecolare, e **totale assenza di bagnabilità**.



Una goccia con bassissima bagnabilità assume una forma sferoidale, con un solo punto di contatto con la superficie solida.

Bagnabilità: il menisco

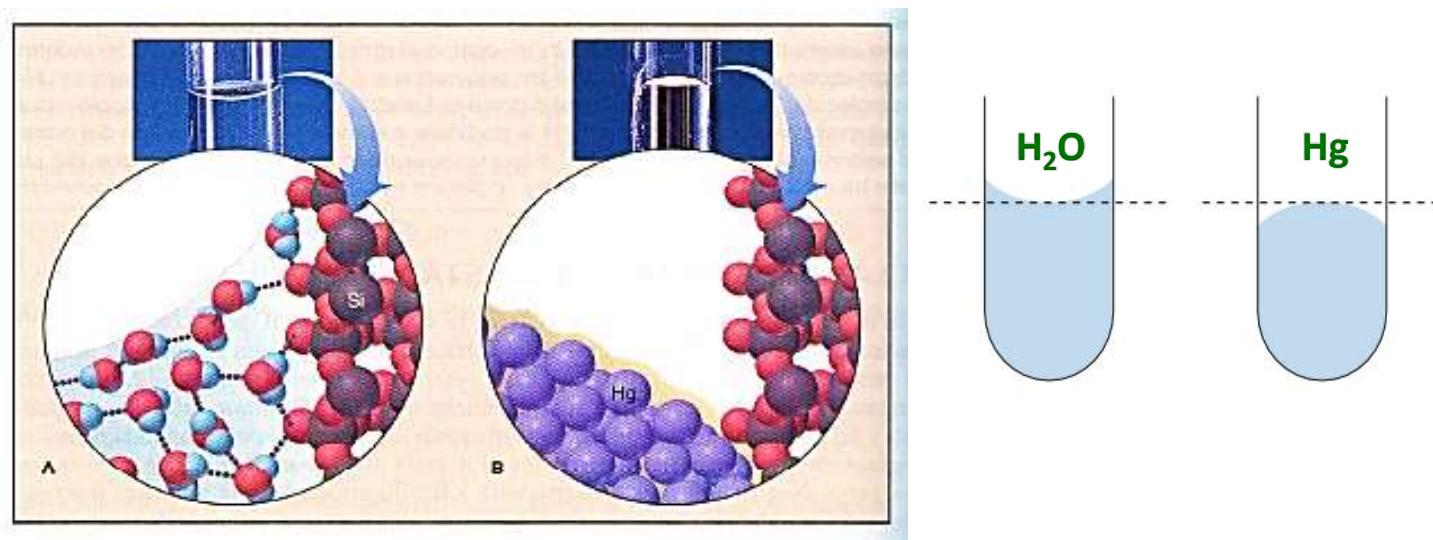
Il **menisco** è una **conca superficiale di un liquido** presente in qualsiasi contenitore (e.g., una pipetta, un cilindro o un becher). Questa conca è più o meno evidente in correlazione al **diametro del contenitore**: < diametro → > menisco e viceversa.

Il **menisco concavo** si forma quando la **forza di adesione del liquido al contenitore** (e.g., vetro) è superiore a quella di coesione (e.g., H_2O). Nel **caso inverso** come in **Hg**, il menisco è **convesso**, cioè la parte centrale del liquido è più alta di quella a contatto col contenitore.

Il fenomeno che genera il menisco porta, in un capillare, il menisco concavo più in alto e quello convesso più in basso rispetto al livello del liquido nei vasi comunicanti ad esso collegati.

Figura 12.20 Forma del menisco formato dall'acqua o dal mercurio in un tubo di vetro.

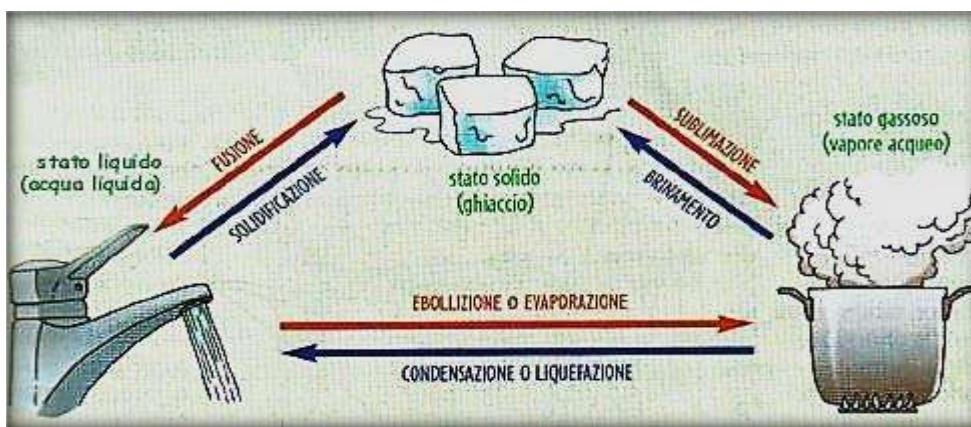
A. L'acqua presenta un menisco concavo in un tubo di vetro perché le forze adesive (legami idrogeno) tra le molecole di H_2O e i gruppi O—Si—O sono più forti delle forze coesive (legami idrogeno) nell'acqua. B. Il mercurio presenta un menisco convesso in un tubo di vetro perché le forze coesive (legame metallico) nel mercurio sono più forti delle forze adesive (forze di dispersione) tra il mercurio e il vetro.



Concetto di fase (o stato)

FASE è una **porzione di materia** caratterizzata in ogni punto dalle stesse proprietà fisiche e chimiche, cioè dallo stesso **stato di aggregazione** (gassoso, liquido o solido) e dalla **stessa composizione chimica**. Nelle fasi condensate, le interazioni interparticellari sono maggiori che in fase gassosa.

Le transizioni di fase sono dei processi di equilibrio fisico, in cui una sostanza cambia il proprio stato di aggregazione, non la sua composizione chimica.



La T a cui una sostanza fonde è detta punto o T di fusione; quella a cui solidifica è detta punto o T di congelamento o di solidificazione.

La T a cui un solido sublima è detto punto o T di sublimazione (ex. CO_2).

La T a cui un liquido evapora è detta punto o T di evaporazione; quella a cui un vapore condensa (gas liquefa) è detta punto o T di condensazione (liquefazione).

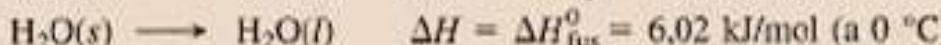
I processi che richiedono energia sono endotermici (fusione; evaporazione; sublimazione): aumenta l'energia cinetica delle particelle.

I processi che avvengono con liberazione di energia sono esotermici (solidificazione; liquefazione): diminuisce l'energia cinetica delle particelle.

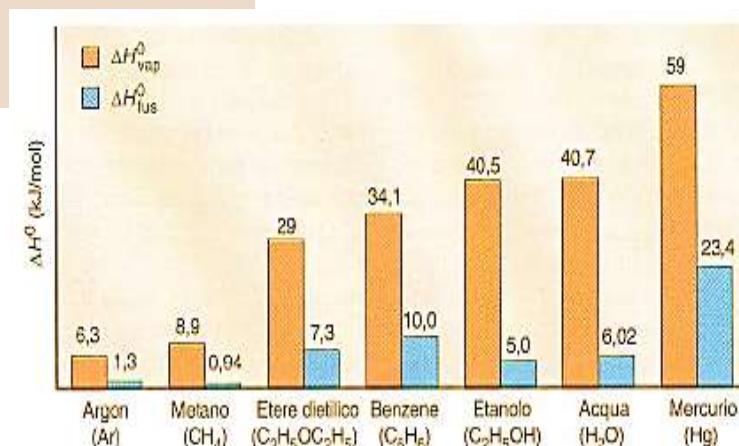
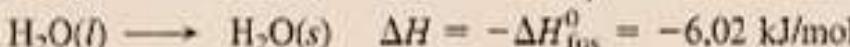
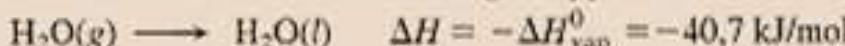
Concetto di fase (o stato)

Per una sostanza pura è possibile determinare un **calore molare di evaporazione, liquefazione, condensazione, etc... a P = cost**, detto **ENTALPIA**.

Nel caso di una sostanza pura, ogni transizione di fase è accompagnata da una specifica variazione di entalpia per mole (misurata alla pressione di 1 atm e alla temperatura della trasformazione). Nel caso della vaporizzazione (o evaporazione), è detta **calore di vaporizzazione (o di evaporazione) (ΔH_{vap}^0)**, e, nel caso della fusione, è detta **calore di fusione (ΔH_{fus}^0)**. Nel caso dell'acqua, abbiamo

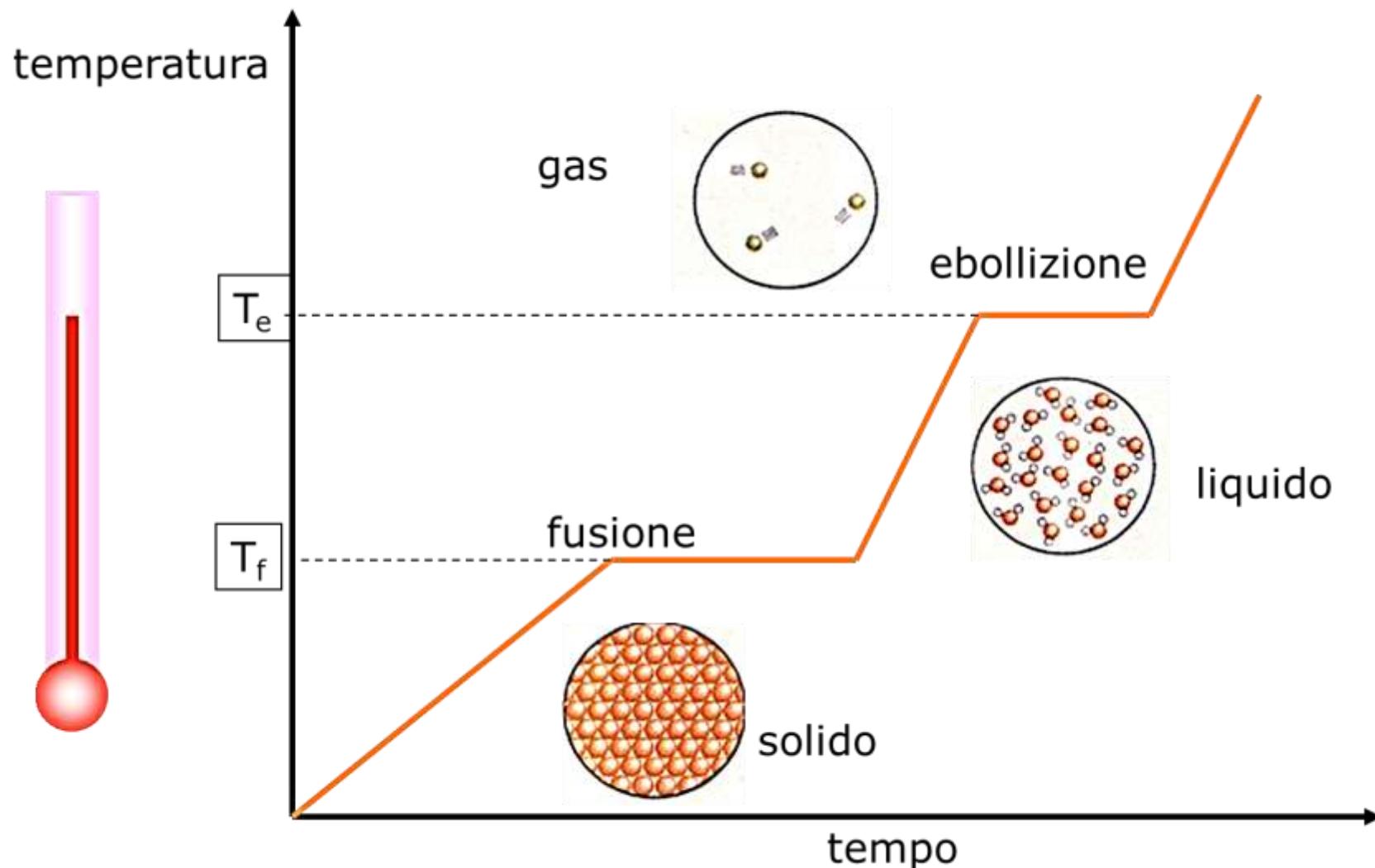


Ai processi inversi, la condensazione e la solidificazione, sono associate variazioni di entalpia dello *stesso valore assoluto ma di segno opposto*:





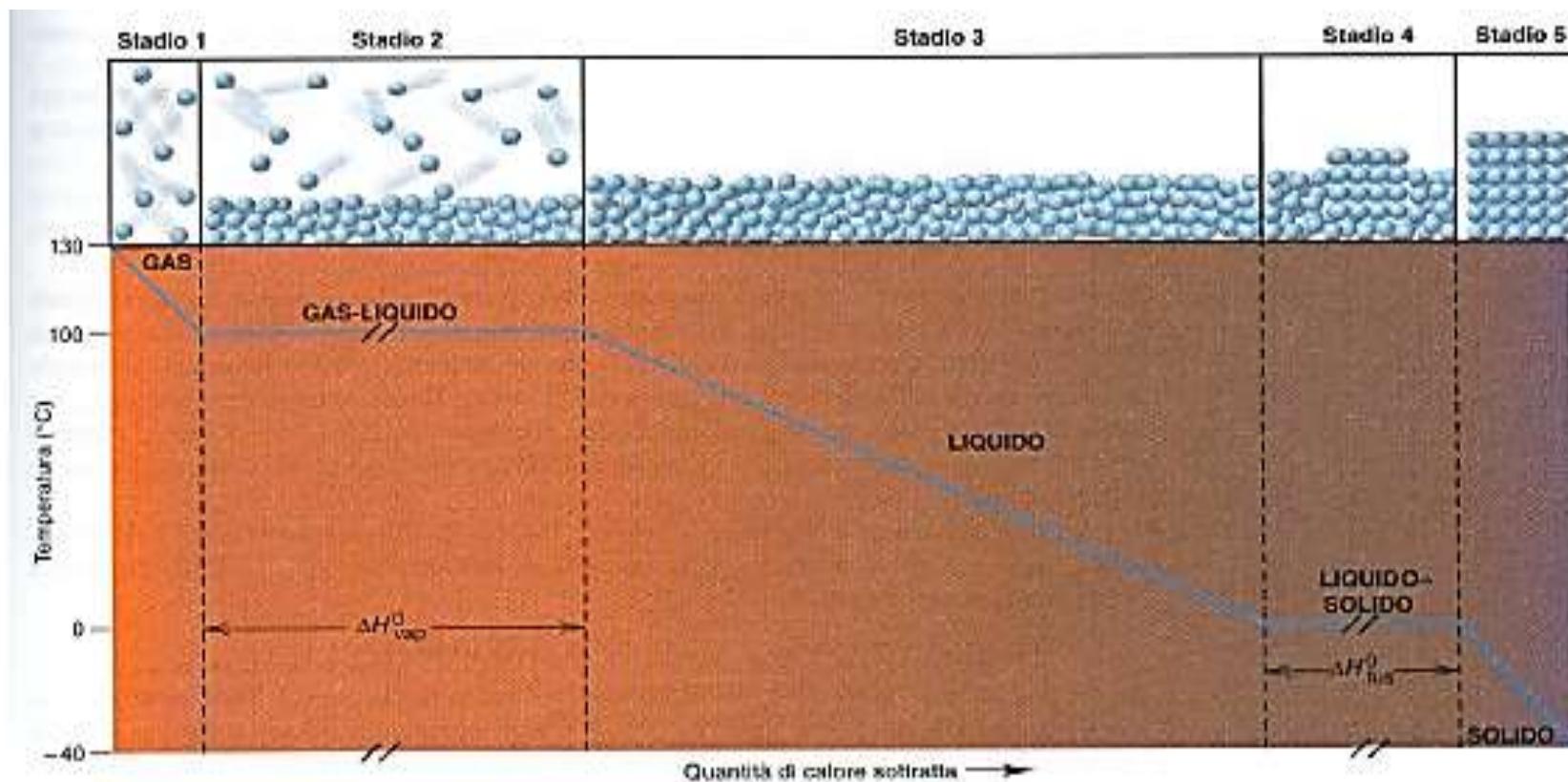
Cambiamenti di stato (o di fase)



Cambiamenti di stato (o di fase)

Energia potenziale: aumenta

Energia cinetica: diminuisce



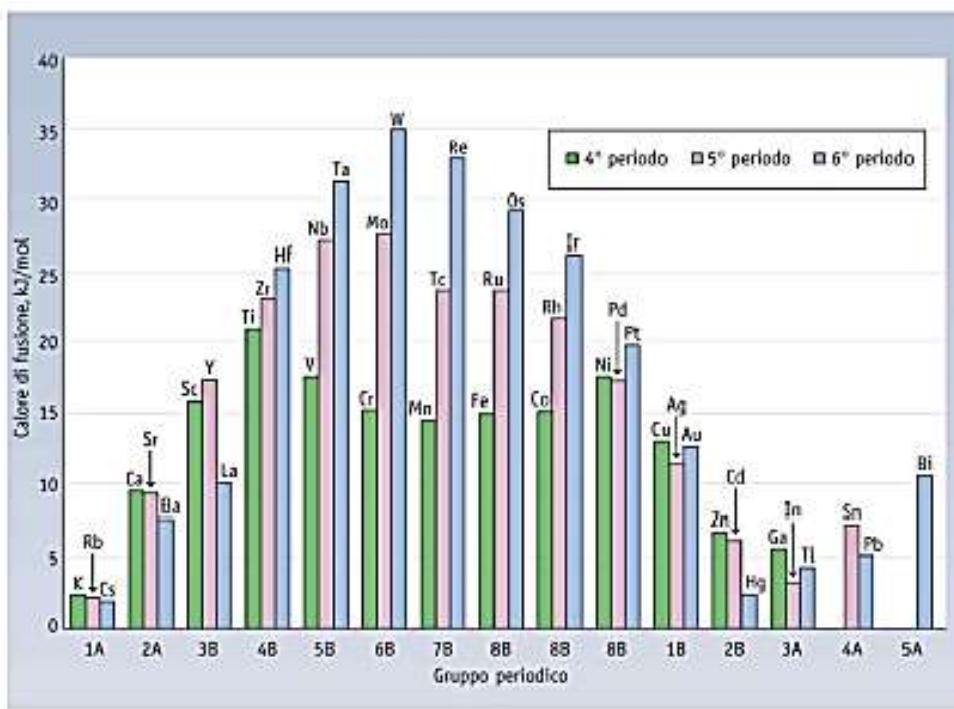
viceversa

La fusione

La fusione è la conversione da uno stato solido ad uno liquido. Il punto di fusione di un solido è la temperatura a cui il reticolo cristallino collassa e il solido si trasforma in liquido.

calore assorbito durante la fusione = entalpia di fusione = $\Delta H_{\text{fusione}}$

calore ceduto durante il congelamento = entalpia di cristallizzazione = $-\Delta H_{\text{fusione}}$



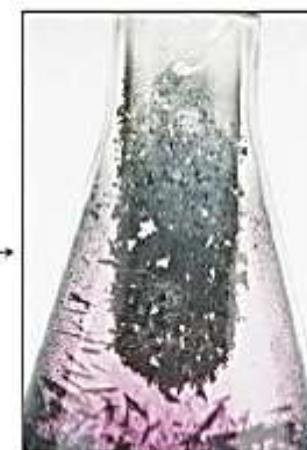
Punti di fusione di alcuni elementi e composti

elemento / composto	T_{fusione} (°C)	$\Delta H_{\text{fusione}}$ (kJ/mol)	forze intermolecolari coinvolte
metalli			
Hg	-39	2.29	legame metallico
Na	98	2.60	
Al	660	10.7	
Ti	1668	20.9	
W	3422	35.2	
solidi molecolari apolari			
O ₂	-219	0.440	solamente forze di dispersione
F ₂	-220	0.510	
Cl ₂	-102	6.41	
Br ₂	-7.2	10.8	
solidi molecolari polari			
HCl	-114	1.99	forze di dispersione
HBr	-87	2.41	
HI	-51	2.87	
H ₂ O	0	6.02	legami idrogeno
solidi ionici			
NaF	996	33.4	interazioni ione-ione
NaCl	801	28.2	
NaBr	747	26.1	
NaI	660	23.6	

La sublimazione

Solo in determinate condizioni di T e P !!!

La sublimazione è passaggio da uno stato solido ad uno gassoso. Come la fusione e la evaporazione è un processo endotermico. L'energia richiesta è detta entalpia di sublimazione $\Delta H_{\text{sublimazione}}$



Lo I_2 sublima per riscaldamento con acqua tiepida.

Il ghiaccio secco (CO_2 solida) sublima a temperatura ambiente

Il ghiaccio aggiunto nella provetta condensa nello stato solido lo I_2 sulla parete esterna della provetta

L'evaporazione

E' il processo in cui una sostanza allo stato liquido si trasforma nello stato gassoso.

Come per i gas, l'energia media delle molecole in un liquido dipende solo dalla **temperatura**: maggiore è la T, più alta è l'energia media e la frazione di molecole con energia cinetica elevata.

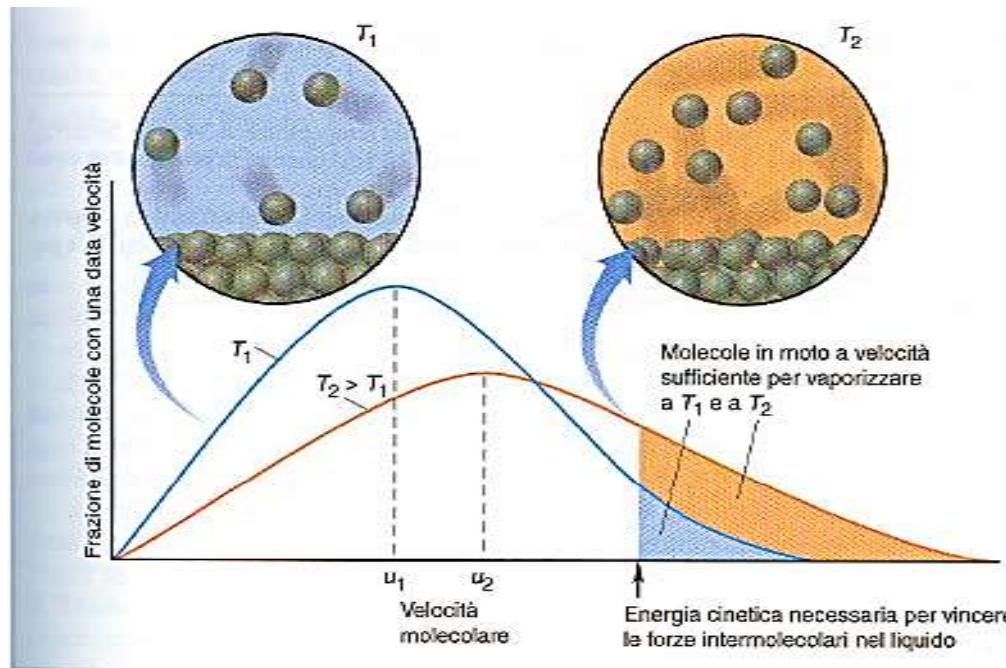


Figura 12.5 Effetto della temperatura sulla distribuzione delle velocità molecolari in un liquido. Quando la temperatura T_1 è inferiore a T_2 , la velocità molecolare più probabile u_1 è inferiore a u_2 . (Si noti la somiglianza con la Figura 5.14). La frazione di molecole con energia sufficiente per fuggire dal liquido (area ombreggiata) è maggiore alla temperatura più alta. Le visualizzazioni molecolari mostrano che, alla temperatura T più alta, l'equilibrio viene raggiunto con un maggior numero di molecole di gas nello stesso volume e quindi a una pressione di vapore più alta.

Se $> T \rightarrow >$ velocità media delle molecole $\rightarrow >$ pressione di vapore del liquido,
perché aumenta la frazione di molecole che passano in fase vapore rispetto a quella delle molecole che ricondensano.

Le molecole con forze intermolecolari più deboli evaporano più velocemente, quindi hanno pressione di vapore più elevata.

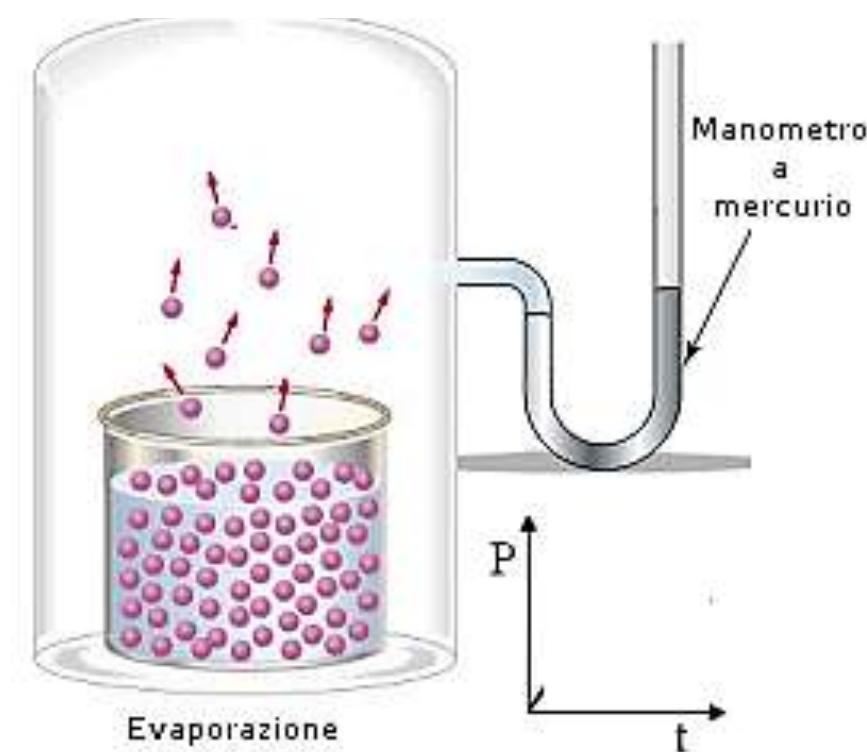


Pressione (tensione) di vapore

La **pressione di vapore** di equilibrio di una qualsiasi sostanza è una **misura** della tendenza delle sue molecole a **sfuggire dalla fase liquida** e passare in fase vapore ad una data temperatura (è detta volatilità). Più alta è la pressione di vapore ad una data temperatura, **più volatile** è la sostanza. La **pressione di vapore aumenta con la temperatura**: a temperature maggiori un numero maggiore di molecole ha sufficiente energia per sfuggire dalla superficie del liquido.

Se poniamo un liquido all'interno di un recipiente chiuso dove abbiamo precedentemente fatto il vuoto, lo spazio non occupato dal liquido viene via via occupato dal suo vapore.

Man mano che il processo di **evaporazione** procede il vapore che sovrasta la superficie del liquido si fa sempre più concentrato, essendo il recipiente chiuso, e la **pressione misurabile all'interno aumenta progressivamente**.



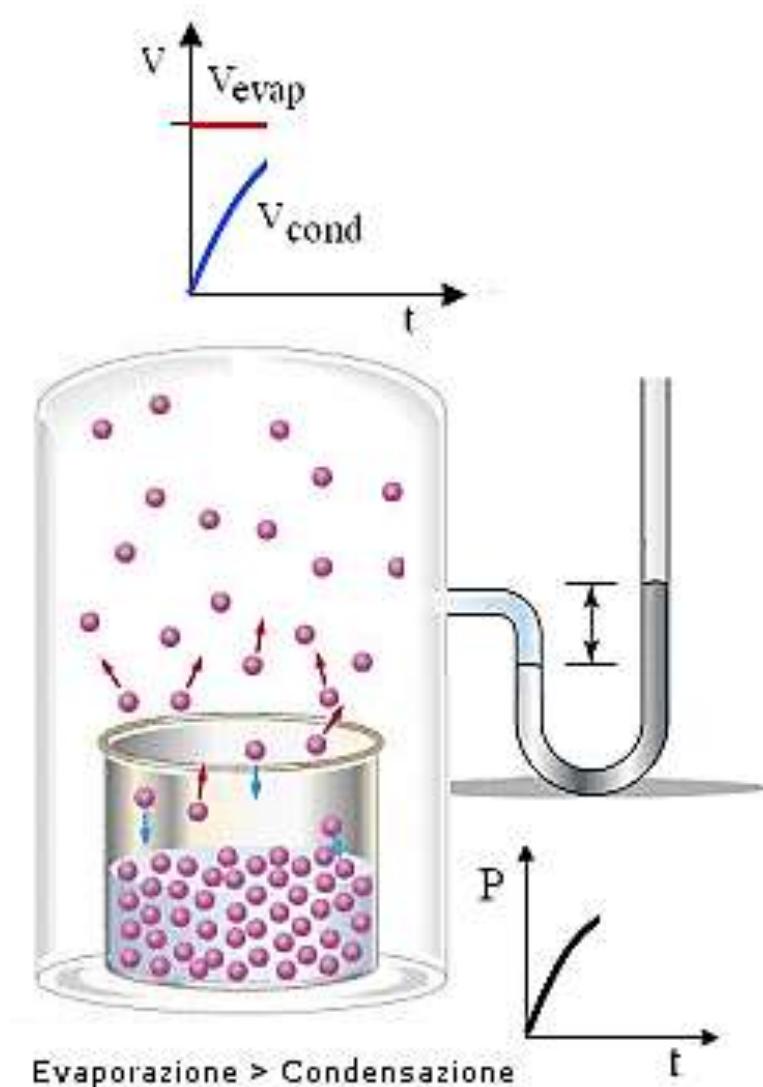


Pressione (tensione) di vapore

All'aumentare della concentrazione del vapore si fanno sempre più frequenti gli urti tra le particelle gassose da una parte e tra le particelle e le pareti del recipiente dall'altra, in modo tale che un numero sempre maggiore di molecole, trasferendo quantità di moto durante gli urti, perde energia cinetica e ricade sulla superficie del liquido.

Il processo è noto come **condensazione**. La **VELOCITÀ DI CONDENSAZIONE** aumenta dunque all'aumentare della concentrazione del vapore.

La **VELOCITÀ DI EVAPORAZIONE** è invece costante e dipende essenzialmente dalla temperatura e dalle **forze intermolecolari**. Per evaporare, le molecole devono superare una energia di soglia E che permetta loro di vincere le forze intermolecolari.



Pressione (tensione) di vapore

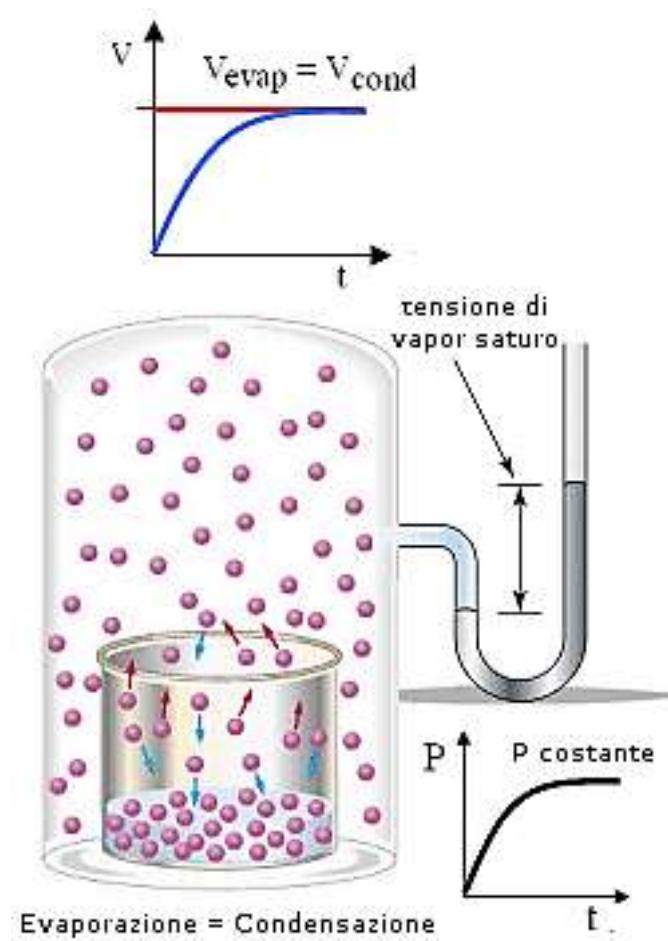
Finché la velocità di evaporazione rimane più elevata di quella di condensazione, la concentrazione del vapore aumenta e, con essa, la pressione misurata.

Si arriva tuttavia ad uno **stato di equilibrio dinamico** in cui **la velocità del processo di evaporazione egualia la velocità del processo di condensazione**. Poiché in tale situazione possiamo ritenere che il **N° di particelle che evaporano sia pari al N° di particelle che condensano**, il vapore non è in grado di arricchirsi ulteriormente e **P cessa di aumentare**.

Il vapore viene per questo detto **vapore saturo** e la pressione esercitata è detta **TENSIONE DI VAPOR SATURO**.

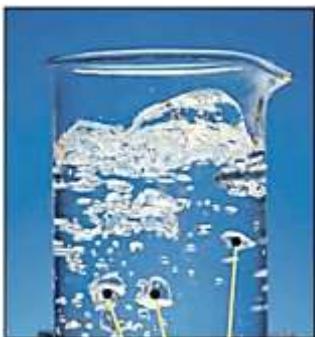
All'**equilibrio** avremo dunque: **$V_{\text{cond}} = V_{\text{evap}}$**

Essendo P direttamente proporzionale alla concentrazione del vapore possiamo anche scrivere $P = \text{cost}$, relazione sostanzialmente analoga all'**equazione di Clausius-Clapeyron** che mostra come **la tensione di vapore saturo cresca esponenzialmente al crescere della temperatura**.

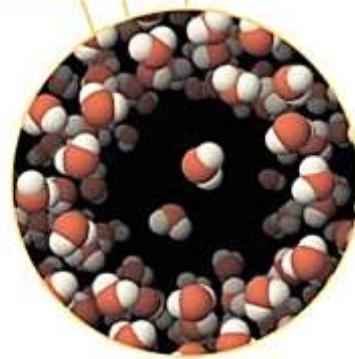


Il punto di ebollizione

→ ...le molecole possono «fuggire» in fase gassosa senza ricondensare



Il punto di ebollizione di un liquido è la **temperatura** a cui la **pressione di vapore** è uguale alla **pressione esterna**. Se la pressione esterna è di 1 atm, tale temperatura viene indicata come il **punto normale di ebollizione**.



Quando la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna, delle **bolle di vapore** cominciano a formarsi all'interno del liquido e il liquido bolle

diagrammi di stato (parziale)

A parità di T:
 $p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{\text{etanolo}} < p_{\text{etere}}$

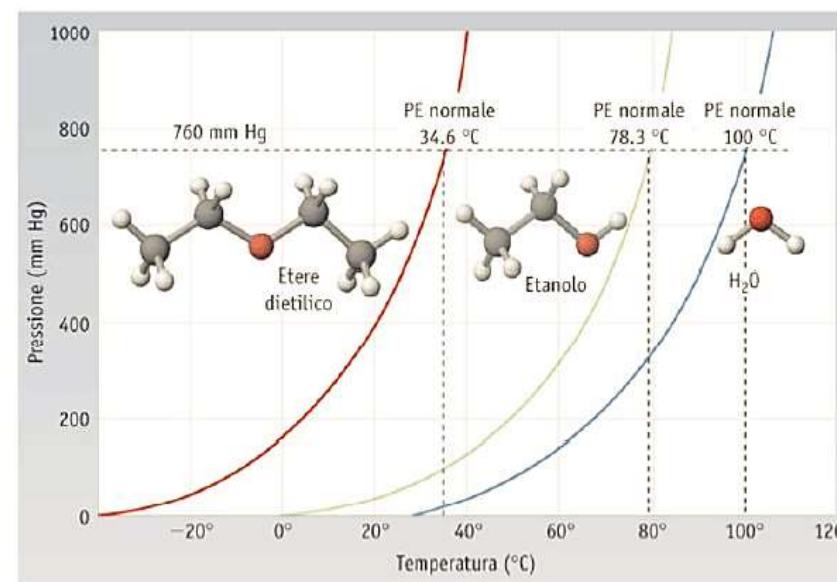
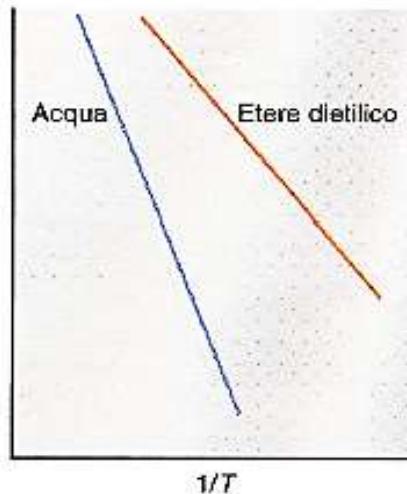


Figura 12.6 Pressione di vapore in funzione della temperatura e delle forze intermolecolari. Le pressioni di vapore di tre liquidi rappresentate in funzione della temperatura. A ogni data temperatura (vedi la linea tratteggiata verticale in corrispondenza di 20 °C), l'etere dietilico ha la pressione di vapore più alta e l'acqua ha la pressione di vapore più bassa perché l'etere dietilico ha le forze intermolecolari più deboli e l'acqua ha quelle più forti. La linea tratteggiata orizzontale in corrispondenza di 760 mmHg indica la temperatura di ebollizione normale di ciascun liquido, la temperatura a cui la pressione di vapore è uguale alla pressione atmosferica al livello del mare.

H_2O è in questo caso il **composto meno volatile**, a causa della presenza di forze intermolecolari più forti (legame H), difficili da vincere, che fanno sì che l'evaporazione del liquido sia più «difficile».

Equazione di Clausius-Clapeyron



Calcolo della tensione di vapore a diverse temperature:

$$\ln P = (-\Delta H_{vap}/RT) + C$$

P = pressione di vapore del liquido

ΔH_{vap} = calore di vaporizzazione

R = cost. dei gas (8.31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = temperatura assoluta (K)

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

Se aumenta la T, P aumenta

Figura 12.7 Diagramma rettilineo della relazione tra pressione di vapore e temperatura. L'equazione di Clausius-Clapeyron dà come curva rappresentativa una retta quando si rappresenta il logaritmo naturale della pressione di vapore ($\ln P$) in funzione del reciproco della temperatura assoluta ($1/T$). Le pendenze (coefficients angolari) ($-\Delta H_{vap}/R$) permettono di determinare i calori di vaporizzazione dei due liquidi. Si noti che la pendenza è maggiore (la retta è più ripida) nel caso dell'acqua perché il suo ΔH_{vap} è maggiore.

La T_{eb} di un liquido è la T a cui la sua pressione di vapore è uguale alla pressione esterna. Raggiunta la T_{eb} essa rimane costante fino a che tutte le molecole non sono evaporate, perché il calore fornito viene utilizzato per vincere le interazioni molecolari.

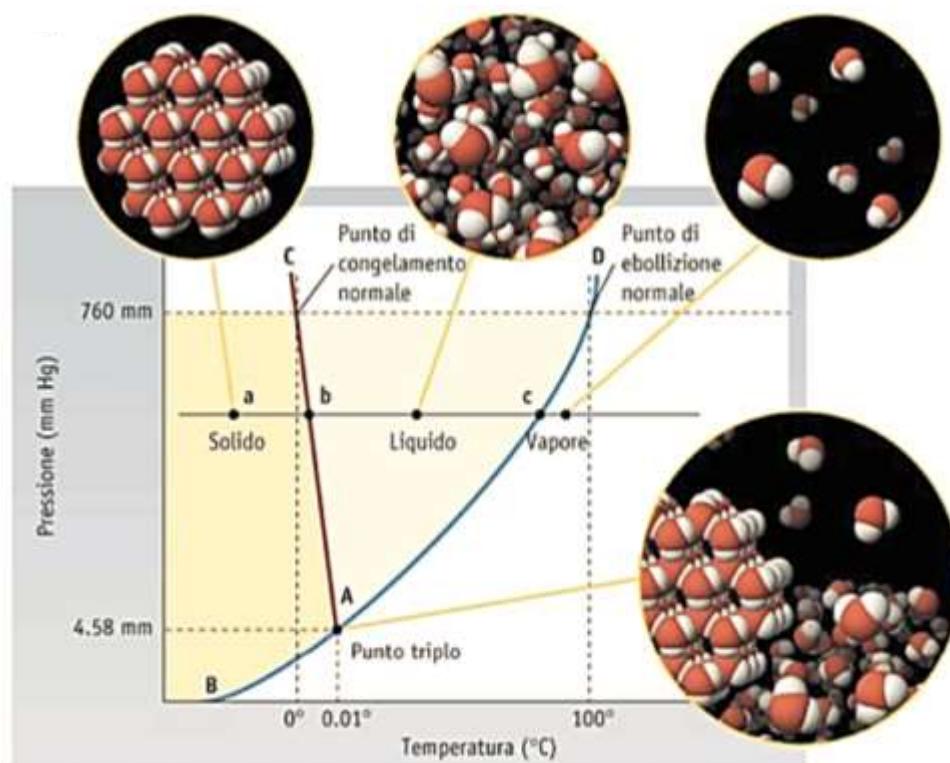
La T_{eb} varia con l'altitudine, perché varia la P esterna, quindi varia la T a cui la pressione di vapore è uguale alla P esterna.
Se P diminuisce, diminuisce anche T_{eb}



Diagramma di stato (fase): effetto di P e T sullo stato fisico

Una sostanza può trovarsi allo stato **solido**, **liquido** o **gassoso**, a seconda delle condizioni di **temperatura e pressione** in cui si trova. Inoltre, in certe condizioni specifiche, due o anche tre stati possono coesistere in equilibrio.

Ad. esempio per H_2O :



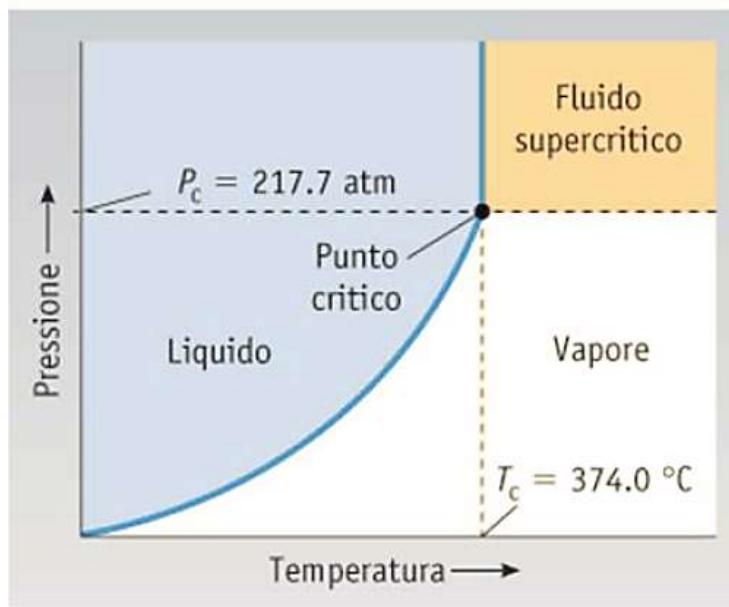
- Tutti i punti delle curve rappresentano situazioni di equilibrio tra i due passaggi di fase opposti (ad es. nel tratto di equilibrio tra liquido-gas, $v_{evap} = v_{cond}$ nel tratto solido-liquido $v_{solid} = v_{fus}$, etc...)
- Punto triplo: 3 fasi in equilibrio
- Curva solido-liquido: retta con elevata pendenza (dP/dT) perché **P influenza poco il numero di particelle che esce dalla fase solida per andare in fase liquida. I liquidi e i solidi sono praticamente incomprimibili**).

Temperatura e pressioni critiche

Punto critico: condizione oltre la quale non esistono più la fase liquida e la fase gassosa separate.

Le curve pressione di vapore-temperatura non crescono indefinitamente. Quando queste raggiungono una specifica pressione ed una specifica temperatura, l'interfaccia tra il liquido ed il vapore scompare. Questo punto è detto **punto critico** con una temperatura critica T_c e pressione critica P_c . In queste condizioni la sostanza è detta **fluido supercritico**. Al punto critico la sostanza è come un gas a pressione così alta che la sua densità assomiglia a quella di un liquido, mentre la sua viscosità rimane simile a quella di un gas.

diagramma di stato dell'acqua (parziale)



Temperature e pressioni critiche per alcuni composti

composto	T_c (°C)	P_c (atm)
CH_4	-82.6	45.4
C_2H_6	32.3	49.1
C_3H_8	96.7	41.9
C_4H_{10}	152.0	37.3
NH_3	132.4	112.0
H_2O	374.0	217.7
CO_2	30.99	72.8
SO_2	157.7	77.8

Al di sopra della T_c , una sostanza non può esistere in fase liquida, indipendentemente da P .



Diagramma di stato dell' H_2O

Il **punto triplo dell'acqua** corrisponde al valore di **P di 4,58 mmHg** ed alla **T di 0,01 ° C**.

Nel diagramma di fase dell'acqua, che notoriamente ha **$T_{eb} = 100^\circ C$** e **$T_{cr} = 0^\circ C$** , alla **P di 1 atm** (che è la p "atmosferica"), notiamo che **nel tratto liquido-gas c'è diretta proporzionalità tra P e T**: es. supponiamo di stare in montagna, ove la P è < della P atmosferica (1 atm), la T_{eb} sarà < di $100^\circ C$ → diretta proporzionalità tra P e T.

A **P < a 2000 atm** il tratto che contraddistingue **l'equilibrio solido-liquido**, detto anche "retta delle fusioni", segue un andamento con **pendenza negativa**, cioè c'è **inversa proporzionalità tra P e T**.

La pendenza è data da $dP/dT = \Delta H_{fus}/\Delta V$. Ma $\Delta H_{fus} > 0$ (endotermico), mentre per H_2O ΔV è **negativo** perché c'è un aumento di V allo stato solido.

Es. supponiamo sempre di stare in montagna, ove la p è < della p atmosferica (1 atm), la T inizio gelo sarà > di $0^\circ C$ → inversa proporzionalità tra P e T.

Il **punto critico** per $H_2O = 374^\circ C$ e **218 atm**.

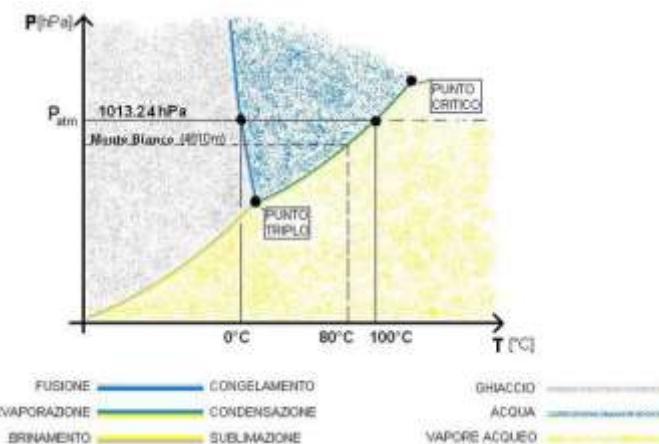
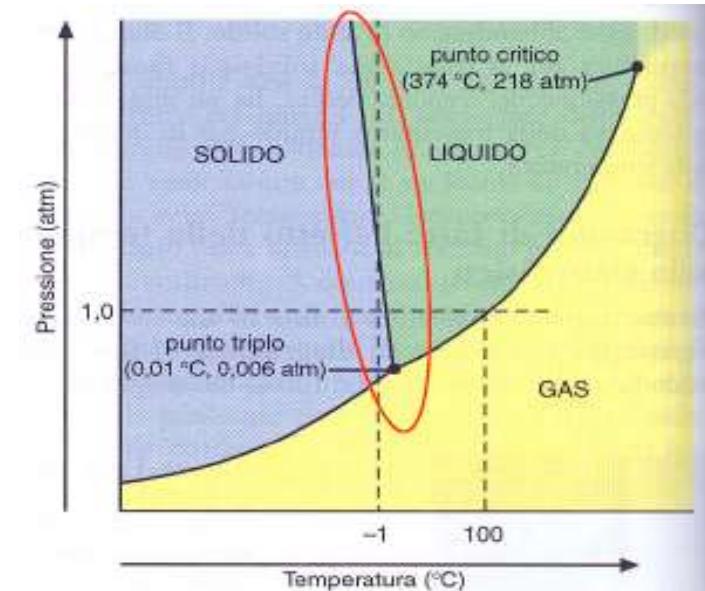
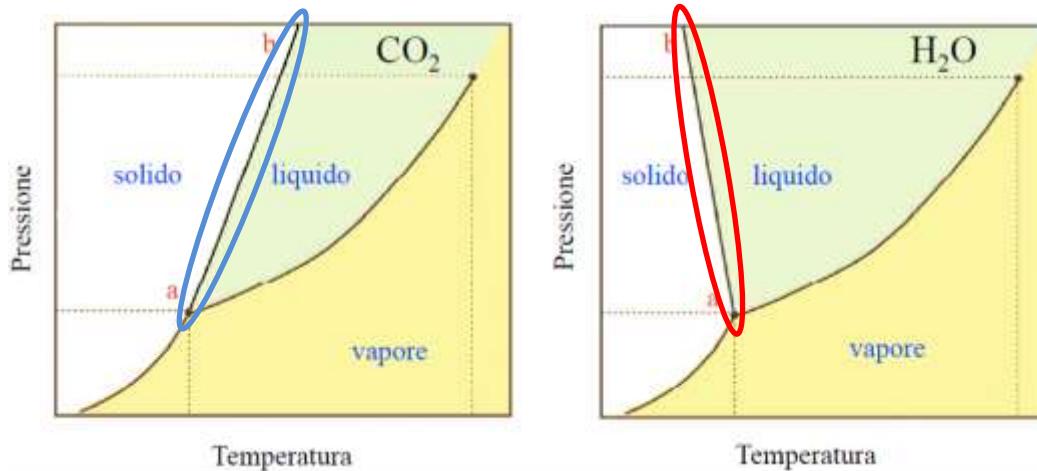


Diagramma di stato di CO_2 e H_2O

Ora bellissima nonché **gettonatissima domanda di orale: confronto tra i diagrammi di stato dell' H_2O e della CO_2** , proprio a riguardo della diversa pendenza della retta delle fusioni.



Sublimazione del biossido di carbonio solido (ghiaccio secco). I "fumi" bianchi non sono costituiti da biossido di carbonio (che è trasparente) ma sono minuscole gocce di vapore acqueo (umidità dell'aria) che condensano alle basse temperature presenti vicino alla superficie del solido. (Charles D. Winters)



Per H_2O si ha, a livello della retta delle fusioni, una inversa proporzionalità tra P e T , perché per H_2O (e per pochissime altre sostanze!) $V_{\text{specifico}}$ stato solido (nel ghiaccio legami a H !!!) è $> V_{\text{specifico}}$ stato liquido.

Esempio: supponiamo di avere un sistema in equilibrio tra solido e liquido: 50% solido e 50% liquido, cioè stiamo su un punto della retta delle fusioni a una data T e P ; se a un certo punto noi aumentiamo la P esercitata sul sistema, ovvero diminuiamo V a disposizione del sistema, il sistema, per il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier (lo vedremo negli equilibri), per non risentire dell'alterazione apportata, si "sposterà" verso il lato ove "occupa meno spazio", ovvero verso la fase liquida, fondendo parte del ghiaccio in acqua liquida: in quell'istante non si è più all'equilibrio, ma ad es. sarà 40 % solido e 60 % liquido; affinché si ritorni in un "nuovo" stato di equilibrio, deve risolidificare parte dell'acqua in ghiaccio: e ciò è possibile solo se noi abbassiamo la T , da che avevamo aumentato la P => inversa proporzionalità tra P e T per l'acqua.

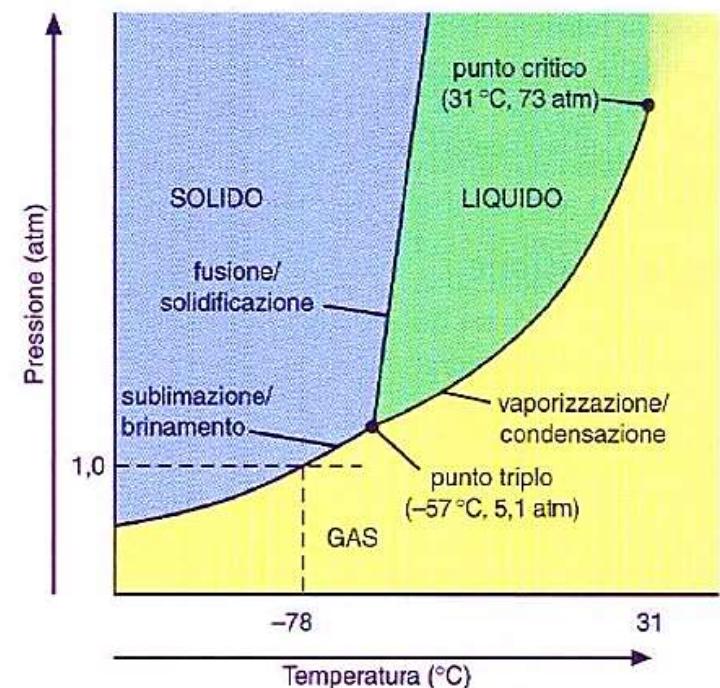


Diagramma di stato della CO₂

Mentre per la CO₂, perché si ha una diretta proporzionalità tra P e T a livello della retta delle fusioni? Perché per la CO₂, nonché x la maggior parte delle sostanze, il volume specifico allo stato liquido è > del volume specifico allo stato solido (insomma è l'H₂O ad essere strana!).

Esempio:

supponiamo di avere un sistema in equilibrio tra CO₂ solida e liquida, cioè stiamo su un punto della retta delle fusioni a una data T e P; se a un certo punto noi aumentiamo P, ovvero diminuiamo V a disposizione del sistema, il sistema, per il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier (lo vedremo negli equilibri), per non risentire dell'alterazione apportata, starà il più possibile allo stato solido dato che in tale fase "occupa meno spazio", fondendo il più tardi possibile, cioè fondendo a una T >, da che avevamo aumentato la P → diretta proporzionalità tra P e T per la CO₂!



Inoltre, notare che per la CO₂ la P atmosferica (1 atm), è ben al di sotto del punto triplo → a P atmosferica la CO₂ solida ("ghiaccio secco") sublima (anche antitarmici e deodoranti per ambienti), mentre il ghiaccio (dell'acqua) fonde!

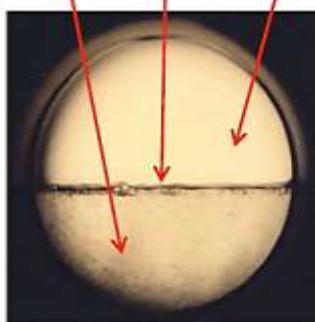
Fluidi supercritici

Ad. esempio per CO₂:

Quando la pressione e temperatura critiche sono raggiunte l'interfaccia tra il liquido ed il vapore scompare



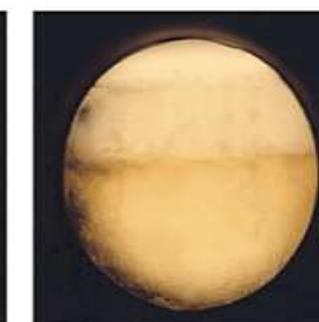
liquido
interfaccia
vapore



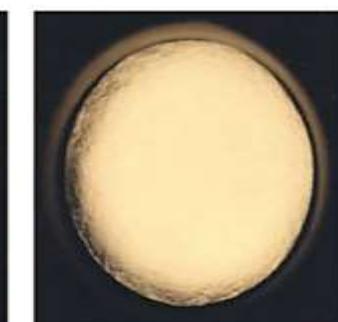
Si vedono le due fasi separate della CO₂ attraverso una finestra in un recipiente ad alta pressione.



Quando la temperatura e la pressione vengono innalzate, il menisco diviene meno definito.

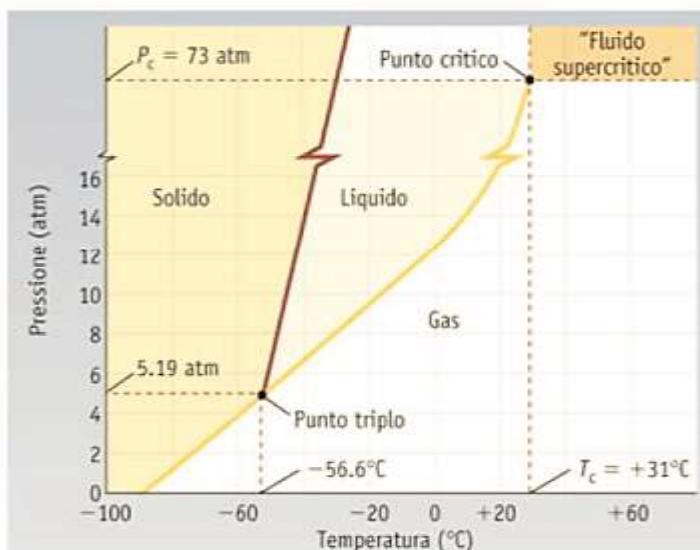


Continuando ad aumentare la temperatura, risulta sempre più difficile distinguere le fasi liquida e gassosa.



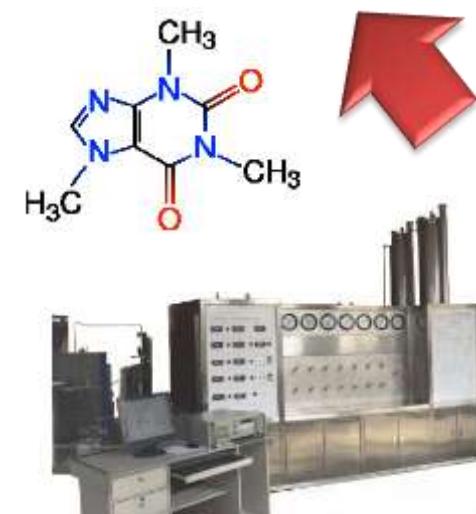
Una volta che la pressione e la temperatura critiche vengono raggiunte, le fasi liquida e gassosa non possono più essere distinte. Questo tipo di fase omogenea prende il nome di "CO₂ supercritica".

Un fluido supercritico può effondersi nei solidi come un gas e sciogliere le sostanze come un liquido.



I fluidi supercritici possono avere **proprietà inaspettate** come la **capacità di sciogliere sostanze generalmente non solubili**.

La **CO₂ supercritica**, ad es., è usata per estrarre la **caffefina dal caffè**.



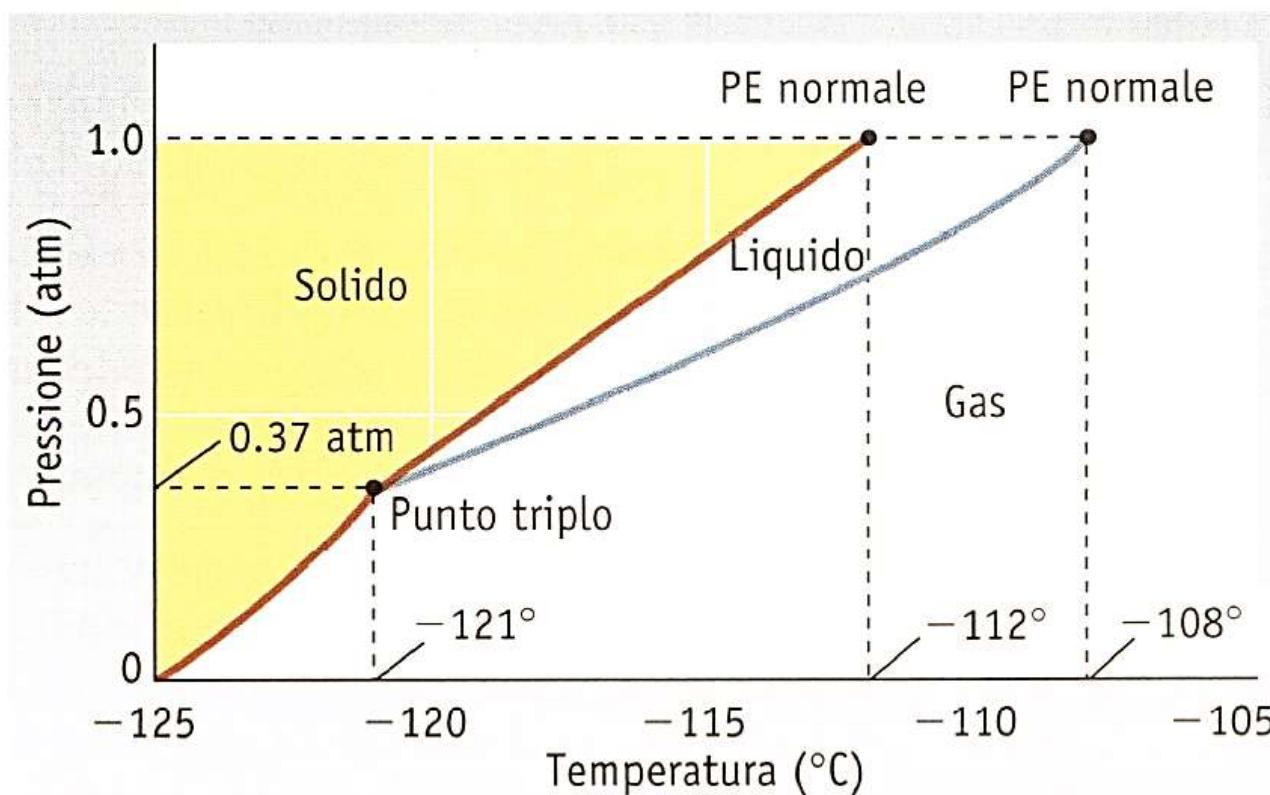
Strumento per l'estrazione di composti poco polari mediante CO₂ supercritica

Esempio: diagramma di stato dello Xe

- a) In quale fase si trova lo Xe a temperatura ambiente e 1 atm? fase gassosa

b) Se la pressione esercitata su un campione di Xe è di 0.75 atm e la temperatura è -112°C , in quale fase si trova la sostanza? fase liquida

c) In quale fase si trova lo Xe a -121°C e 0.37 atm? punto triplo



Esempio: diagramma di stato della CO₂

- a) La densità della CO₂ liquida è maggiore o minore della CO₂ solida? inferiore
- b) In quale fase si trova lo CO₂ 0 °C e 5 atm? fase gassosa
- c) Può essere liquefatta la CO₂ 45 °C? no: $T > T_c$

