

9

Legami chimici intermolecolari

Il legame a idrogeno - Le forze di London

Proprietà dello stato liquido

Tensione di vapore - Tensione superficiale

Transizioni di fase - Diagrammi di fase

**I solidi: molecolari, covalenti, ionici e
metallici**

I cristalli - Le leghe metalliche

Legami chimici intermolecolari

Sono quelli coinvolti nel legame che si instaura tra le molecole e non all'interno di queste.

Sono di natura elettrostatica e non coinvolgono condivisione di elettroni.

Hanno mediamente energie sensibilmente inferiori rispetto ai legami principali (ionico, covalente, metallico), dato che in questo caso le cariche elettriche sono di norma solo parziali e le loro distanze sono maggiori (vedi legge di Coulomb)

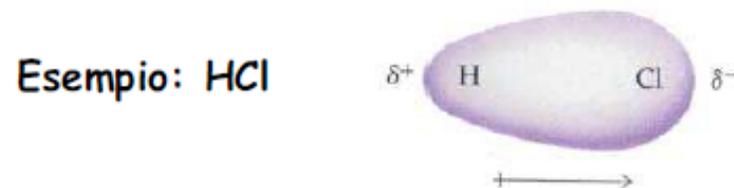
La loro comprensione è fondamentale per giustificare numerosissime proprietà chimico-fisiche della materia, in particolare le transizioni di stato.

Esistono diversi legami intermolecolari (noti anche come **forze di van der Waals**): ione-dipolo, dipolo-dipolo (tra cui il legame a H), dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto. Diversi legami possono essere simultaneamente presenti.

Fondamentale per la comprensione dei legami intermolecolari è la valutazione della **polarità** di una molecola.

La differenza di elettronegatività dei due atomi componenti il legame genera una carica parziale negativa sull'elemento più elettronegativo ed una carica parziale positiva sull'elemento meno elettronegativo \Rightarrow **dipolo elettrico** (presenza di due cariche parziali di segno opposto).

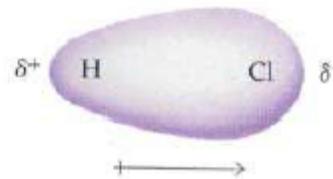
L'entità del dipolo elettrico è definita dal **momento di dipolo μ** , espresso in debye (Peter Debye, Premio Nobel per la Chimica 1936), e si indica con un vettore la cui direzione va dal polo positivo a quello negativo.



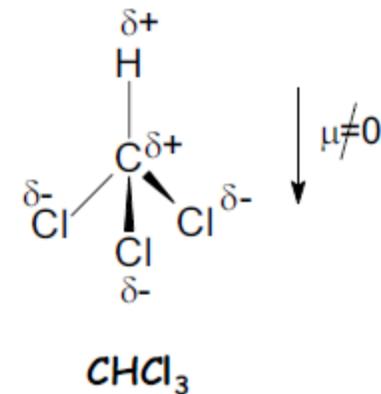
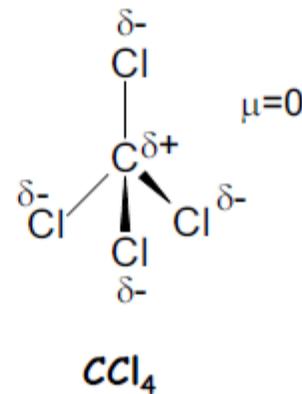
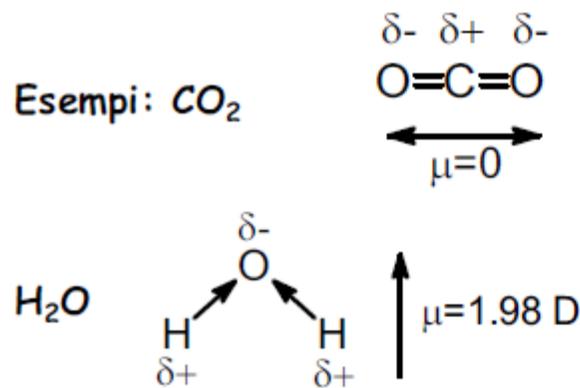
Se in una molecola ci sono più legami covalenti polari, la polarità dell'intera molecola dipenderà della risultante di tutti i momenti dipolari presenti.

- Per le molecole biatomiche è sufficiente che il legame sia polare per essere polari (praticamente sempre nel caso di molecole eteronucleari);

Esempio: HCl



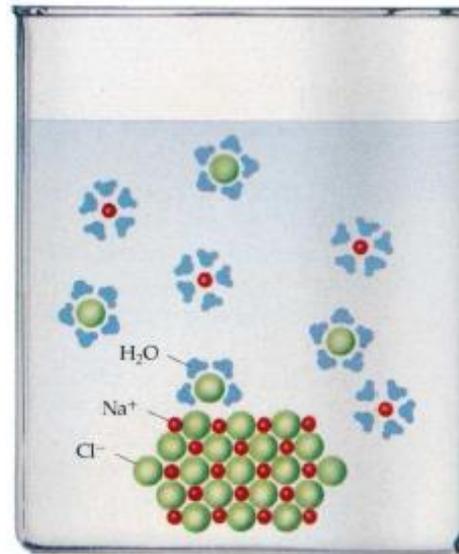
- Per le molecole poliatomiche, è necessario che ci sia almeno un legame polare, ma questa non è una condizione sufficiente. Bisogna anche considerare la disposizione spaziale dei legami polari.



Interazione ione-dipolo

È la forza di attrazione che si realizza tra uno ione ed una molecola polare.
L'esempio tipico è quello relativo all'attrazione tra uno ione e le molecole di acqua in una soluzione acquosa di un solido ionico.

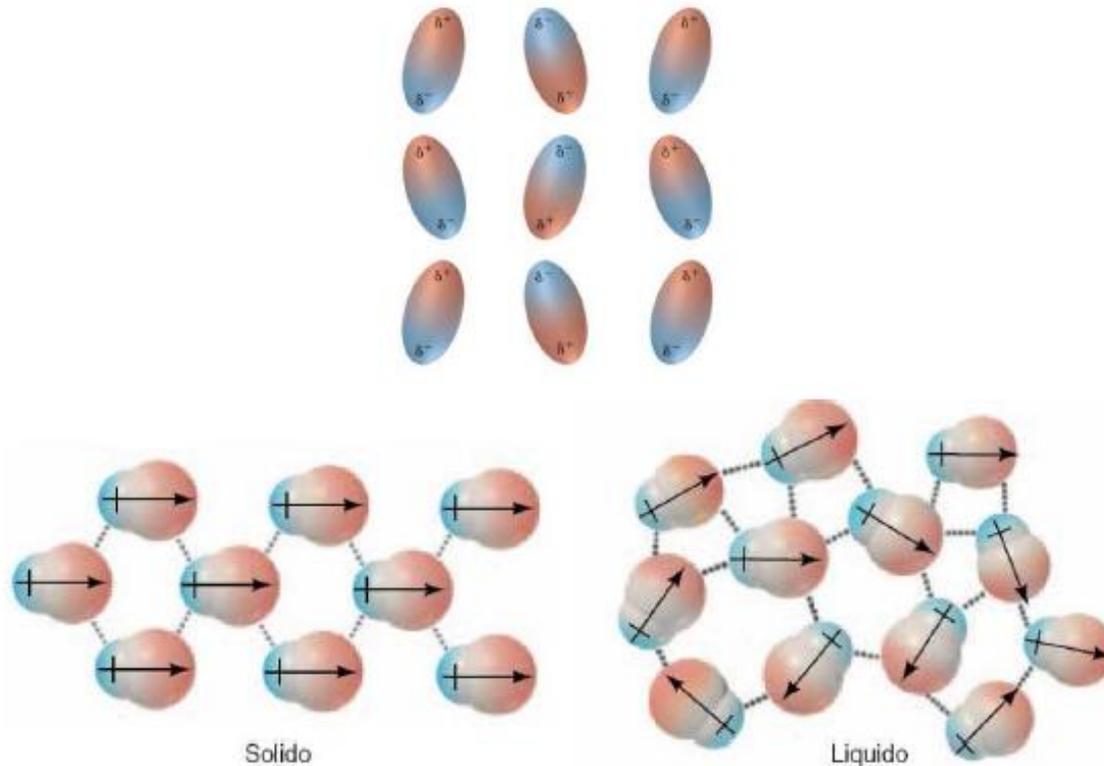
Esempio: NaCl in H₂O



In questo caso l'energia è dipendente dal prodotto tra la carica dello ione ed il momento dipolare del dipolo ed è inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza (d^2). Può essere piuttosto elevata (40-600 kJ/mol).

Interazione dipolo-dipolo

E' l'interazione che si realizza tra molecole polari. Il polo positivo della molecola interagirà con quello negativo di un'altra molecola.

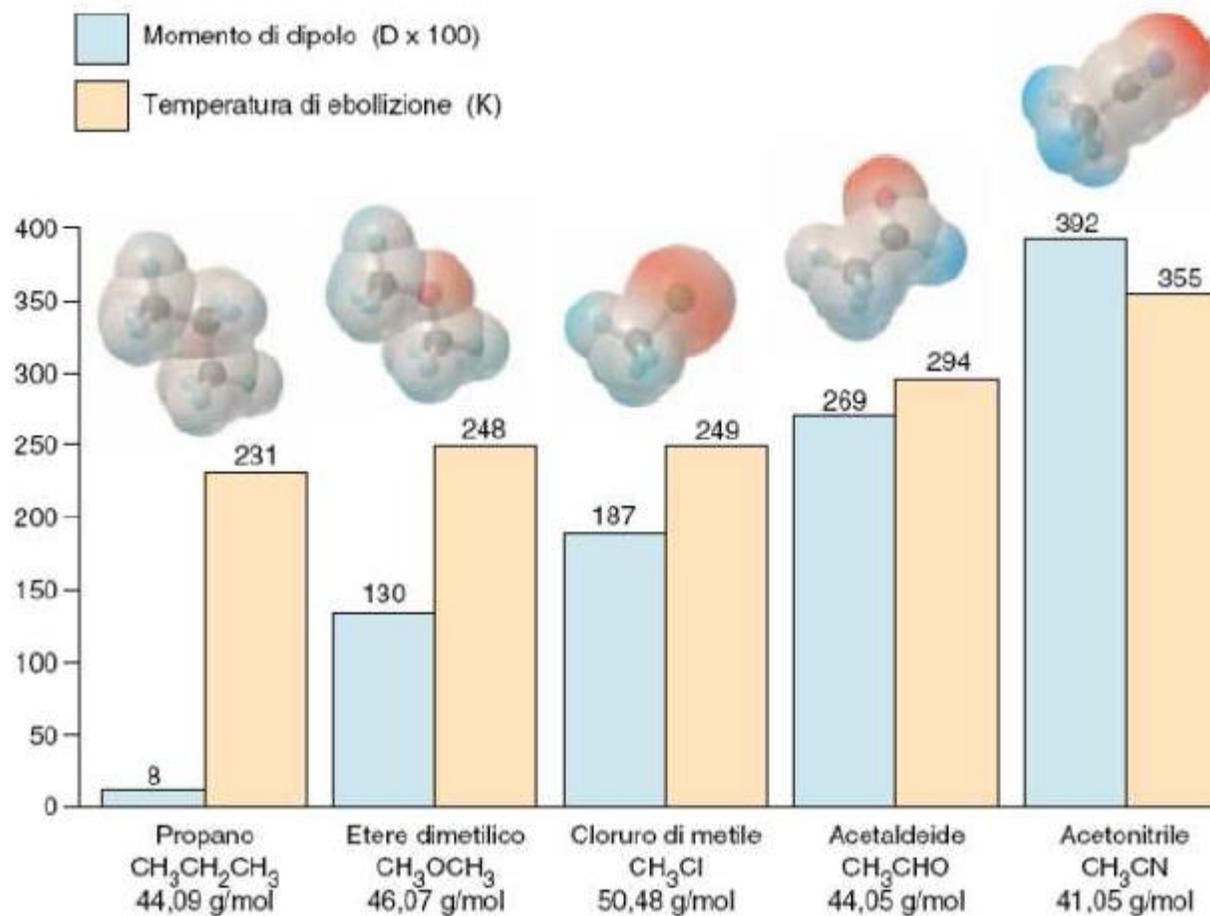


In questo caso l'energia (5-40 kJ/mol) è dipendente dal prodotto tra i momenti dipolari è inversamente proporzionale alla sesta potenza della loro distanza (d^6).

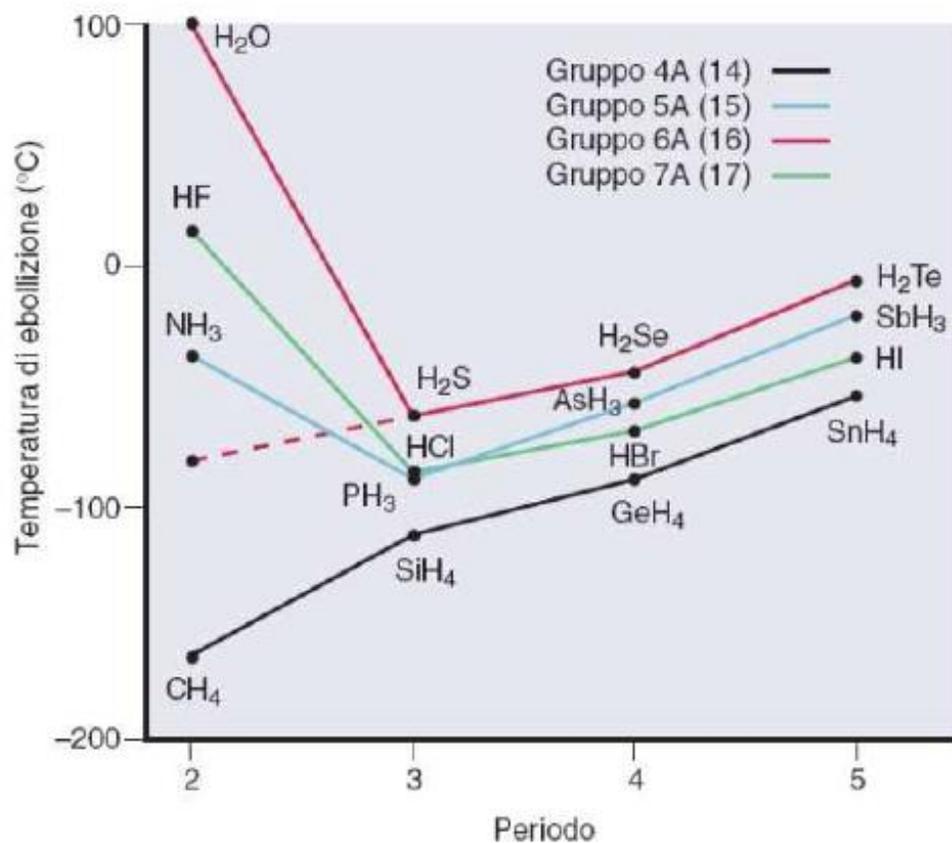
Interazione dipolo-dipolo: relazione tra temperatura di ebollizione e momento dipolare

Rosso: δ^-

Blu: δ^+



“Anomala” dipendenza della temperatura di ebollizione negli idruri degli elementi dei gruppi principali 5A, 6A e 7A

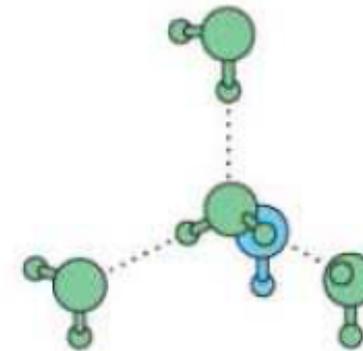
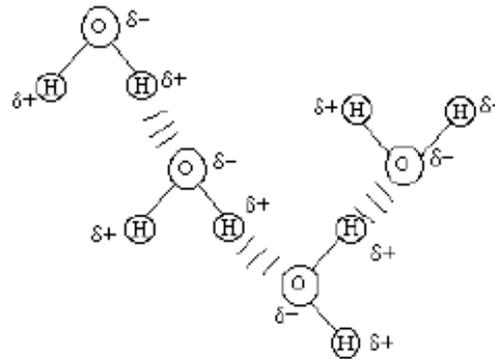


L'interazione che unisce le molecole di H₂O, NH₃ e HF è molto superiore al previsto

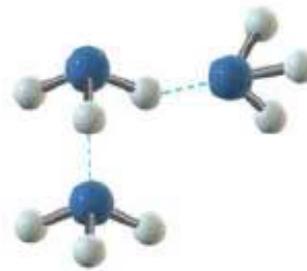
Il legame a idrogeno: un importantissimo legame dipolo-dipolo

Questo legame intermolecolare si forma quando un atomo di **idrogeno** si trova legato ad un atomo **X molto elettronegativo** ($X = N, O, F$). Il dipolo che si forma in questo caso è molto forte con l'atomo di idrogeno che possederà un'elevata densità di carica positiva parziale a seguito delle sue ridotte dimensioni.

Esempio: H_2O



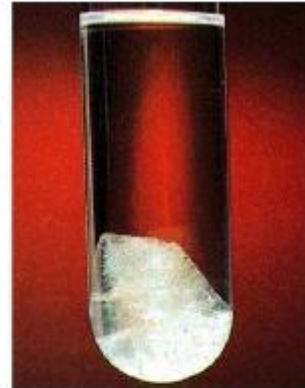
Esempio: NH_3



Il legame ad H è il responsabile della minore densità dell'acqua allo stato solido rispetto a quello liquido.



H₂O



Benzene



(a)



(b)

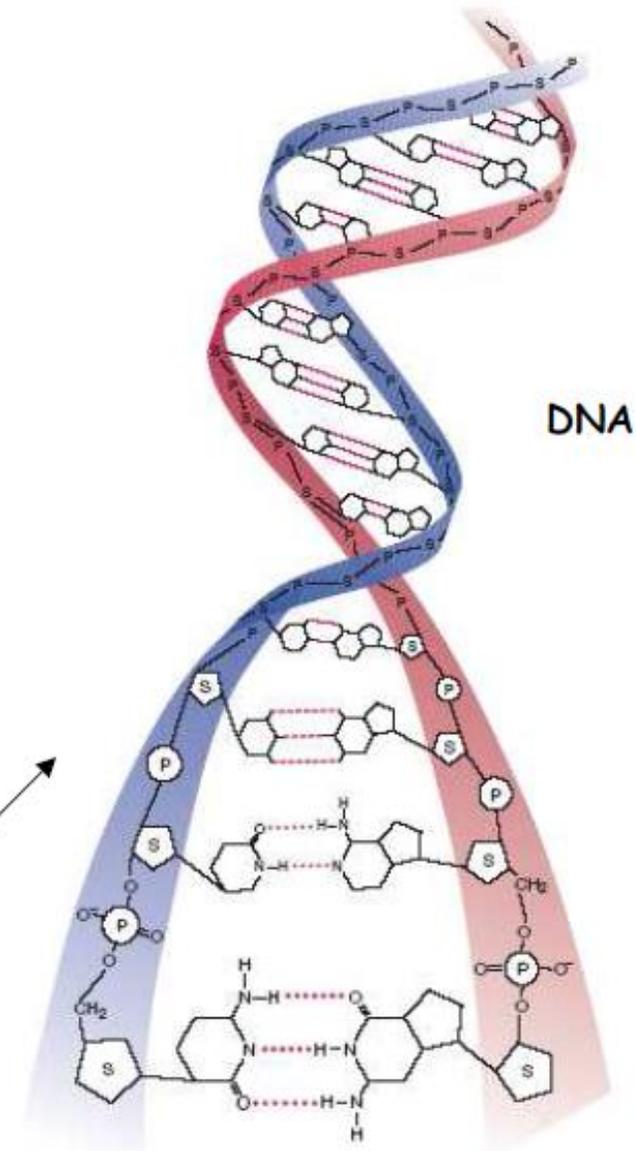
Il legame ad H costringe le molecole di acqua allo stato solido a creare degli spazi vuoti che determinano una densità inferiore.

Il legame ad H è' molto importante in ambito biologico:

Per esempio nelle proteine la rottura dei legami a idrogeno distrugge l'organizzazione delle catene proteiche con conseguente perdita delle loro funzioni.

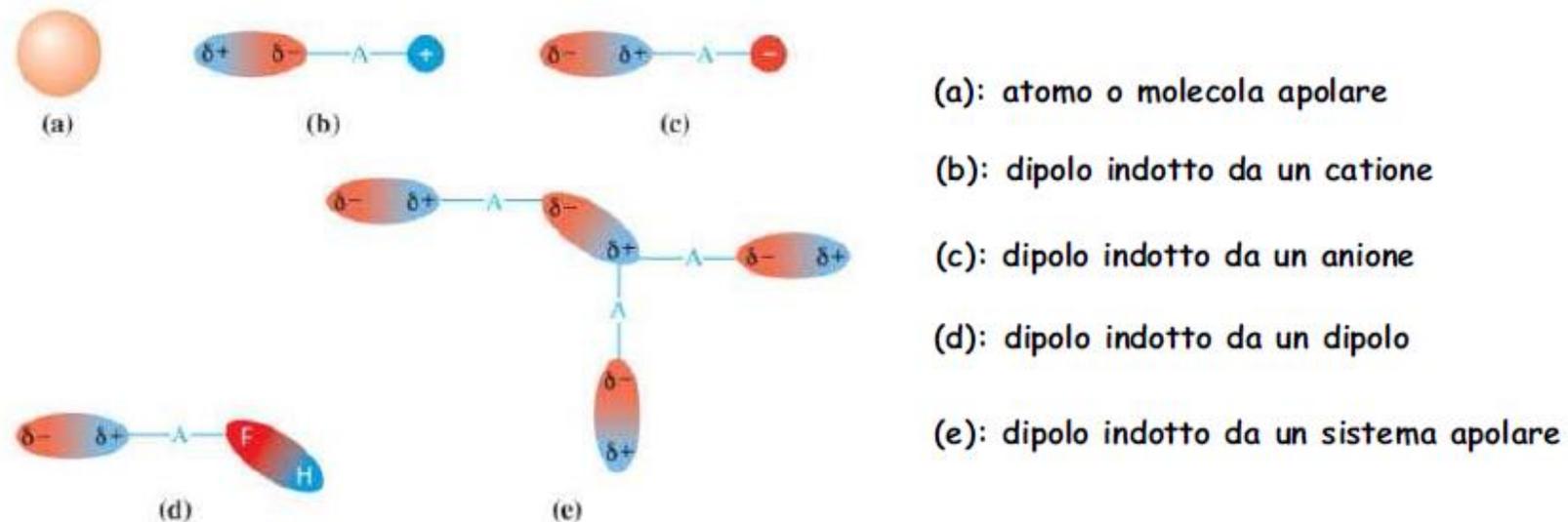
Nella cottura dell'uovo, l'albume diventa bianco perché le molecole proteiche si aggrovigliano in maniera disordinata.

Un altro esempio è quello degli acidi nucleici



Interazioni ione-dipolo indotto, dipolo-dipolo indotto e dipolo indotto-dipolo indotto (forze di London)

La "nuvola" elettronica che circonda un atomo o una molecola priva di momento dipolare permanente può essere **polarizzata** dalla vicinanza di uno ione, di una molecola polare o dallo stesso atomo o molecola apolare:



Le energie di questi legami (0.05-40 kJ/mol) dipendono dalle cariche (o dai momenti dipolari) e dalla **polarizzabilità** del sistema apolare e sono inversamente proporzionali alla distanza (d^4 per ione-dipolo indotto e d^6 per le altre interazioni).

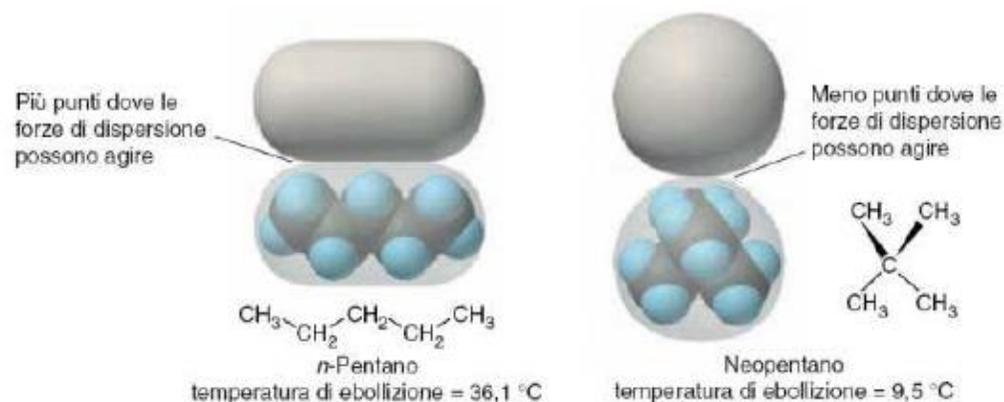
La **polarizzabilità** è direttamente proporzionale al numero di elettroni che costituiscono la "nuvola" elettronica

Temperature di ebollizione (1 atm)
di alcune molecole biatomiche
omonucleari

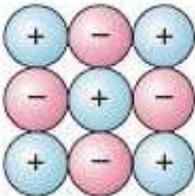
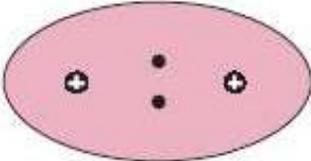
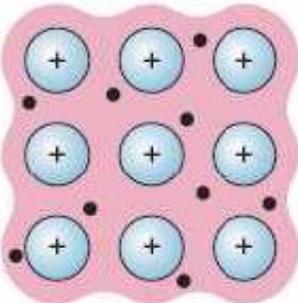
H ₂ -253				
	N ₂ -196	O ₂ -183	F ₂ -188	→ gas
			Cl ₂ -34	→ gas
			Br ₂ +59	→ liquido
			I ₂ +184	→ solido

La solubilità in acqua di gas apolari è funzione della loro polarizzabilità

La forma della molecola influenza l'energia delle forze di London

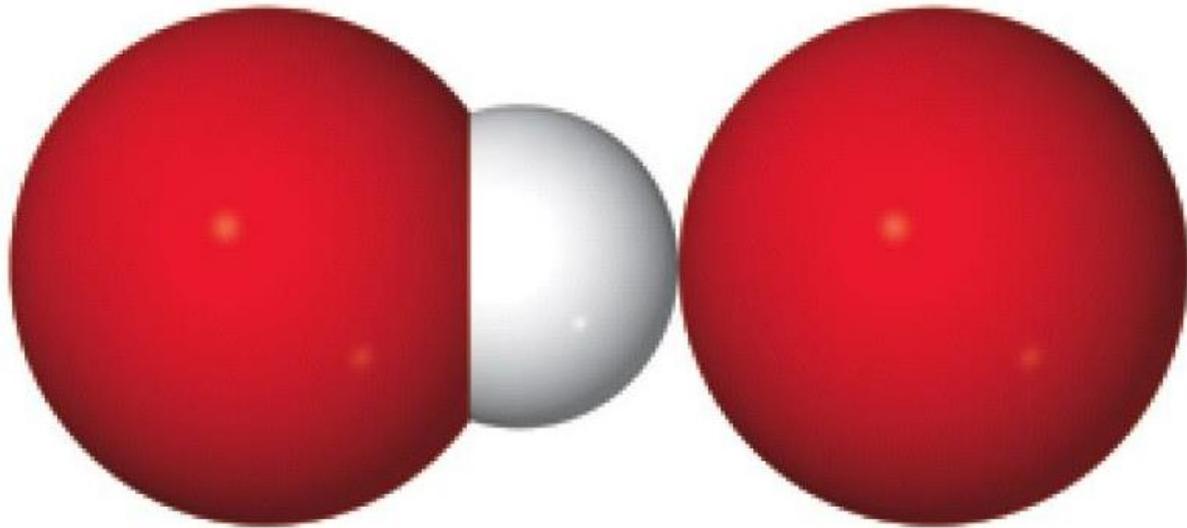


Uno sguardo d'insieme ai legami chimici: legami principali

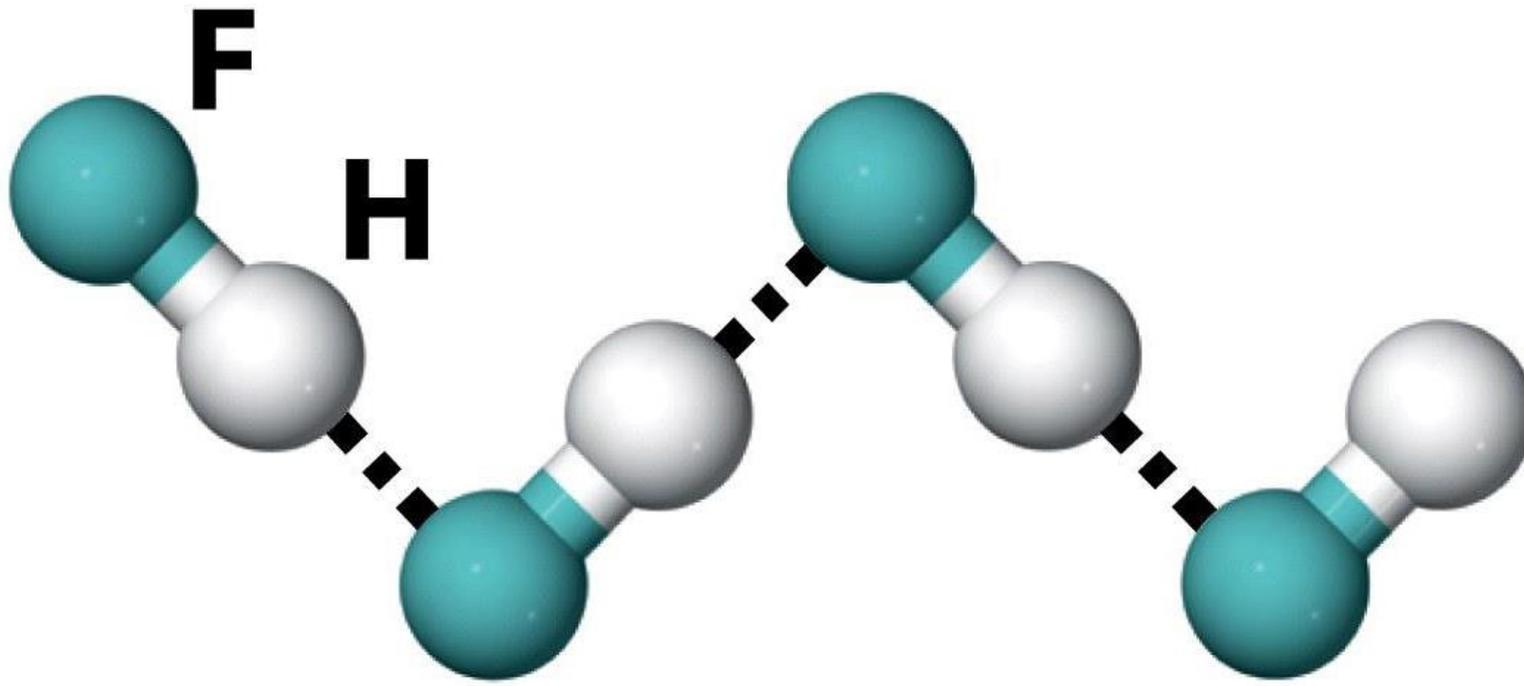
Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di legame				
Forze di legame ionico		Catione-anione	400-4000	NaCl
Forze di legame covalente		Nuclei-coppia di e ⁻ condivisa	150-1100	H—H
Forze di legame metallico		Cationi-elettroni delocalizzati	75-1000	Fe

Uno sguardo d'insieme ai legami chimici: legami intermolecolari

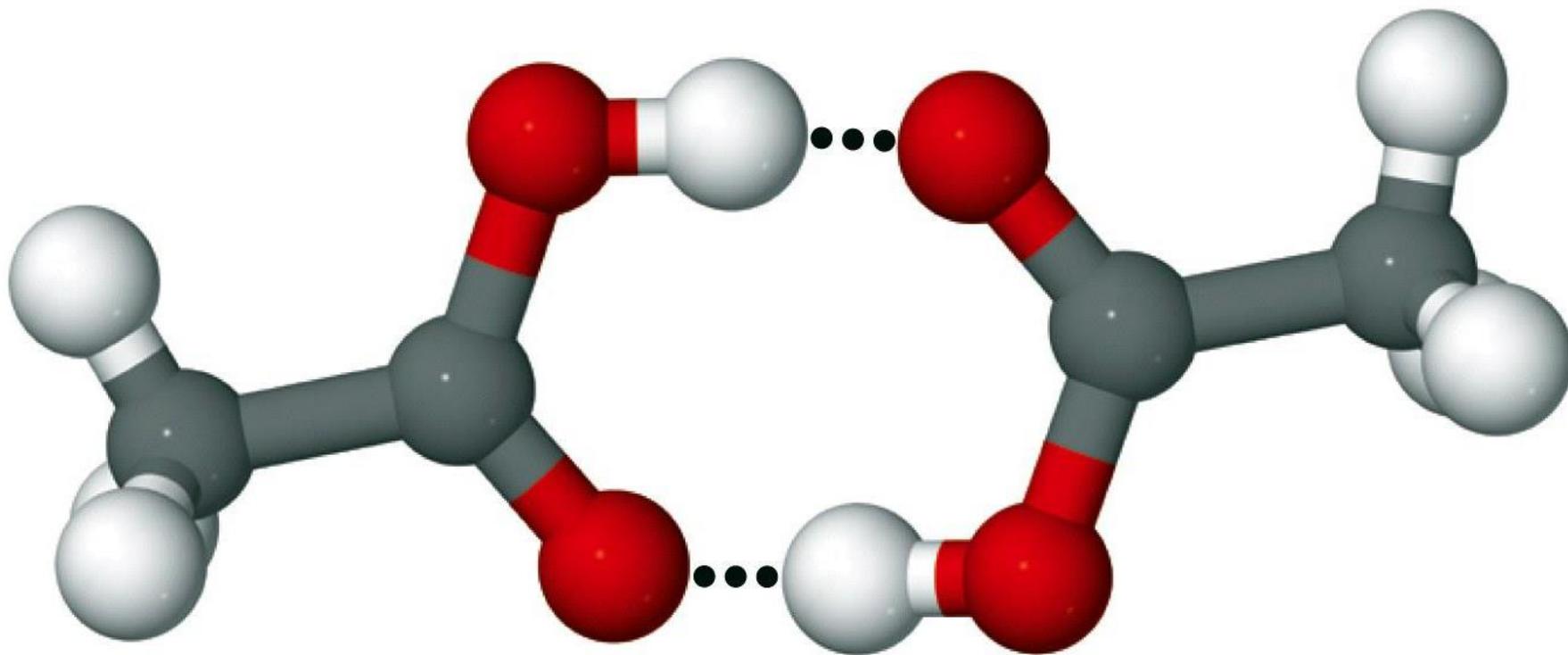
Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di non legame (intermolecolari)				
Forze ione dipolo		Carica dello ione-carica del dipolo	40-600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$
Forze di legame idrogeno	$\delta^- \delta^+ \delta^-$ $\text{—A—H} \cdots \text{:B—}$	Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F)	10-40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\ \\ \text{H} \end{array} \cdots \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Forze dipolo-dipolo		Cariche dei dipoli	5-25	$\text{I—Cl} \cdots \text{I—Cl}$
Forze ione-dipolo indotto		Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile	3-15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Forze dipolo-dipolo indotto		Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile	2-10	$\text{H—Cl} \cdots \text{Cl—Cl}$
Forze di dispersione (forze di London)		Nuvole elettroniche polarizzabili	0,05-40	$\text{F—F} \cdots \text{F—F}$



Hydrogen bond



Hydrogen Fluoride, $(\text{HF})_n$

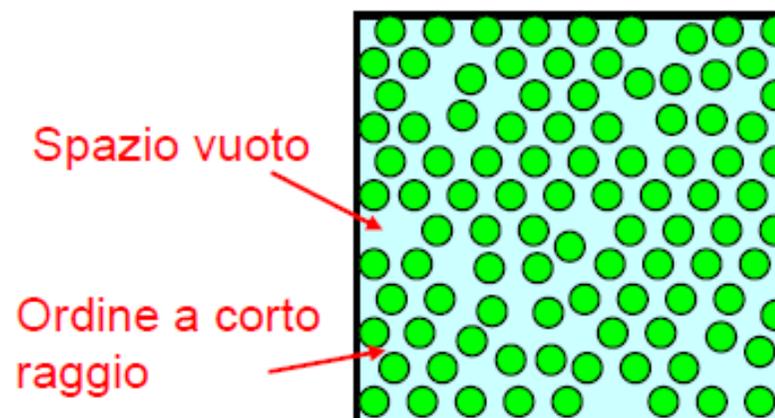


12 Acetic acid dimer

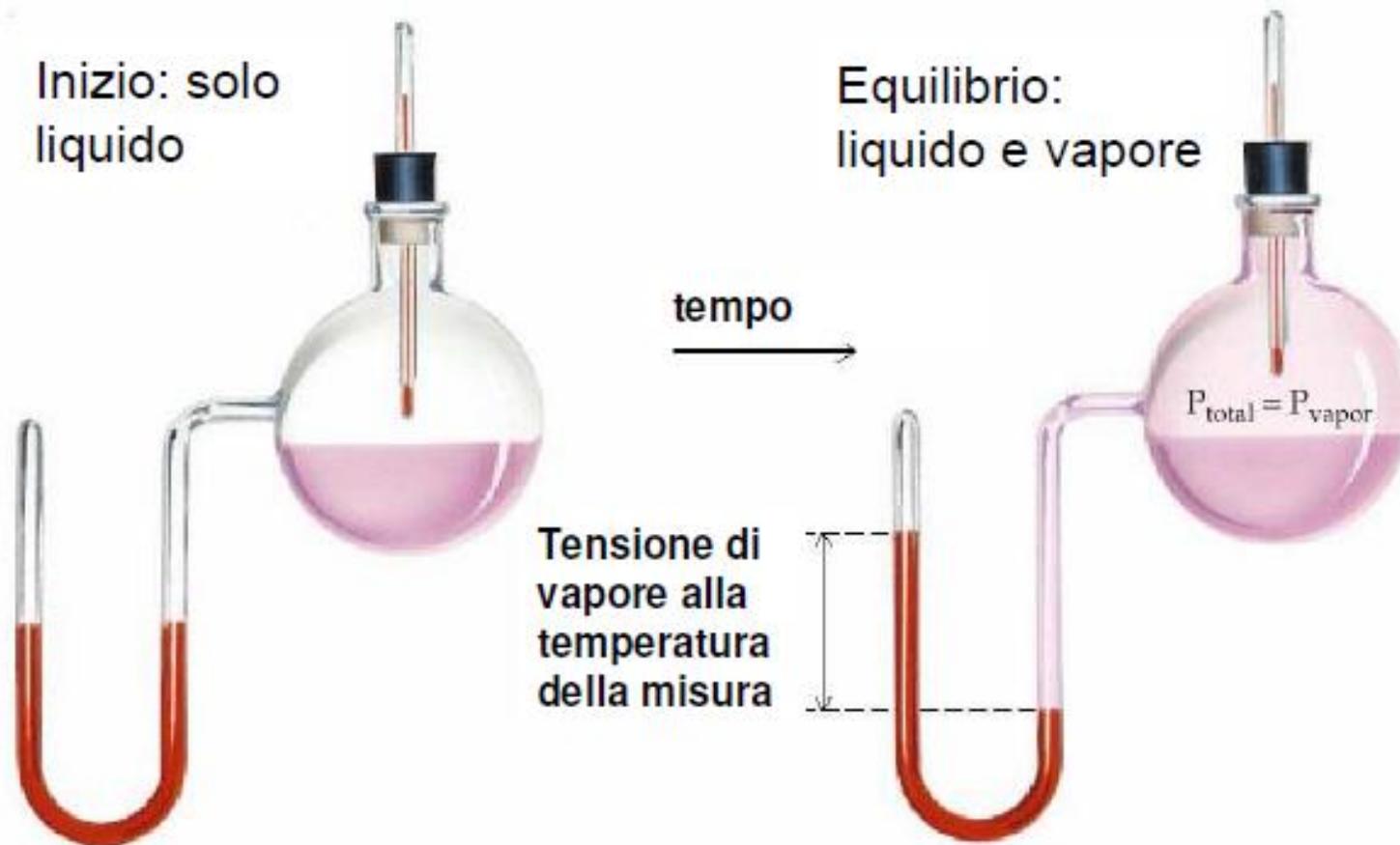
Proprietà dello Stato Liquido

Stato “fluido” della materia (intermedio tra il solido ed il gas) in cui le particelle scorrono per azione di deboli forze esterne a seguito di una marcata libertà traslazionale. Hanno volume proprio ma non forma propria.

- Possiedono proprietà isotrope
- Sono pressoché incomprimibili
- Hanno densità molto simile tra loro (spesso < dei solidi cor.)
- Non sono descrivibili con leggi semplici

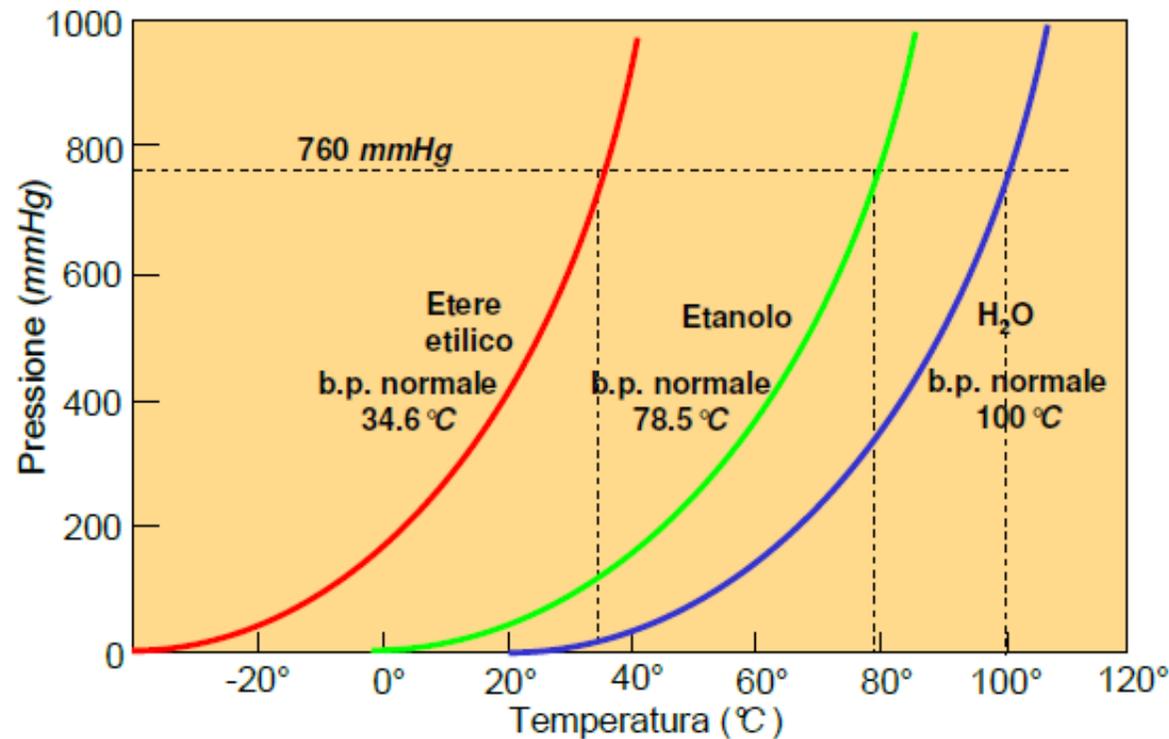


Tensione di Vapore



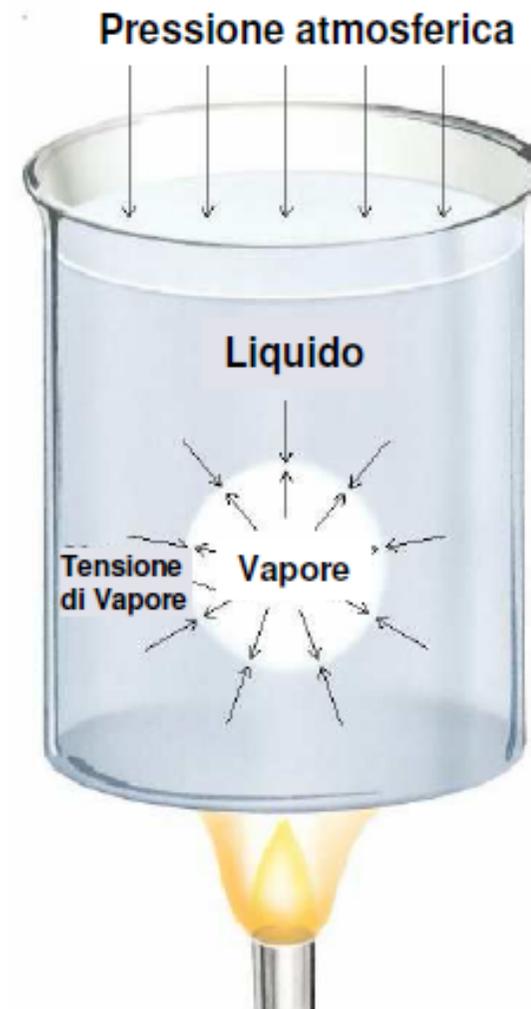
Dipendenza della Tensione di Vapore dalla Temperatura

In base alla Teoria Cinetica Molecolare, una proporzione superiore di molecole avrà abbastanza energia per sopravanzare le forze intermolecolari e passare in fase gas ad una temperatura più elevata.



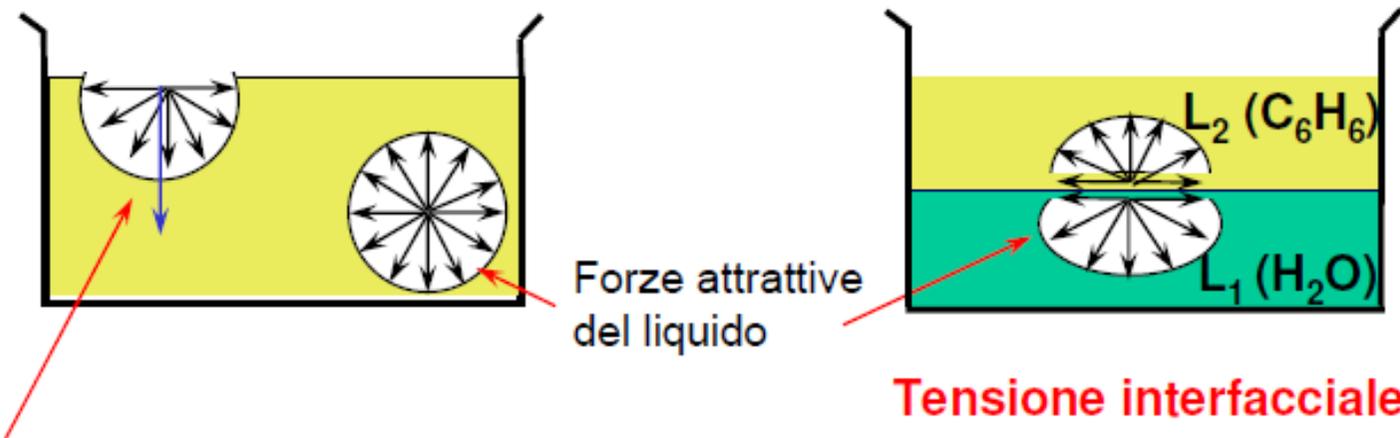
Punto di Ebollizione

“Se si ha un beaker di acqua aperto all’atmosfera, la massa dell’atmosfera preme sulla superficie. Con il riscaldamento, sempre più acqua evaporerà, spostando le molecole dell’atmosfera. Se si fornisce abbastanza calore, si raggiunge alla fine una temperatura a cui la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione atmosferica, ed il liquido bolle.”



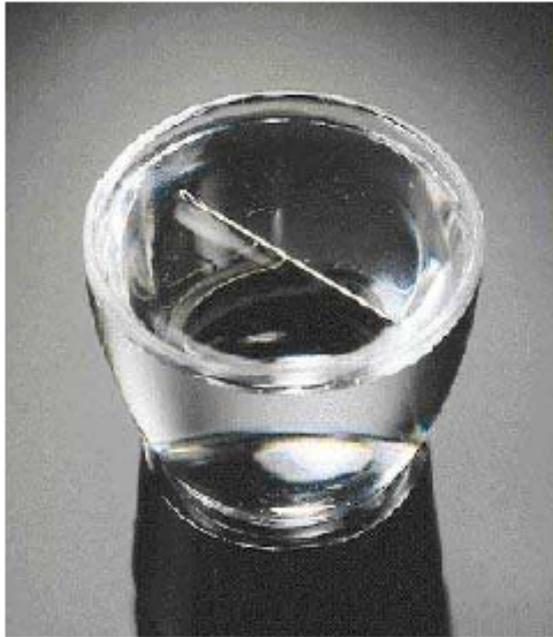
Tensione Superficiale ed Interfacciale

Un liquido tende a ridurre al minimo l'area superficiale. Forma gocce sia se deposto su di una superficie che disperso in un altro liquido.



Causa: Si richiede energia per muovere le molecole dall'interno del liquido verso la superficie perché la risultante delle forze attrattive del liquido non è compensata in superficie da quelle in fase gas.

Tensione Superficiale ed Interfacciale



Azione Capillare : Quando uno stretto tubo di vetro viene posto in acqua, il menisco fa salire l'acqua nel tubo.

Le **forze coesive** legano le molecole tra loro.

Le **forze adesive** legano le molecole alla superficie.

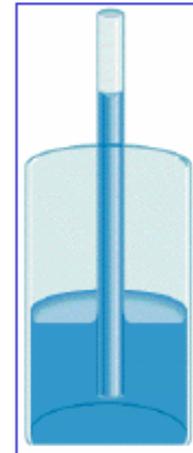
Il **Menisco** è la forma della superficie del liquido.

- Se le forze adesive sono superiori a quelle coesive, la superficie del liquido è attratta dal suo contenitore più che dalle molecole interne. Perciò, il menisco è di forma a U (p.es. acqua in un recipiente di vetro).
- Se le forze coesive sono superiori a quelle adesive, il menisco è curvato in basso.

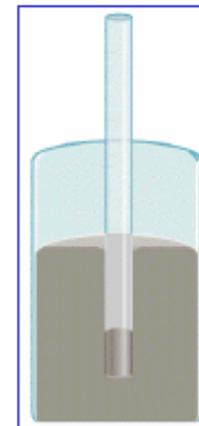
Capillarità

Definizione: L'**innalzamento spontaneo** di un liquido in uno stretto tubo.

a) L'acqua forma un **menisco concavo** in un tubo di vetro.



b) Hg forma un **menisco convesso**



Capillarità (2)

Causa: - bilancio tra:

Forze Adesive :

- le forze tra le molecole del liquido ed il loro contenitore.
- aiutano il fenomeno della capillarità

Forze Coesive :

- le forze intermolecolari tra le molecole del liquido
- impediscono il fenomeno della capillarità.

Transizioni di fase

Una sostanza può esistere in tre stati fisici:

solido liquido gassoso

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

Vi sono sei possibili tipi di transizione di fase:

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

Scrittura in formule:

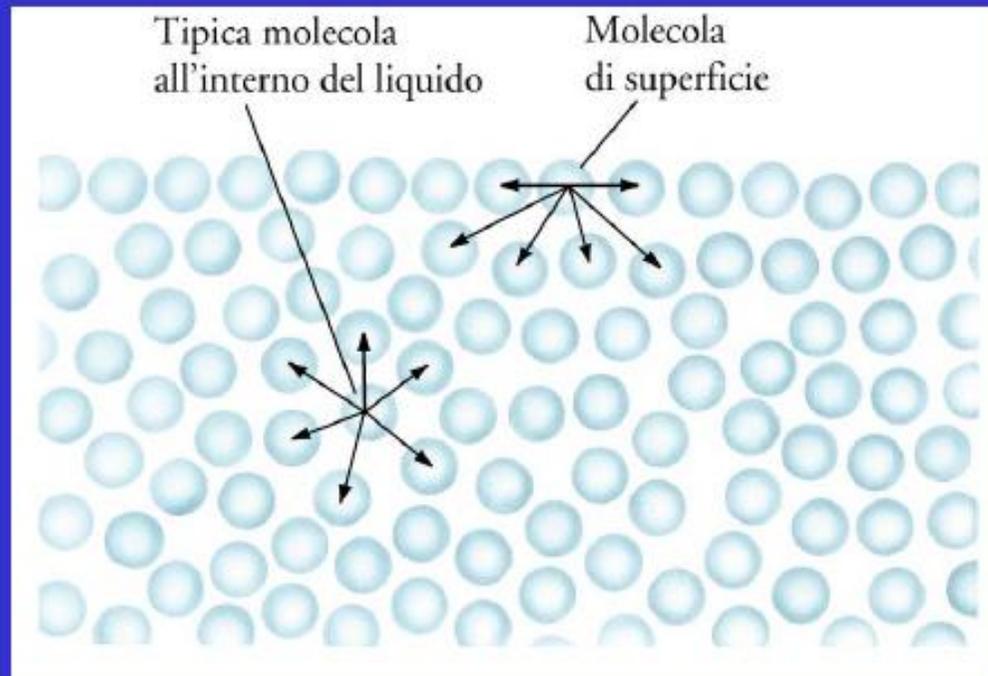
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ fusione
- $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ evaporazione
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ sublimazione

.

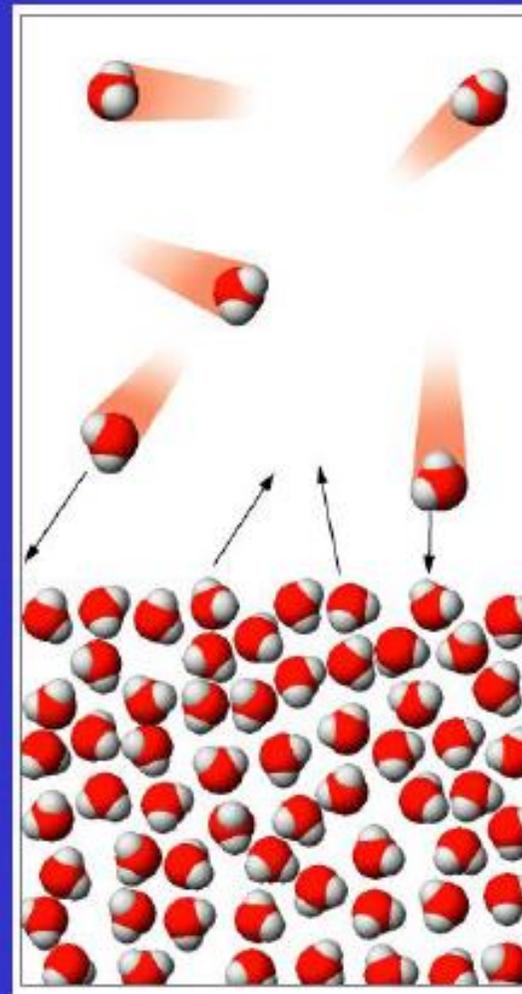
Tensione di vapore

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

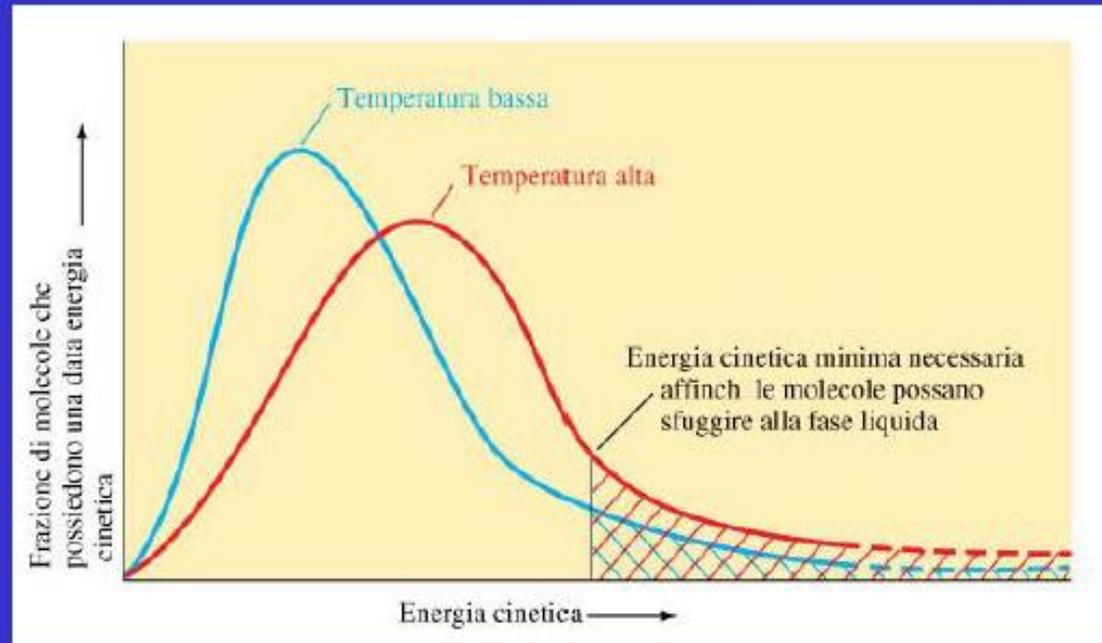
Le molecole sono trattenute nel corpo del liquido da una forza netta di attrazione verso l'interno. Le molecole con maggiore energia cinetica possono però sfuggire dalla superficie.



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



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



Se il liquido è lasciato in un recipiente aperto col tempo evaporerà completamente. Diverso è il comportamento in un recipiente chiuso
Consideriamo un liquido in un recipiente chiuso in cui sia stato fatto il vuoto (per evitare interferenze con altre molecole di gas)

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

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

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

solido \rightleftharpoons liquido

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

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

Calore nelle transizioni di fase

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

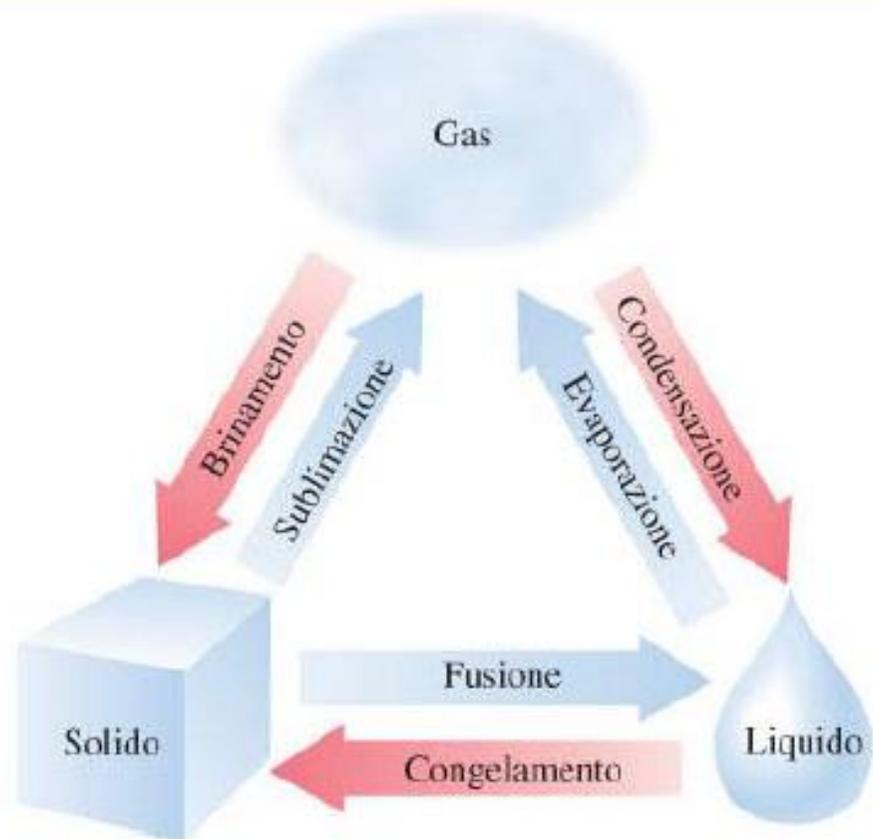
In particolare è richiesto calore per:

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

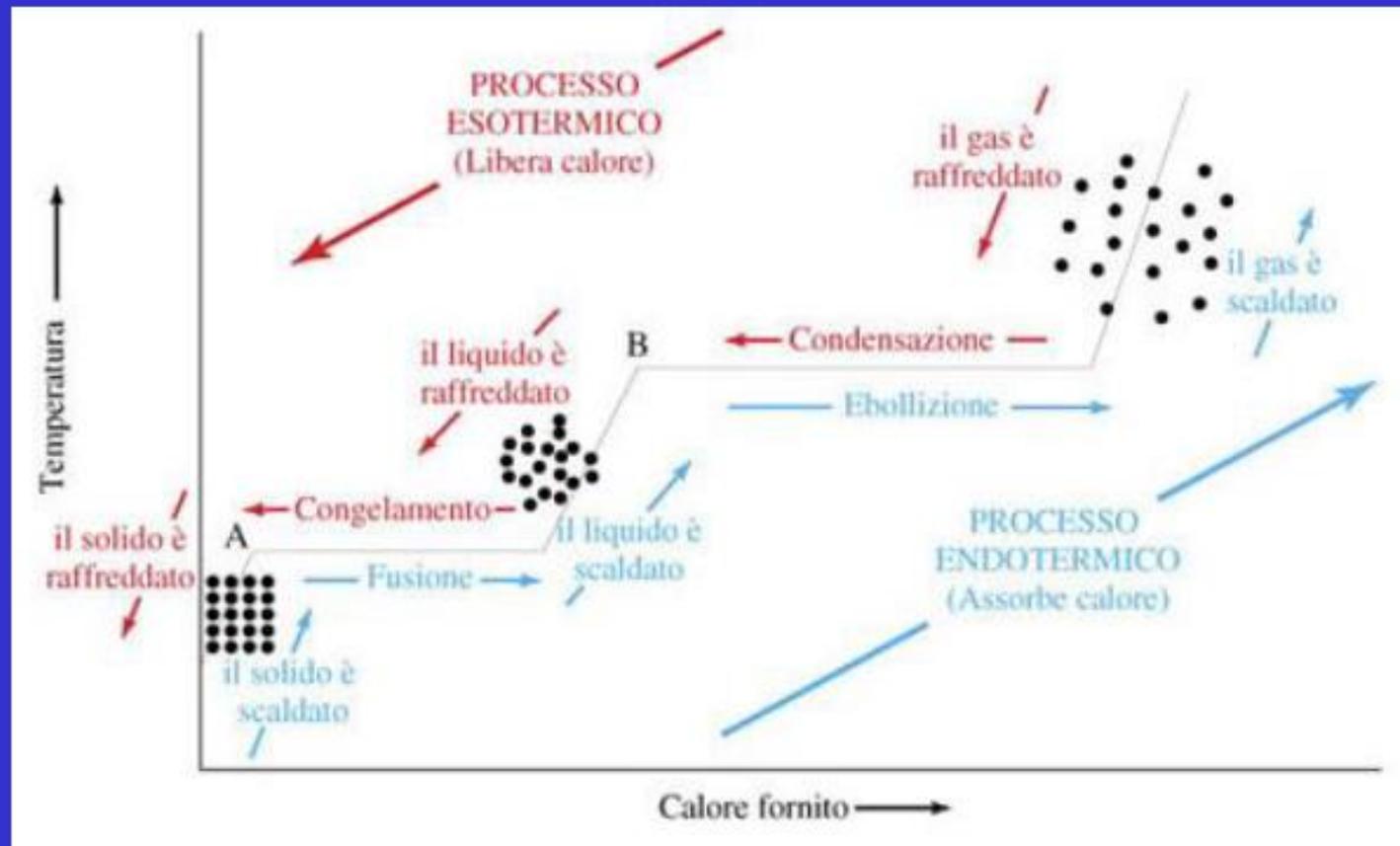
Ovvero questi processi fisici sono **endotermici** ($\Delta H > 0$).

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

Riassunto relazione tra calore e transizioni di fase



Schema delle variazioni di entalpia nelle transizioni di fase



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

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

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

calore = massa x calore specifico x variazione temperatura

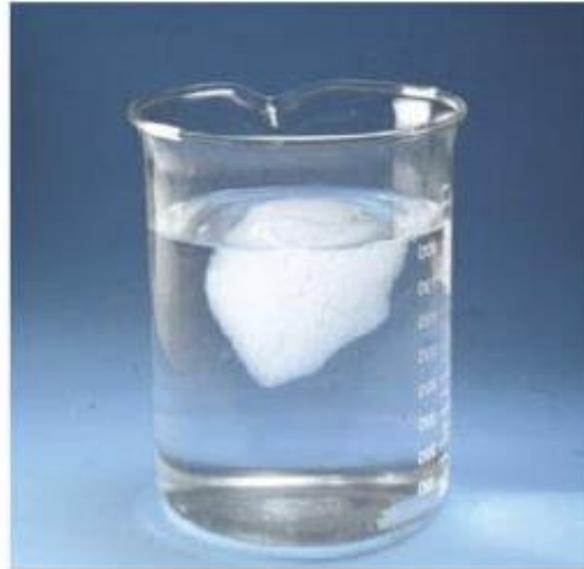
Durante la transizione di fase nel verso **solido** → **liquido** → **gas**, invece, il calore fornito serve per separare le molecole e la temperatura rimane costante fino a che tutta la sostanza non è passata alla fase successiva.

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

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



Acqua
t=100,0°C



Charles D. Winters

Durante una qualunque trasformazione di fase:
liquido \rightleftharpoons gas
e
solido \rightleftharpoons liquido
la temperatura si mantiene costante.

Acqua
t=0,0°C

Esempio:



Osservazioni:

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

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

DIAGRAMMI DI FASE

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

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

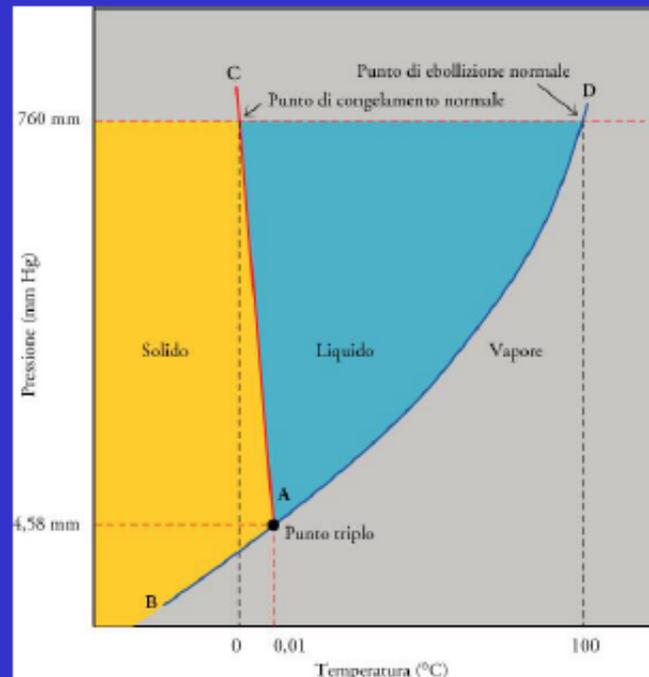


Diagramma di stato dell'acqua

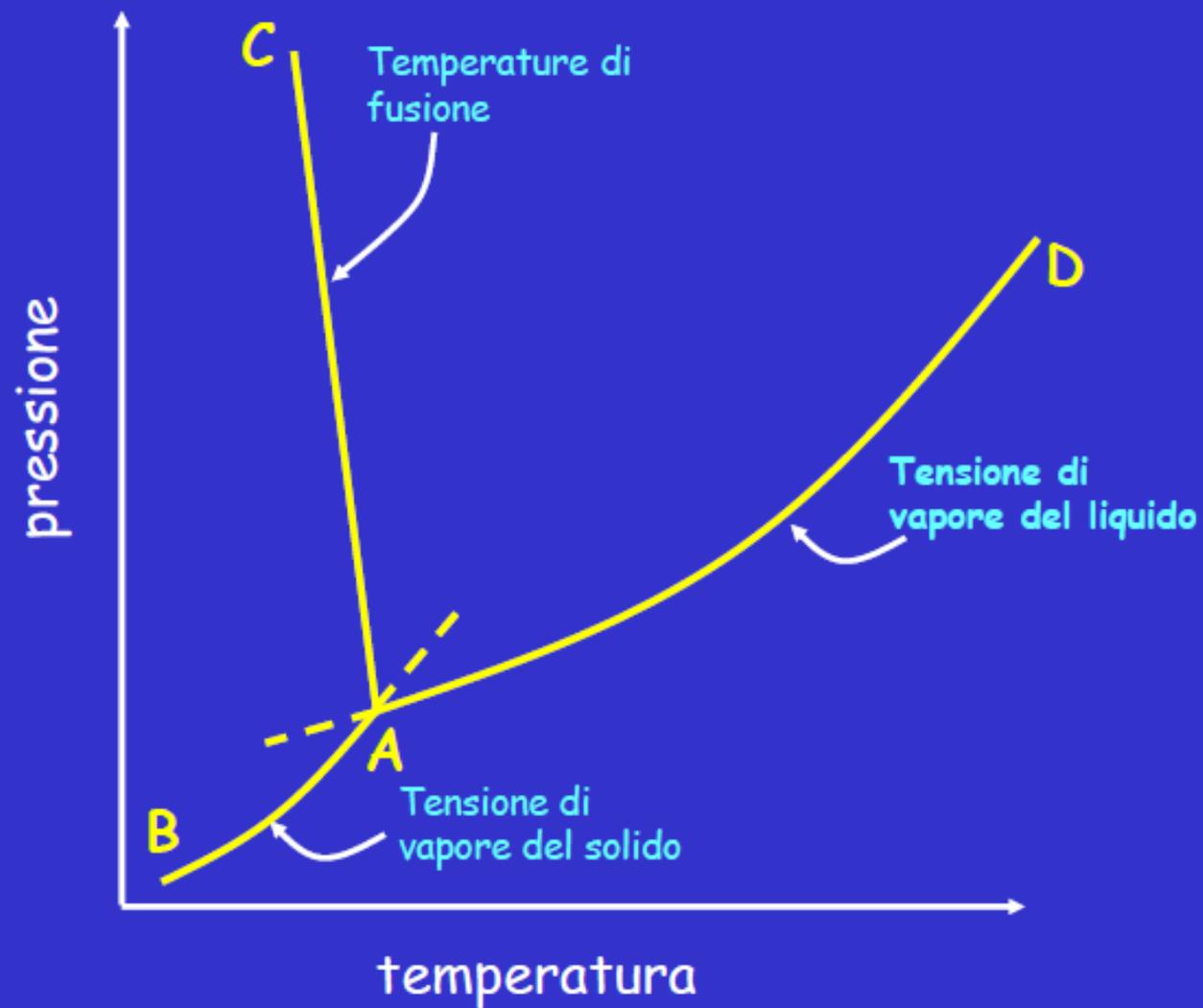
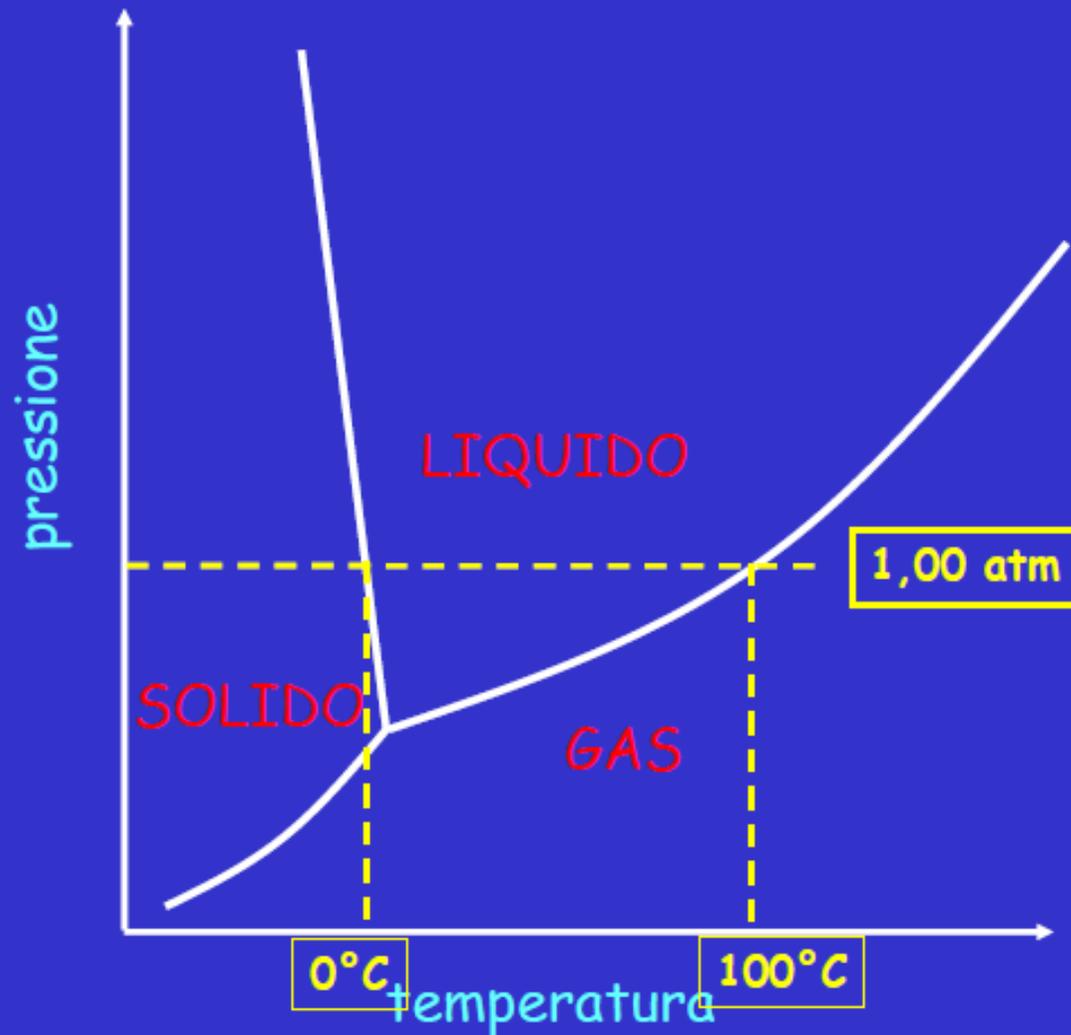


Diagramma di stato dell'acqua



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

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

AD liquido \rightleftharpoons gas

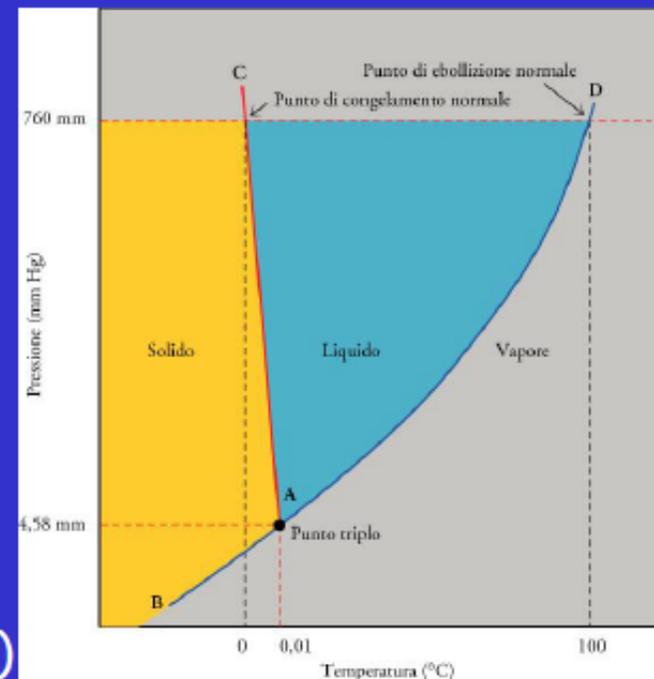
AC solido \rightleftharpoons liquido

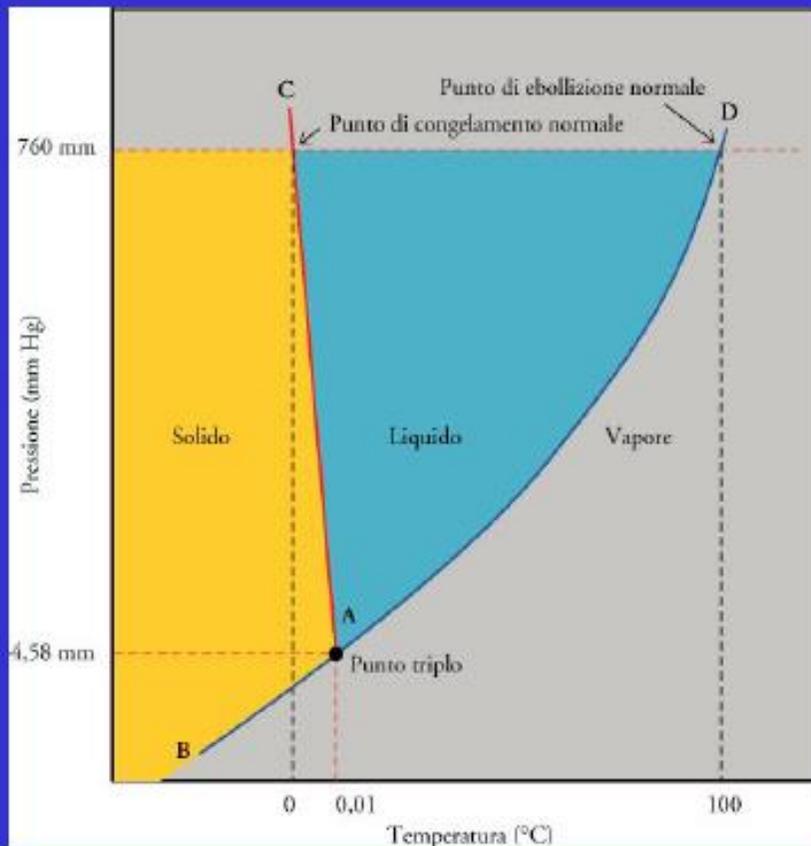
AB solido \rightleftharpoons gas

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

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

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





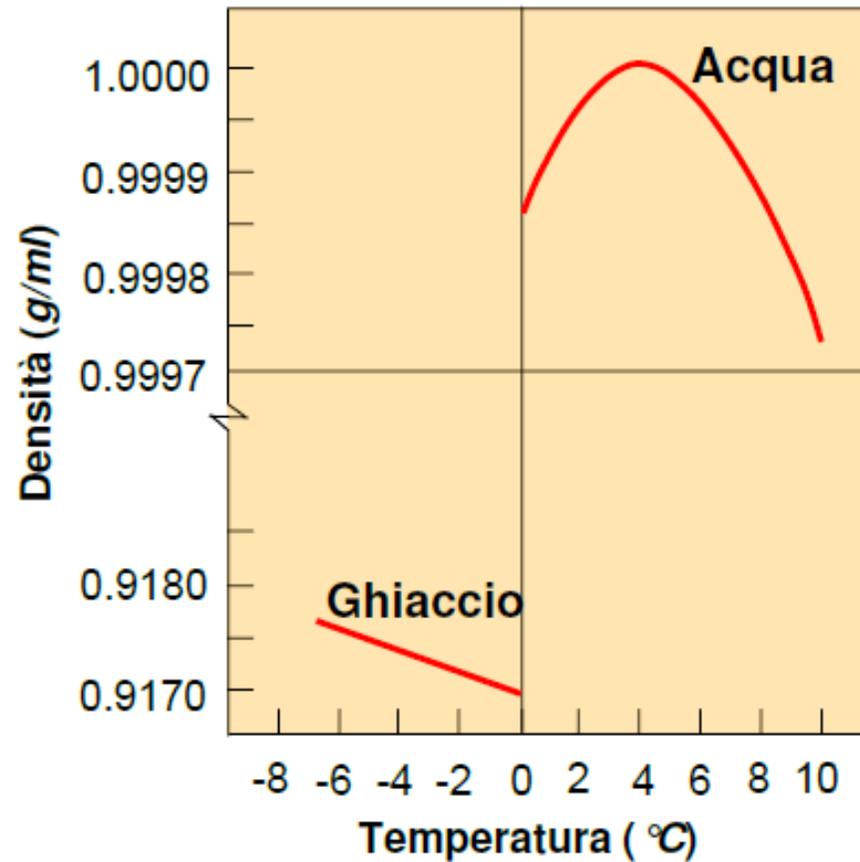
Se il liquido è più denso del solido (come accade per l'acqua) il punto di fusione diminuisce al crescere della pressione (il solido fonde più facilmente a pressioni maggiori) e la curva AC ha pendenza negativa.

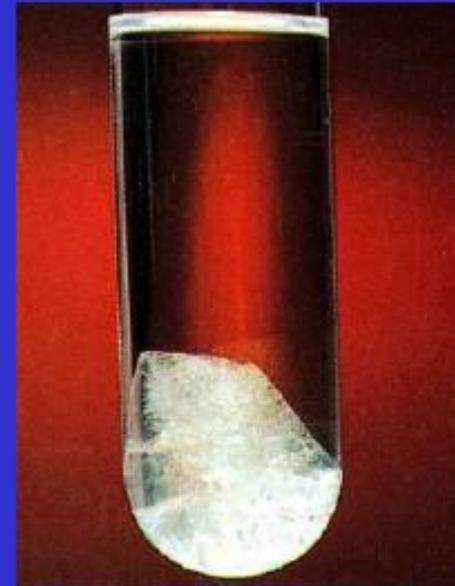
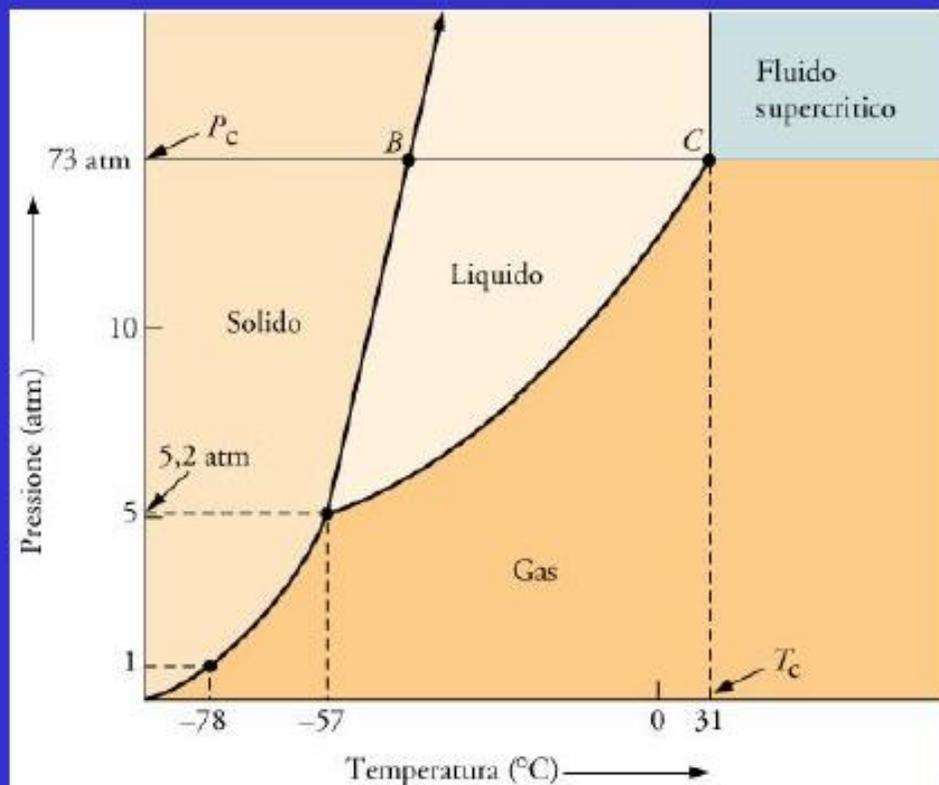
Proprietà Anomale dell'Acqua (conseguenze del legame ad idrogeno)

55

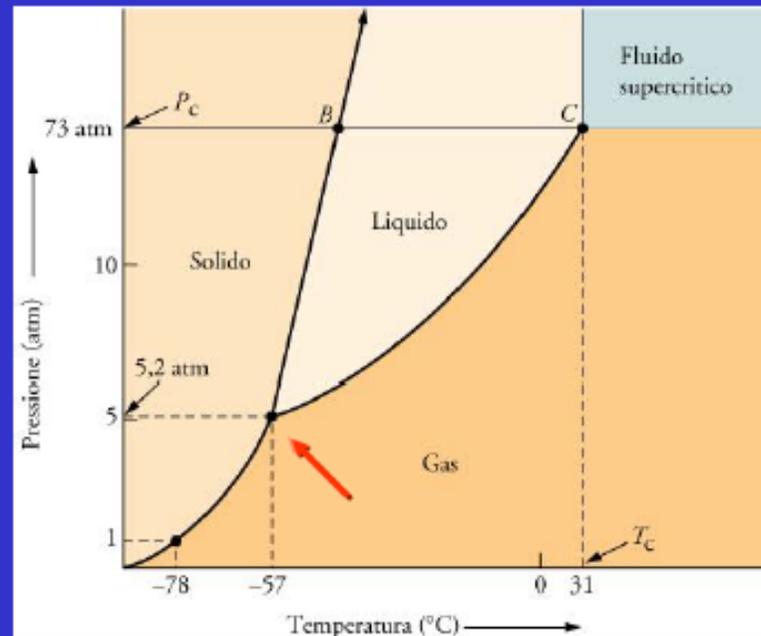
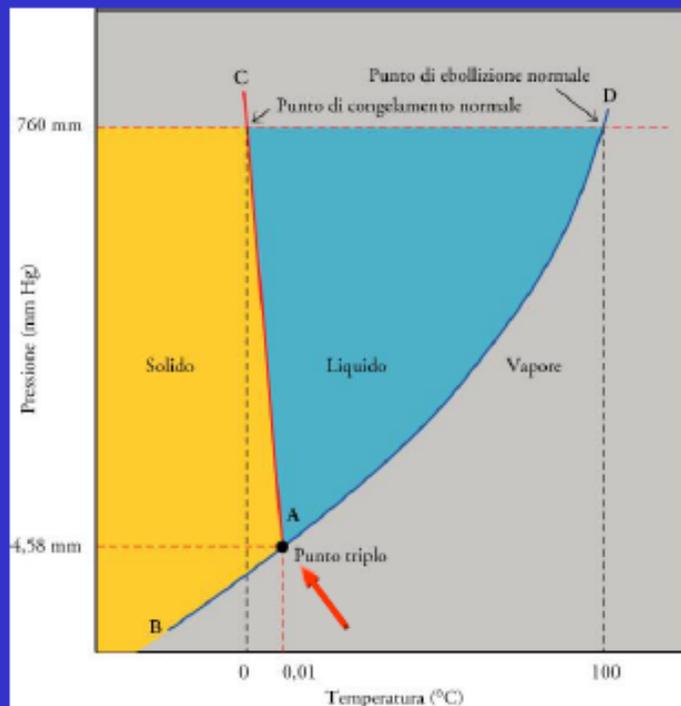
Proprietà	Confronto con Altre Sostanze	Importanza nell'Ambiente Fisico e Biologico
Calore specifico (4.18 $J/g \cdot K$)	Il più alto di tutti i liquidi e solidi eccetto NH_3	Previene rapidi cambi di temperatura; il trasferimento di calore via movimentazione dell'acqua è molto grande; tende a mantenere la temperatura corporea
Calore di fusione (= 333 J/g)	Il più alto ad eccezione dell' NH_3	Effetto termostatico al punto di fusione a seguito dell'assorbimento o rilascio di calore
Calore di ebollizione (= 2250 J/g)	Il più alto di tutte le sostanze	Importante nel trasferimento di calore ed acqua nell'atmosfera
Tensione superficiale (= $7.2 \cdot 10^9 N/m$)	La più elevata di tutti i liquidi	Importante nella fisiologia delle cellule: controlla certi fenomeni superficiali e il comportamento e formazione delle gocce
Conduzione del calore	La più alta di tutti i liquidi	
Viscosità (= $10^{-3} N \cdot s/m^2$)	Inferiore a molti altri liquidi ad una temperatura simile	Fluisce rapidamente per equilibrare la pressione
Costante dielettrica (=80 a 20 °C)	La più alta di tutti i liquidi eccetto H_2O_2 e HCN	In grado di mantenere gli ioni separati in soluzione

L'Acqua ha un Massimo di Densità a 4 °





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



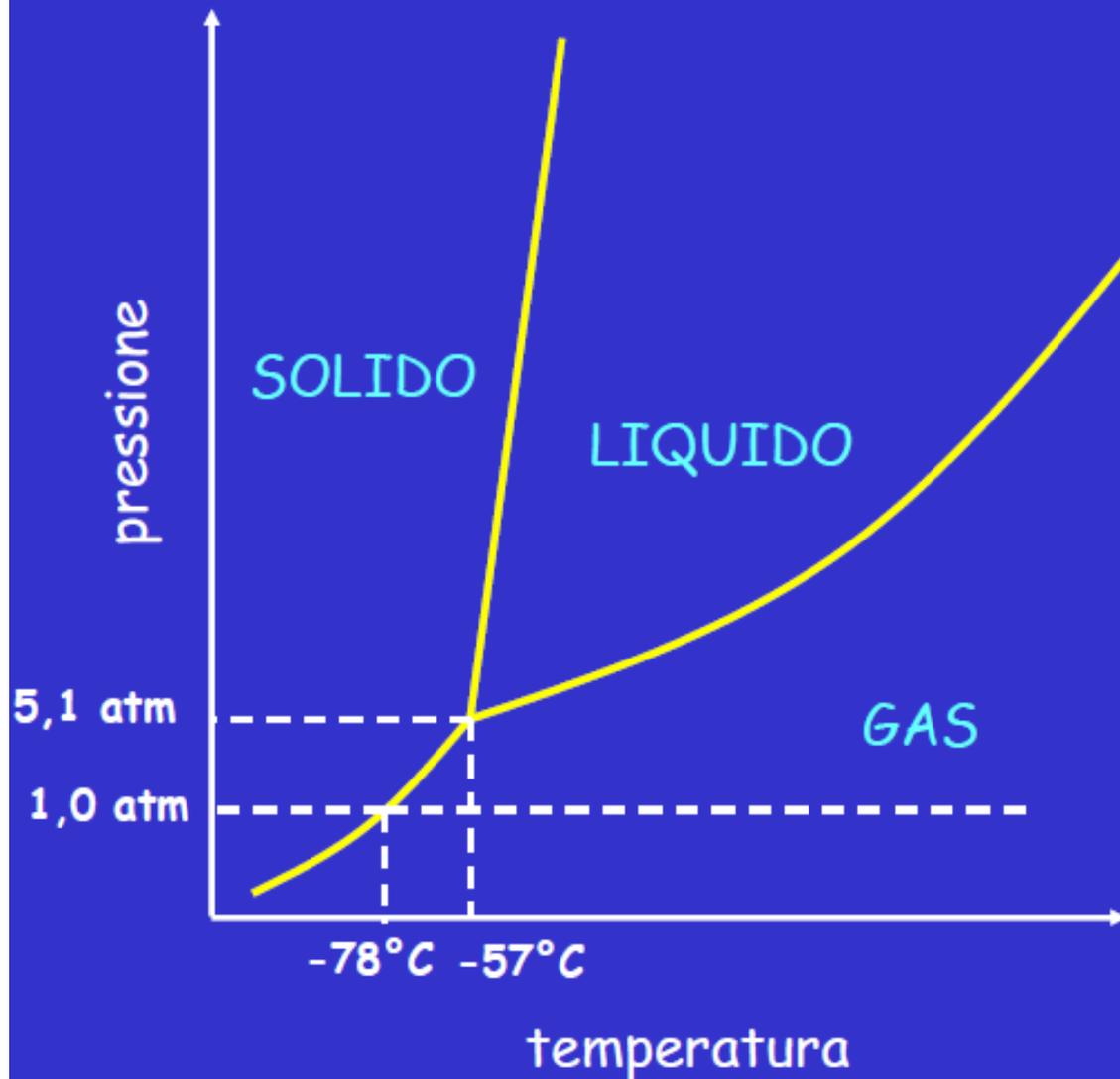
Le tre curve si incrociano in A detto **punto triplo** e corrisponde al valore di temperatura e pressione in corrispondenza al quale le tre fasi esistono in equilibrio fra di loro.

Per l'acqua esso è a 0,01°C e 4,6 mmHg

Per la CO₂ esso è a -56,7°C e 5,1 atm

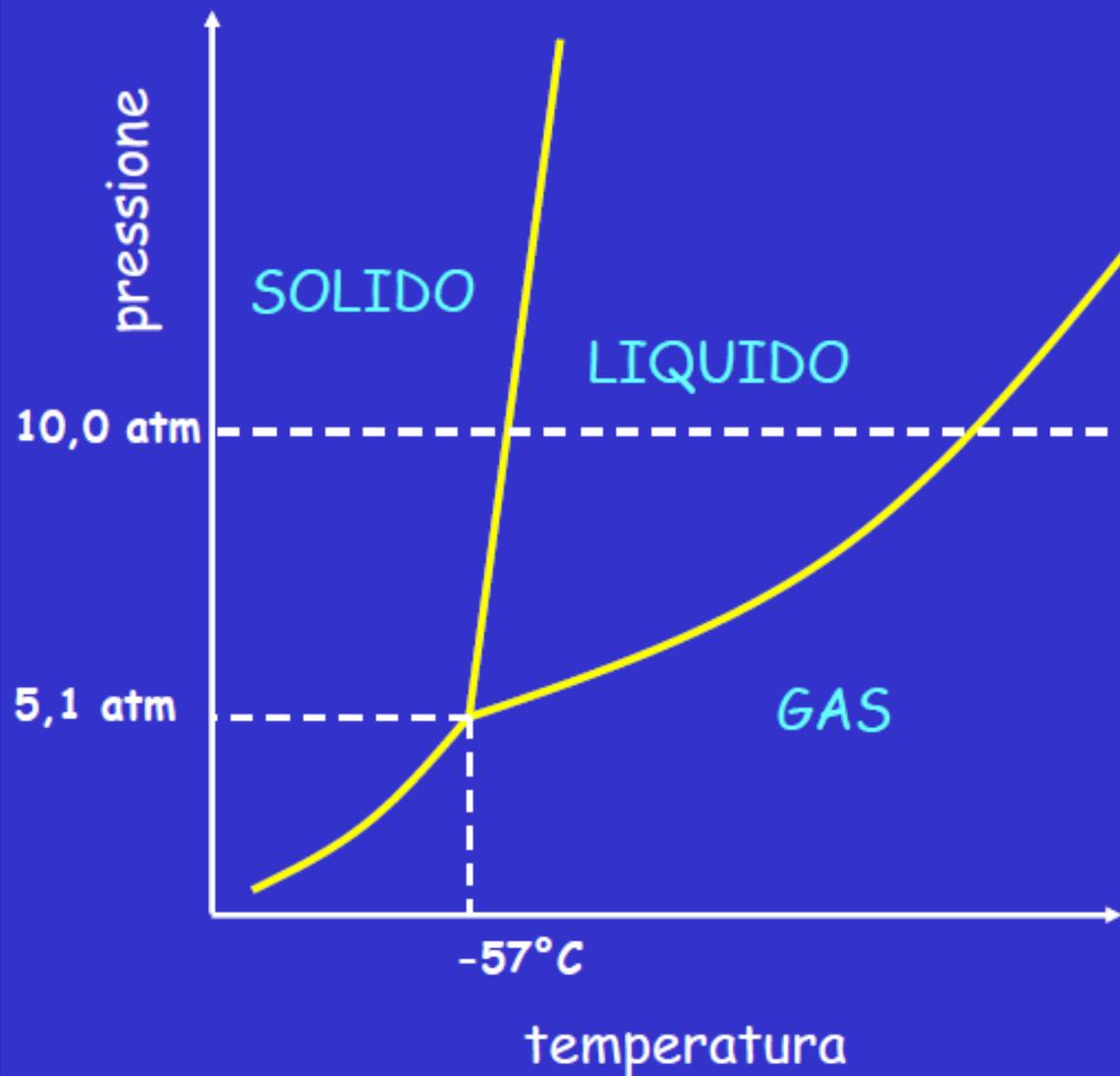
Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza.

Diagramma di stato di CO_2



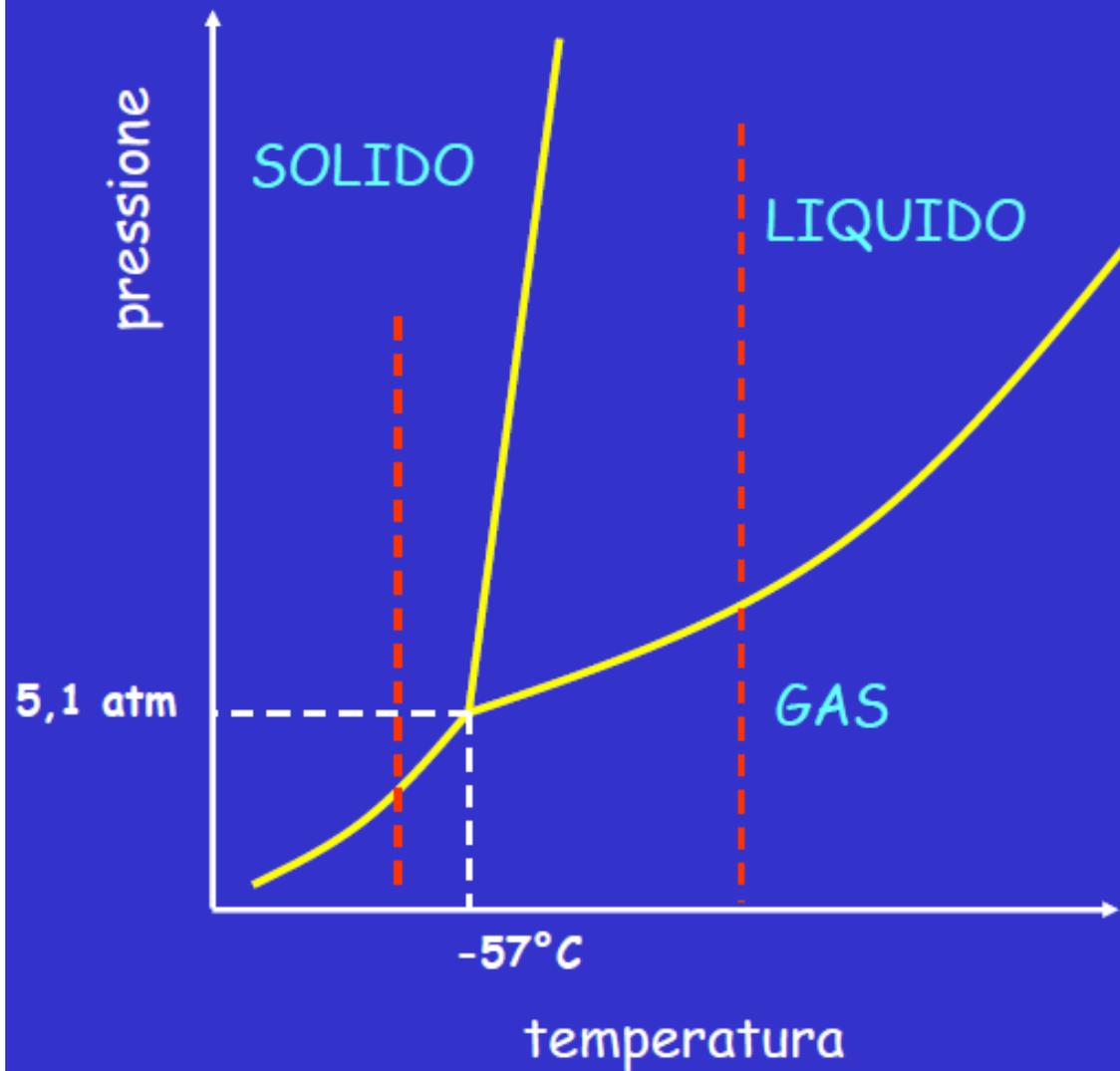
Se riscaldiamo CO_2 solida a $1,0 \text{ atm}$ (minore della P del punto triplo $5,1 \text{ atm}$) si incontra solo la curva di sublimazione e quindi a pressione atmosferica il solido sublima senza prima fondere (ghiaccio secco).

Diagramma di stato di CO_2

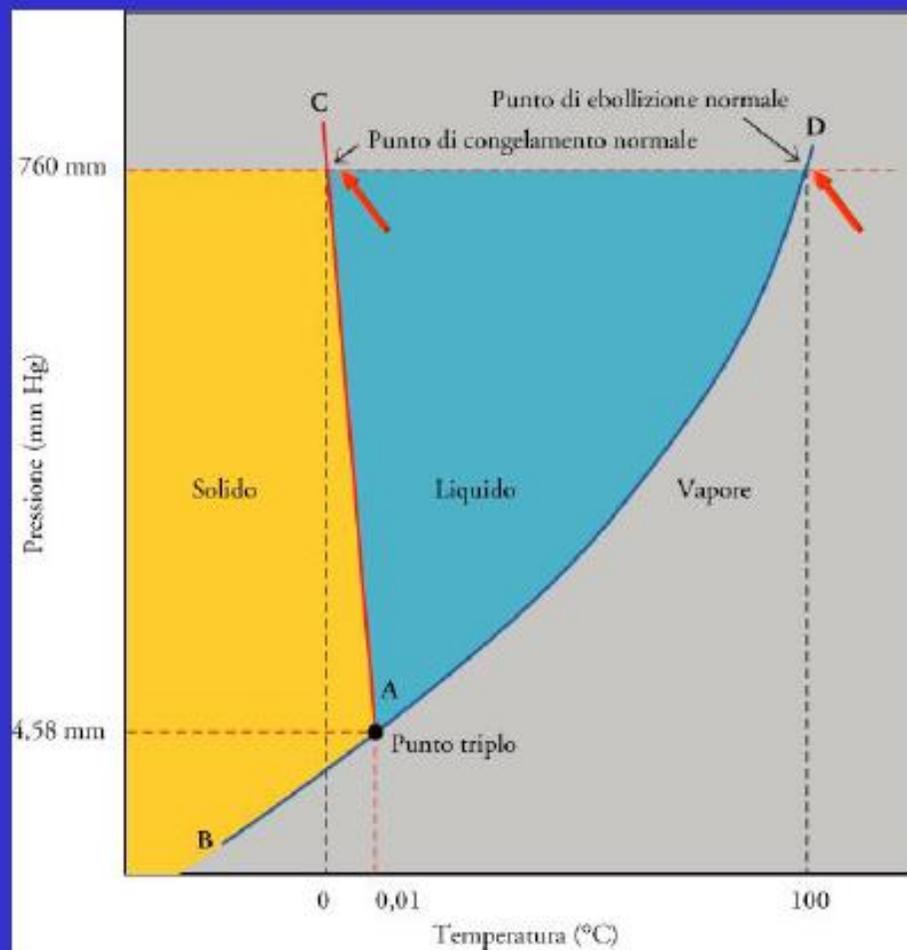


Se invece la CO_2 solida è riscaldata a pressione maggiore di $5,1\text{ atm}$, es. a $10,0\text{ atm}$, si incontra prima la curva di fusione e poi quella di evaporazione. Quindi il solido prima fonde e poi evapora.

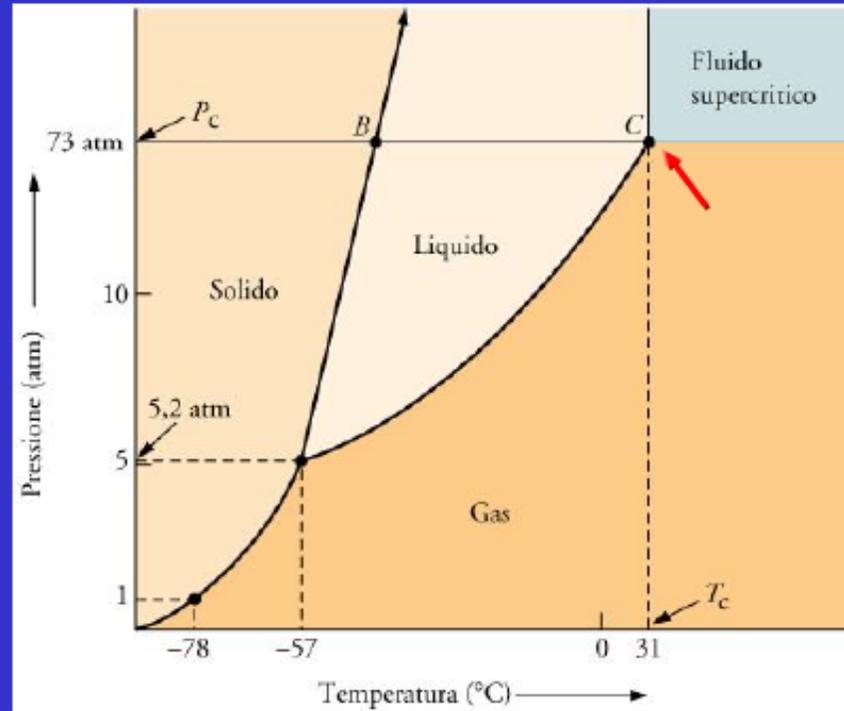
Diagramma di stato di CO_2



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



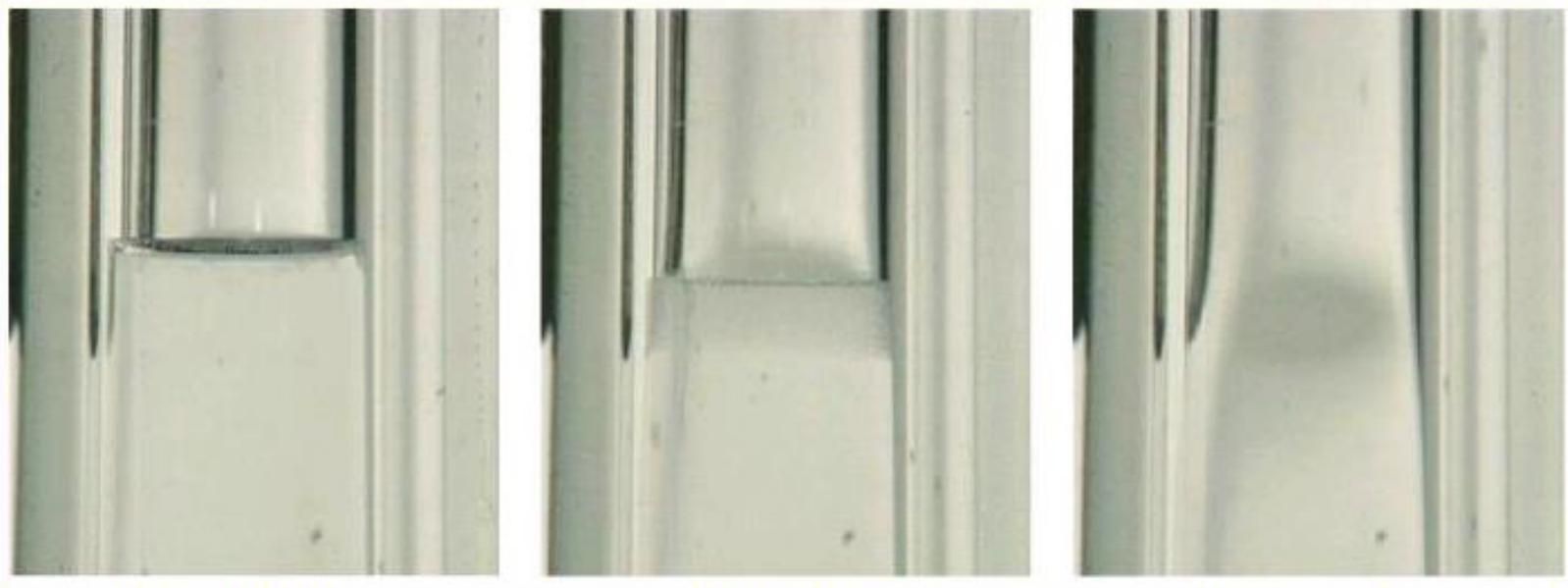
Per l'acqua il cui punto triplo è a 4,6 mmHg, a pressione atmosferica (760 mmHg) in seguito a riscaldamento si ha prima fusione e poi evaporazione



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

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

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



**Circa 10°C
sotto T_C**

**Circa 1°C
sotto T_C**

**Temperatura
critica**

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

STATI DELLA MATERIA: SOLIDI

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

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

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

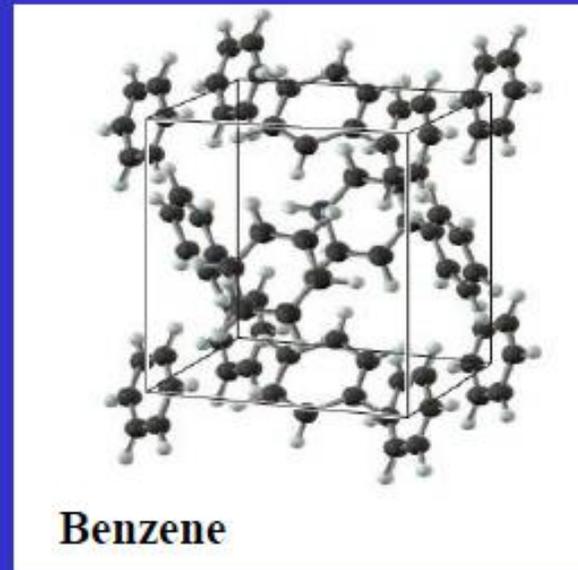
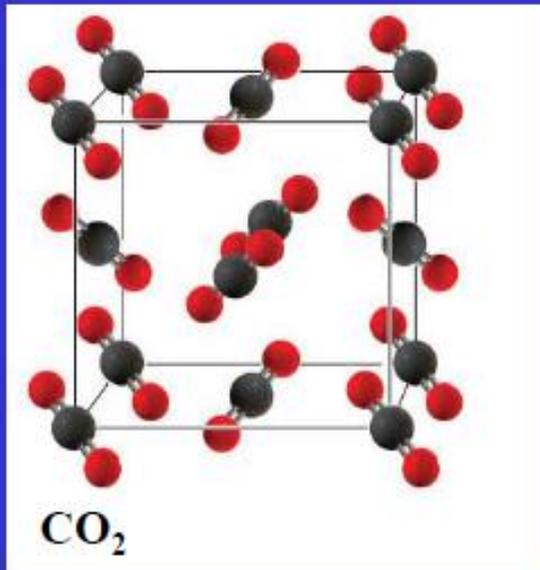
Possiamo classificare i solidi in base alle forze che tengono unite tali unità come: **solidi molecolari, solidi ionici, solidi covalenti o solidi metallici.**

Solidi molecolari

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



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

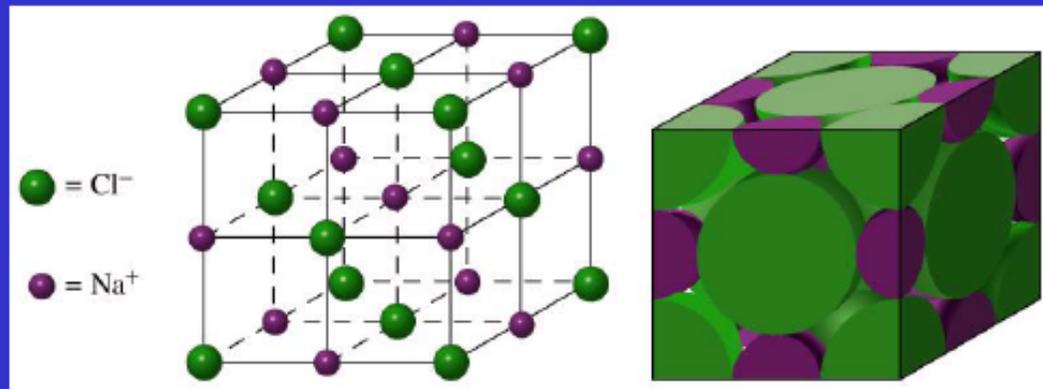


Solidi ionici

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

NaCl, MgO, KBr

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



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

Solidi covalenti

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

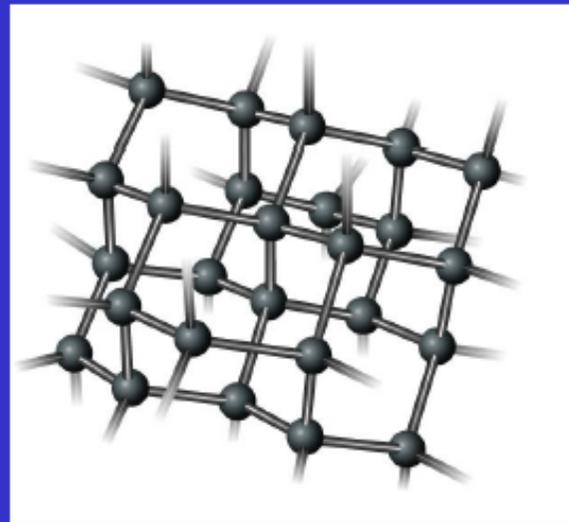
Diamante, Grafite, Silicio, Silice (SiO₂)

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

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

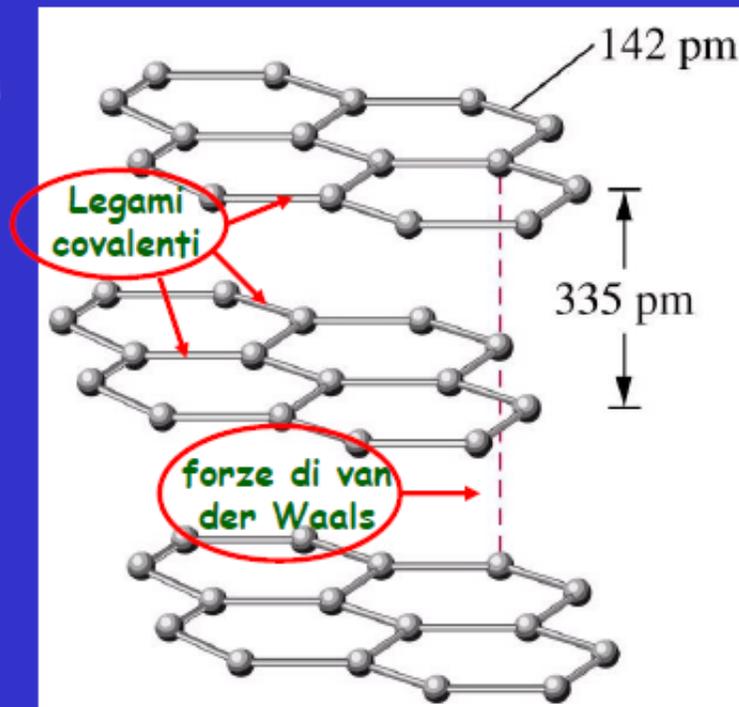
Gli elettroni sono impegnati nei legami chimici, quindi i solidi covalenti sono isolanti.

Fondono o sublimano a temperature molto alte, perché occorre rompere legami chimici.



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

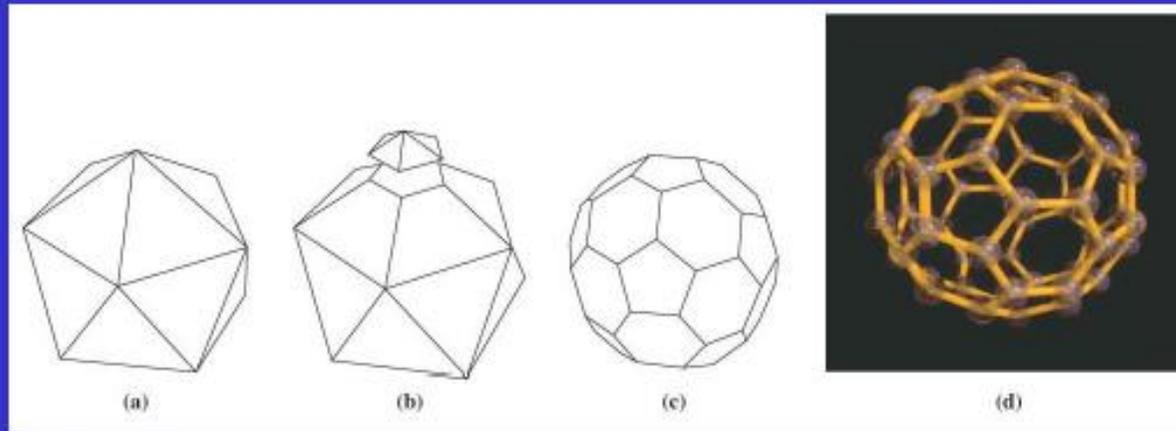
Abbiamo atomi di carbonio legati covalentemente disposti in esagoni su un piano. Questi piani sono tenuti assieme da forze di van der Waals (molto più deboli), quindi le distanze fra i carboni dei vari piani sono molto più grandi degli atomi di carbonio sullo stesso piano. Mentre è molto difficile deformare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



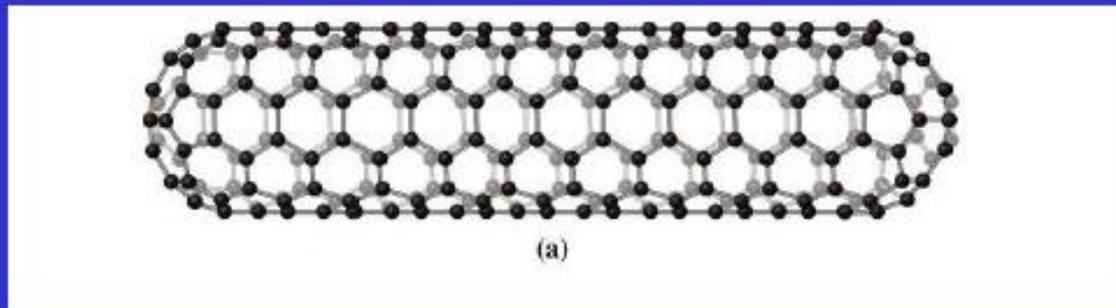
Poiché nell'ibridizzazione sp^2 per ogni atomo di carbonio rimane un elettrone nell'orbitale p non ibridizzato perpendicolare al piano, gli elettroni p tra i piani sono delocalizzati e quindi la grafite è un discreto conduttore di elettricità in questa direzione → (tra i piani). Forte anisotropia.

Recenti forme allotropiche del carbonio: fullereni e nanotubi
Molecole grandi con carboni ibridati sp^2

Fullereni: icosaedro troncato



Nanotubi: piani di grafite arrotolati



Solidi metallici

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

Fe, Cu, Ag

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

Solidi cristallini

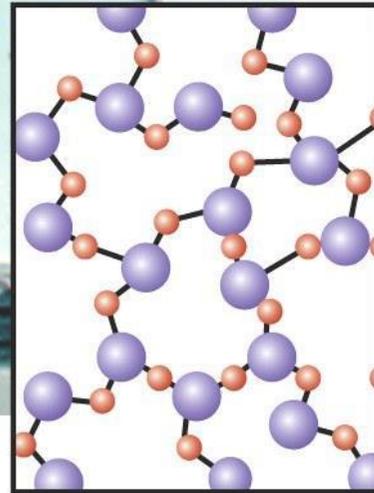
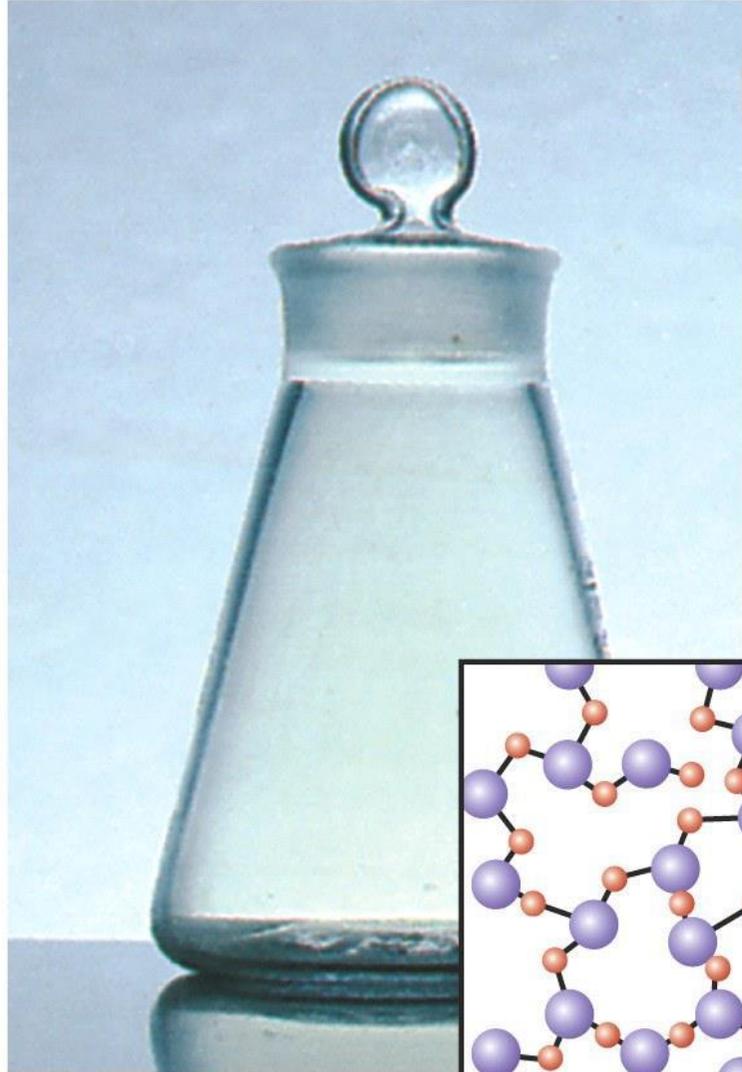
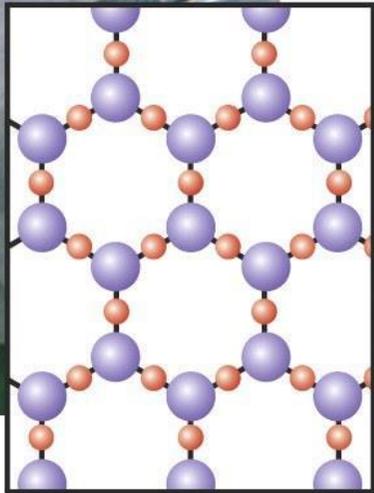
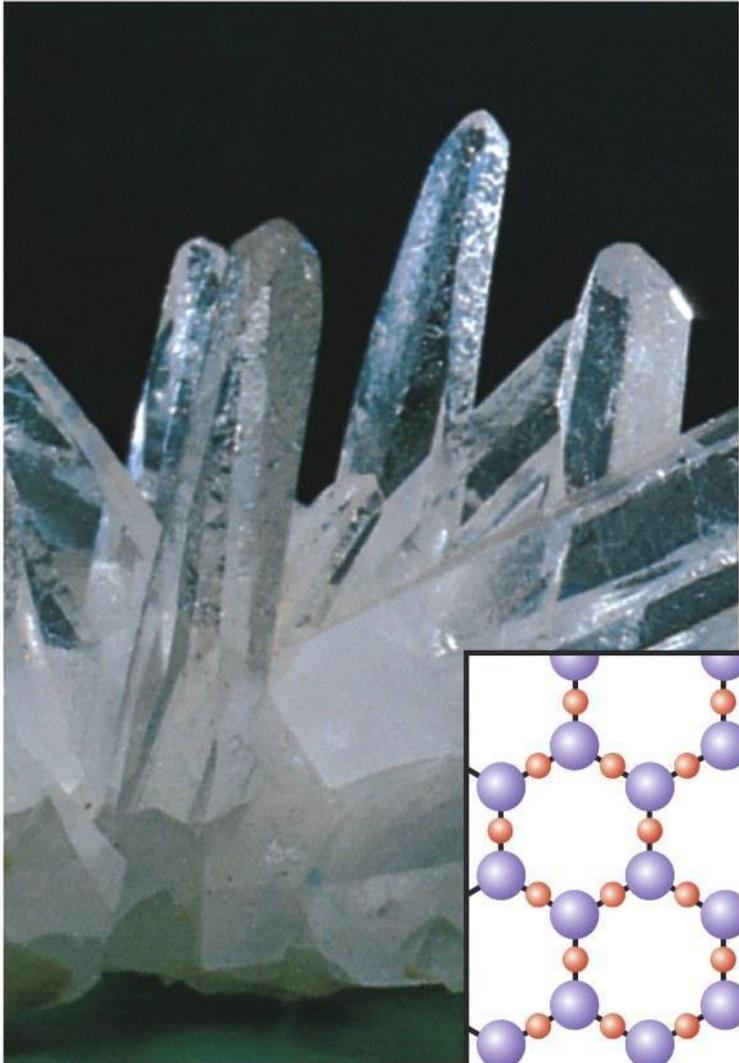
Dal punto di vista strutturale i solidi possono essere:

- **Cristallini**

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

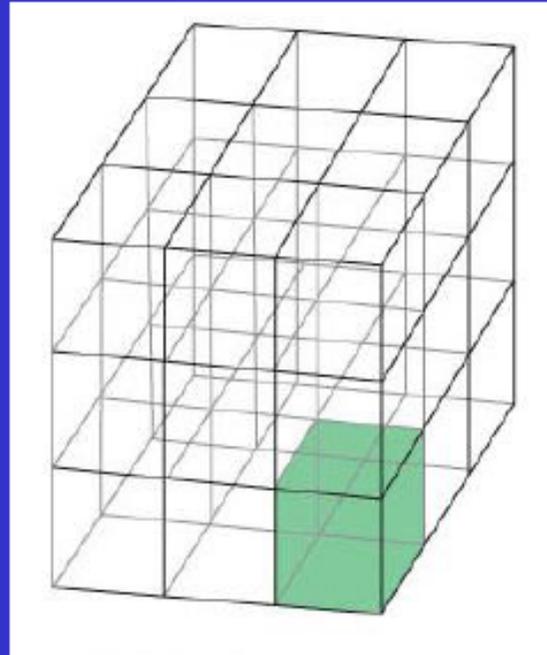
- **Amorfi**

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



Reticoli cristallini

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

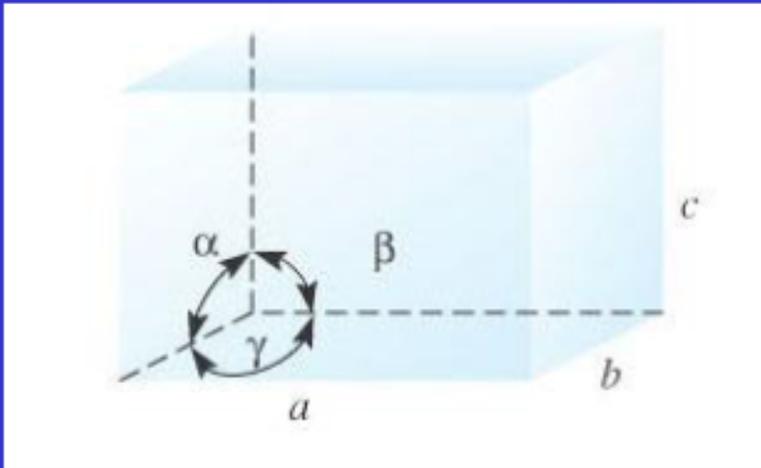


La **cella elementare** di un cristallo è la più piccola unità a forma di parallelepipedo dalla quale è possibile costruire il cristallo per accostamento di più unità nelle tre dimensioni.

Reticoli cristallini

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

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



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

I sette reticoli cristallini

Charles D. Winters



Fluorite
(sistema cubico)



Amethyst Galleries, Inc., www.Galleries.com



Calcopirite
(sistema tetragonale)



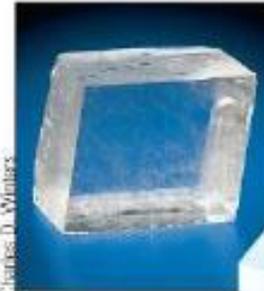
Amethyst Galleries, Inc., www.Galleries.com



Aragonite
(sistema ortorombico)



Charles D. Winters



Calcite
(sistema trigonale)



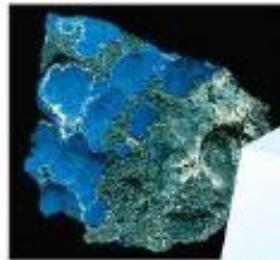
Ken Lucas/Visuals Unlimited



Smeraldo
(sistema esagonale)



Charles D. Winters



Azzurrite
(sistema monoclino)



Amethyst Galleries, Inc., www.Galleries.com



Rodonite
(sistema triclino)

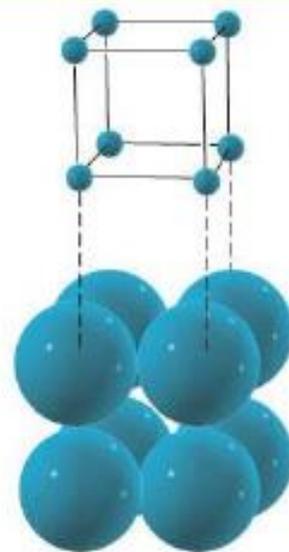


Ad un sistema cristallino può corrispondere più di un reticolo
Ad esempio un reticolo cubico può essere

Cubico semplice

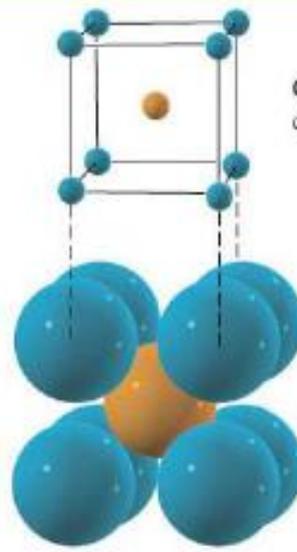
Cubico a corpo centrato

Cubico a facce centrate



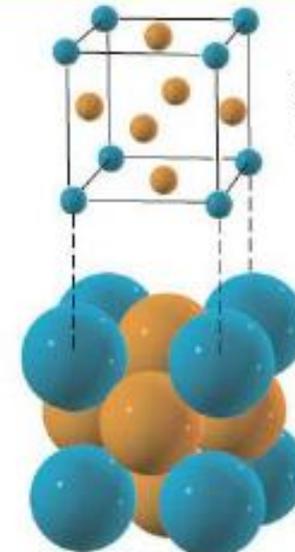
Cella cubica
primitiva

(a)



Cella cubica a
corpo centrato

(b)



Cella cubica a
facce centrate

(c)

Impacchettamento compatto di sfere

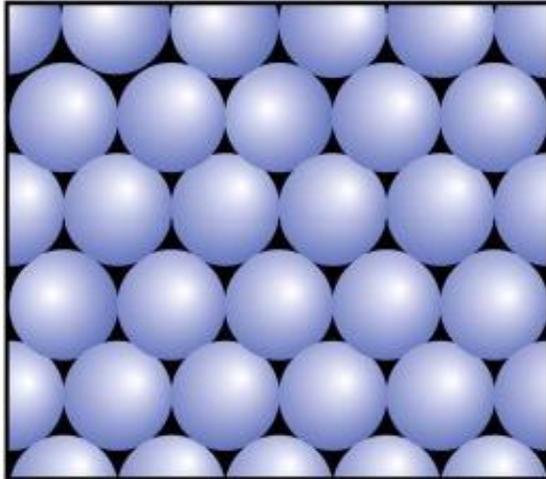
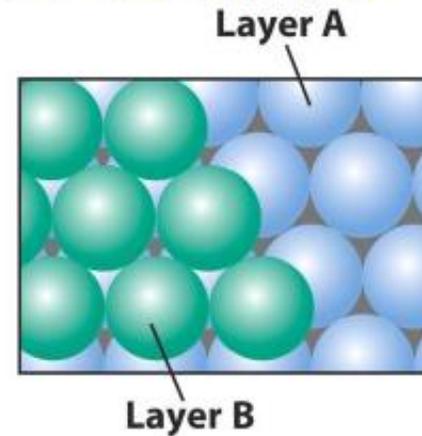
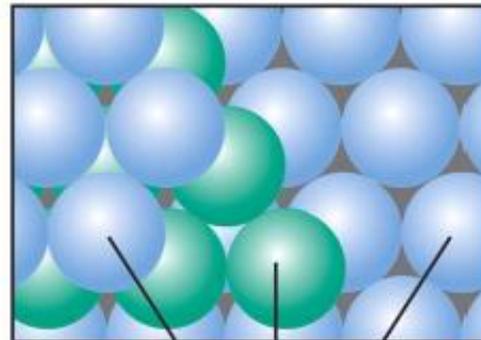


Figure 1.8
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by Elsevier B.V. All rights reserved. Printed in the Netherlands.

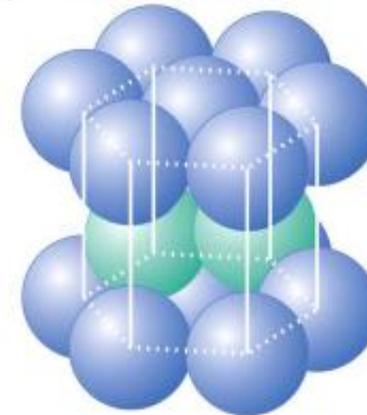
a) in un piano: simmetria esagonale



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



Layers: A B A



parliamo di **impaccamento esagonale compatto: hcp**

Impacchettamento compatto di sfere

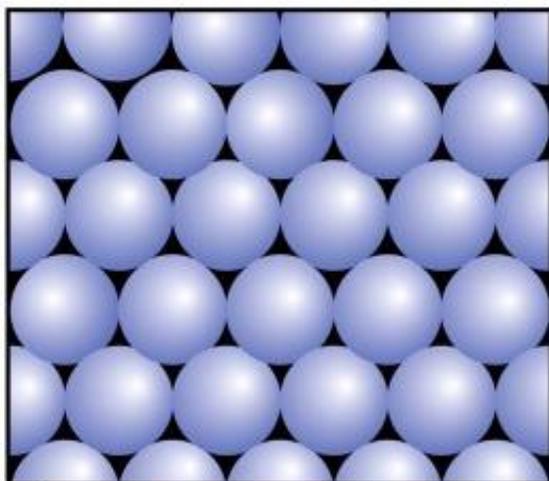


Figure 3-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. J. Shriver, F. R. Atkins, L. J. Crayth, J. F. Hewitt, S. T. Pickett and T. A. Antkowiak

a) in un piano: simmetria esagonale

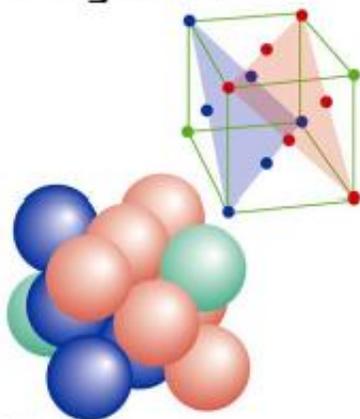
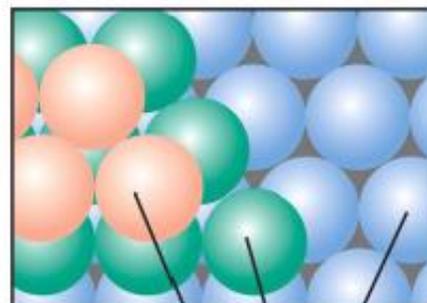
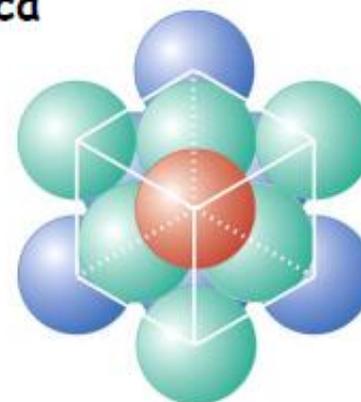


Figure 3-7
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. J. Shriver, F. R. Atkins, L. J. Crayth, J. F. Hewitt, S. T. Pickett and T. A. Antkowiak



Layers: C B A

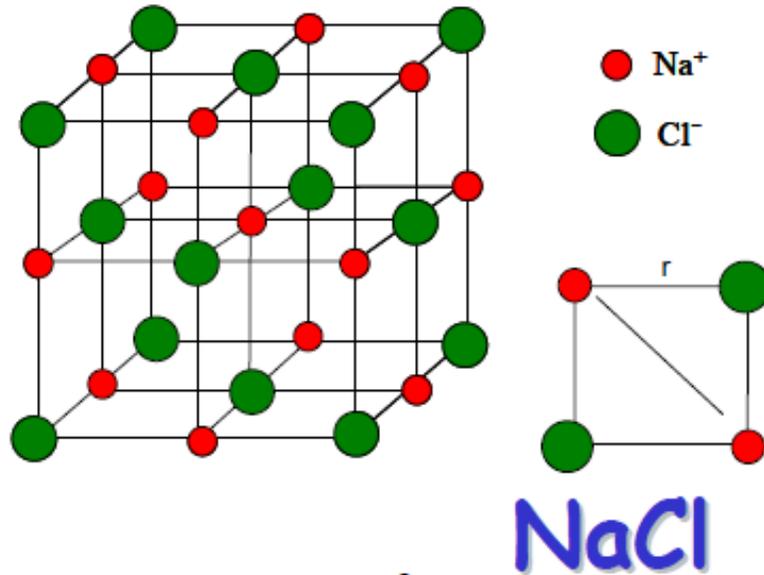
b) se il terzo piano è $C \neq A$ e solo il 4° è $A' = A$: la simmetria non risulta più esagonale ma cubica



L'asse \perp agli strati è la diagonale del cubo: si ha impacchettamento cubico compatto: ccp

Solidi ionici

LA STRUTTURA CRISTALLINA DI NaCl

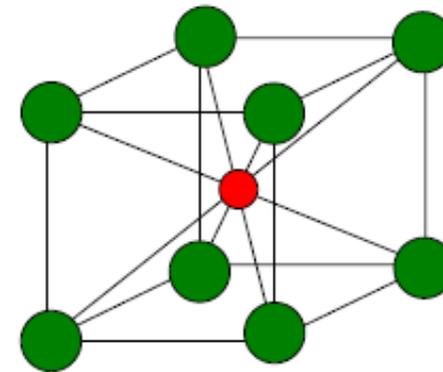
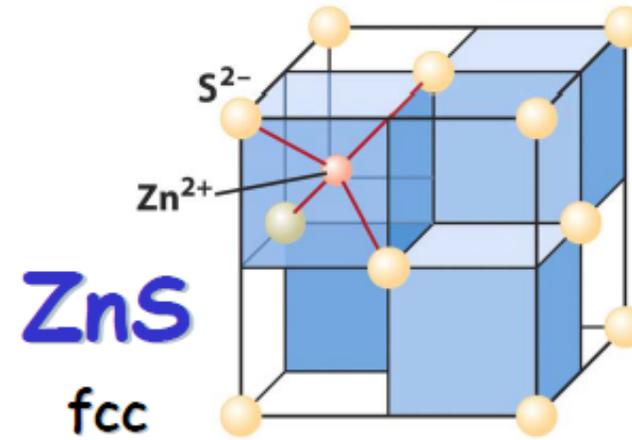


$$E = \frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} M \quad \text{fcc}$$

M dipende dalla geometria del reticolo z^+ , carica catione, z^- carica anione

Costanti di Madelung

Reticolo	M
Salgemma	1,7476
CsCl	1,7627
Blenda cubica (ZnS)	1,6381
Fluorite	2,5194



CaF₂ : fluorite

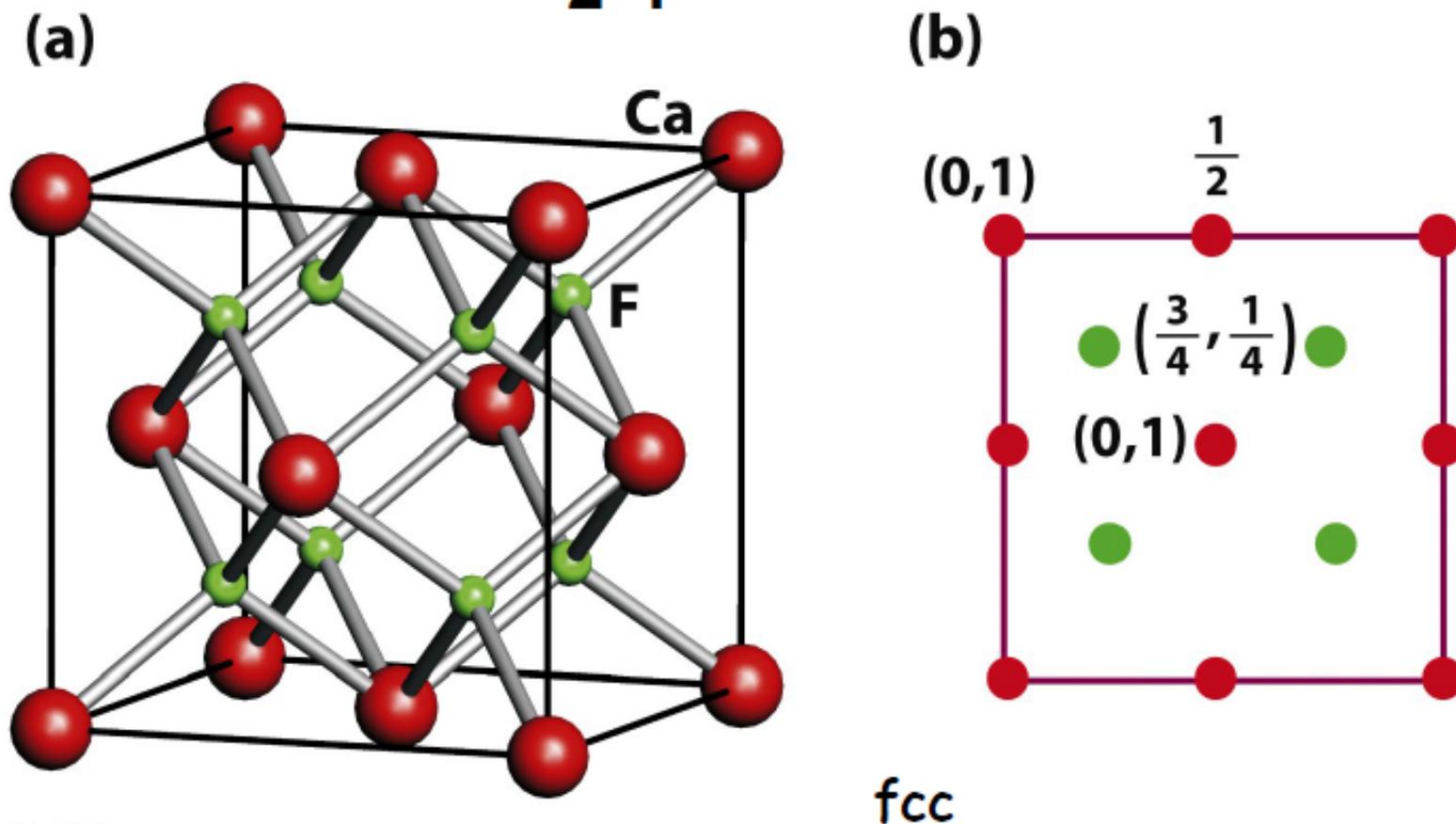
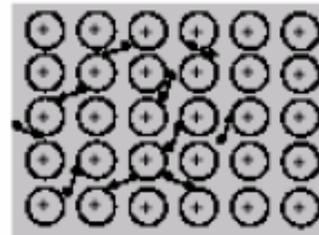
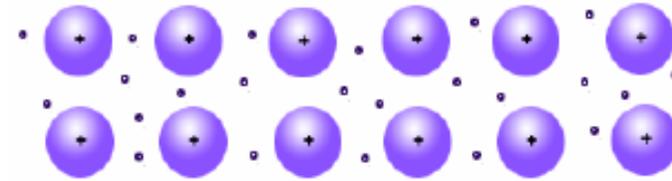


Figure 3-33
Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

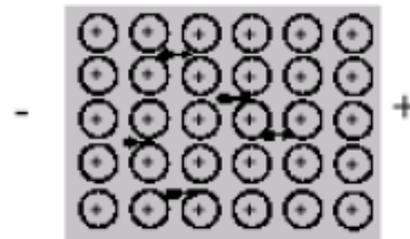
gli F⁻ sono nei siti
interstiziali tetraedrici

Legame metallico:

Cristallo metallico elettricamente neutro descrivibile come:
cationi immersi in un "mare" di elettroni (tutti o parte di quelli di valenza)



in assenza di campo elettrico,
il moto degli elettroni è caotico



in presenza di campo elettrico,
il moto degli elettroni è unidirezionale
(conducibilità)

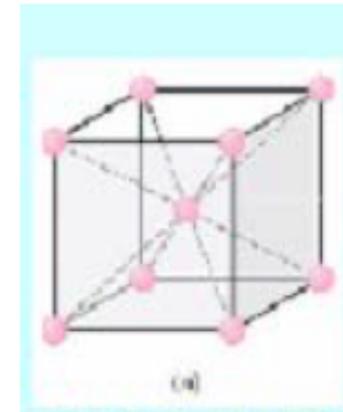
Es: Na metallico

Ogni Na ha 8 atomi primi vicini

Ogni Na possiede 1 elettrone esterno $3s^1$

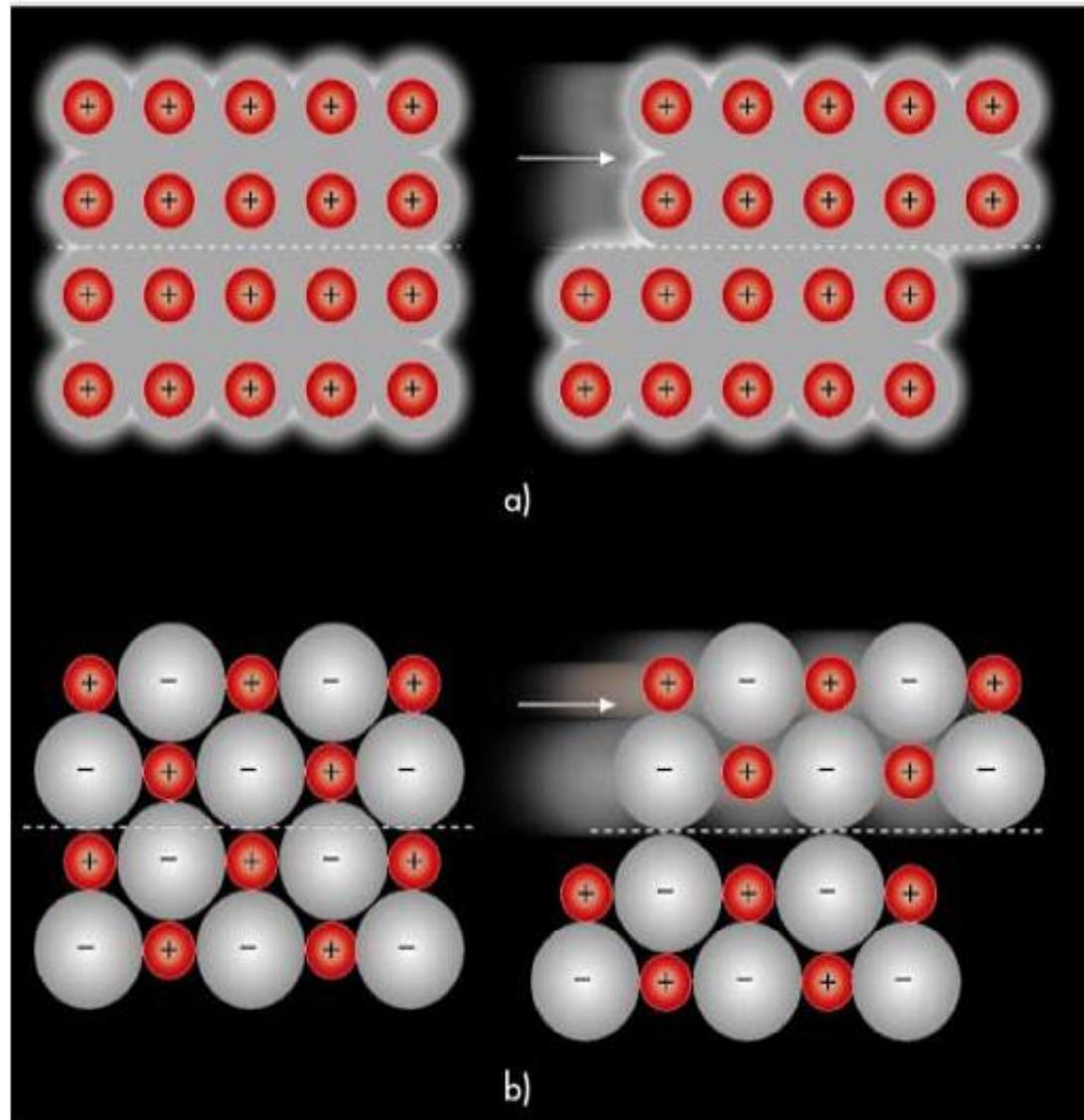
Gli elettroni in compartecipazione per ogni Na sono:

$$1e + 8 * 1/8 e = 2e$$



Struttura bcc

**Metallo:
deformabile**



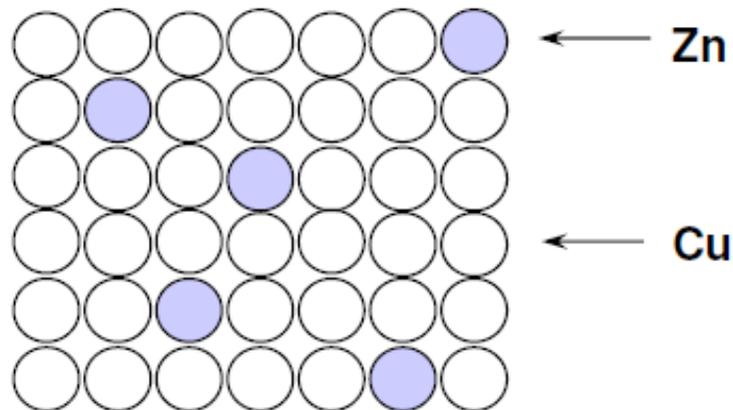
**Solido ionico:
fragile**

TABLE 5.5 Compositions of Typical Alloys

Alloy	Mass percentage composition
brass	up to 40% zinc in copper
bronze	a metal other than zinc or nickel in copper (casting bronze: 10% Sn and 5% Pb)
cupronickel	nickel in copper (coinage cupronickel: 25% Ni)
pewter	6% antimony and 1.5% copper in tin
solder	tin and lead
stainless steel*	more than 12% chromium in iron



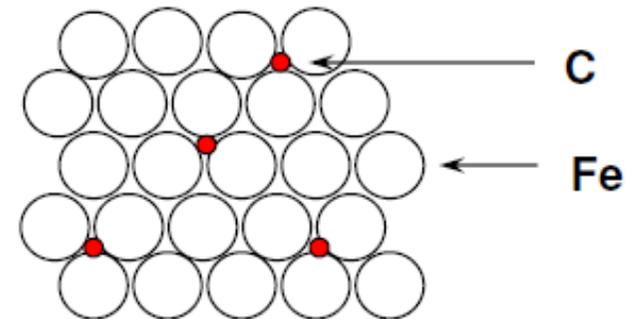
Leghe Metalliche



Leghe sostituzionali

Ottone [Zinco (sino a 40%) in Rame]
Cu/Zn

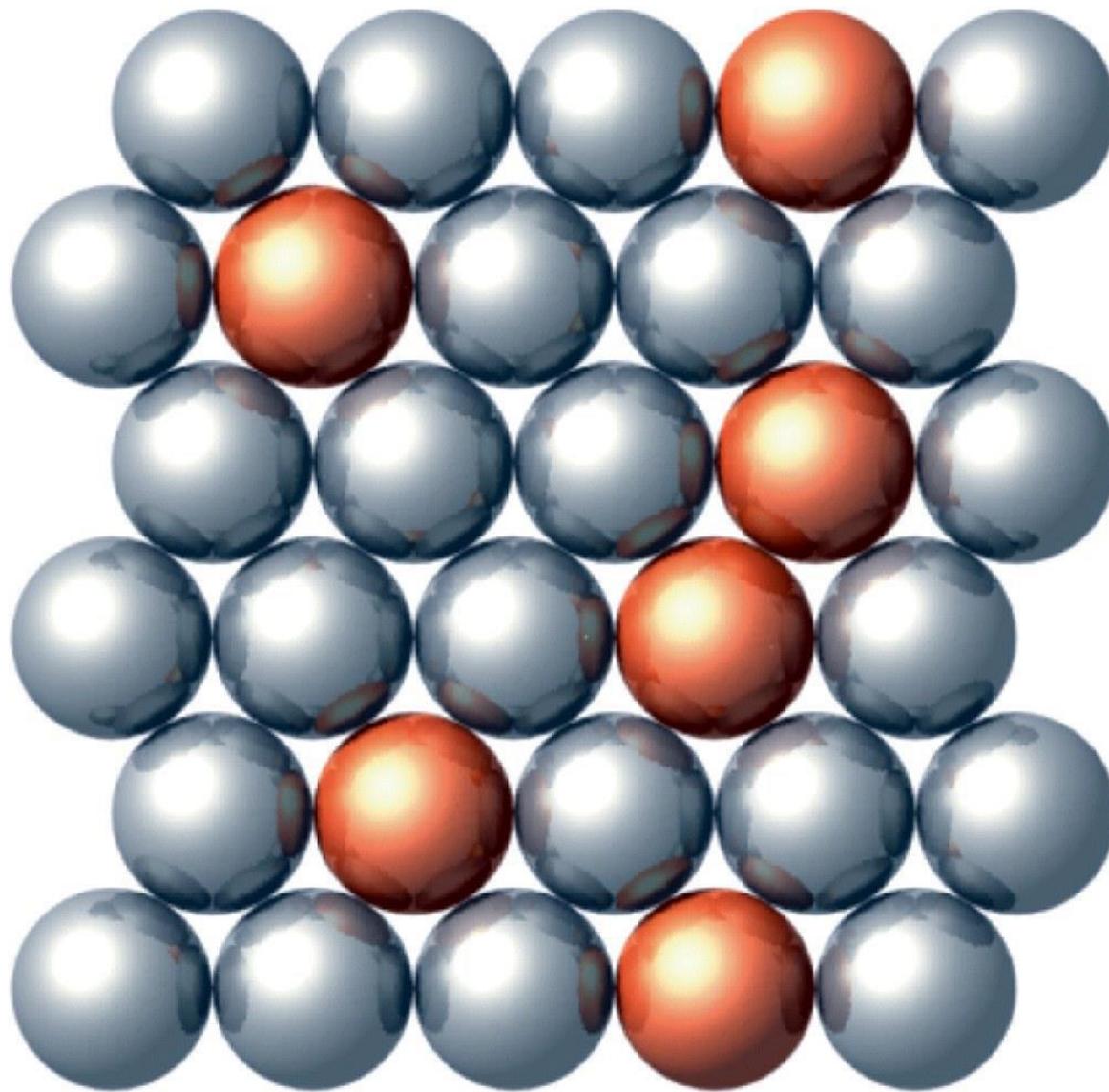
Tipiche dei metalli di transizione delle serie *d* ed *f* perché di raggio ionico molto simile.

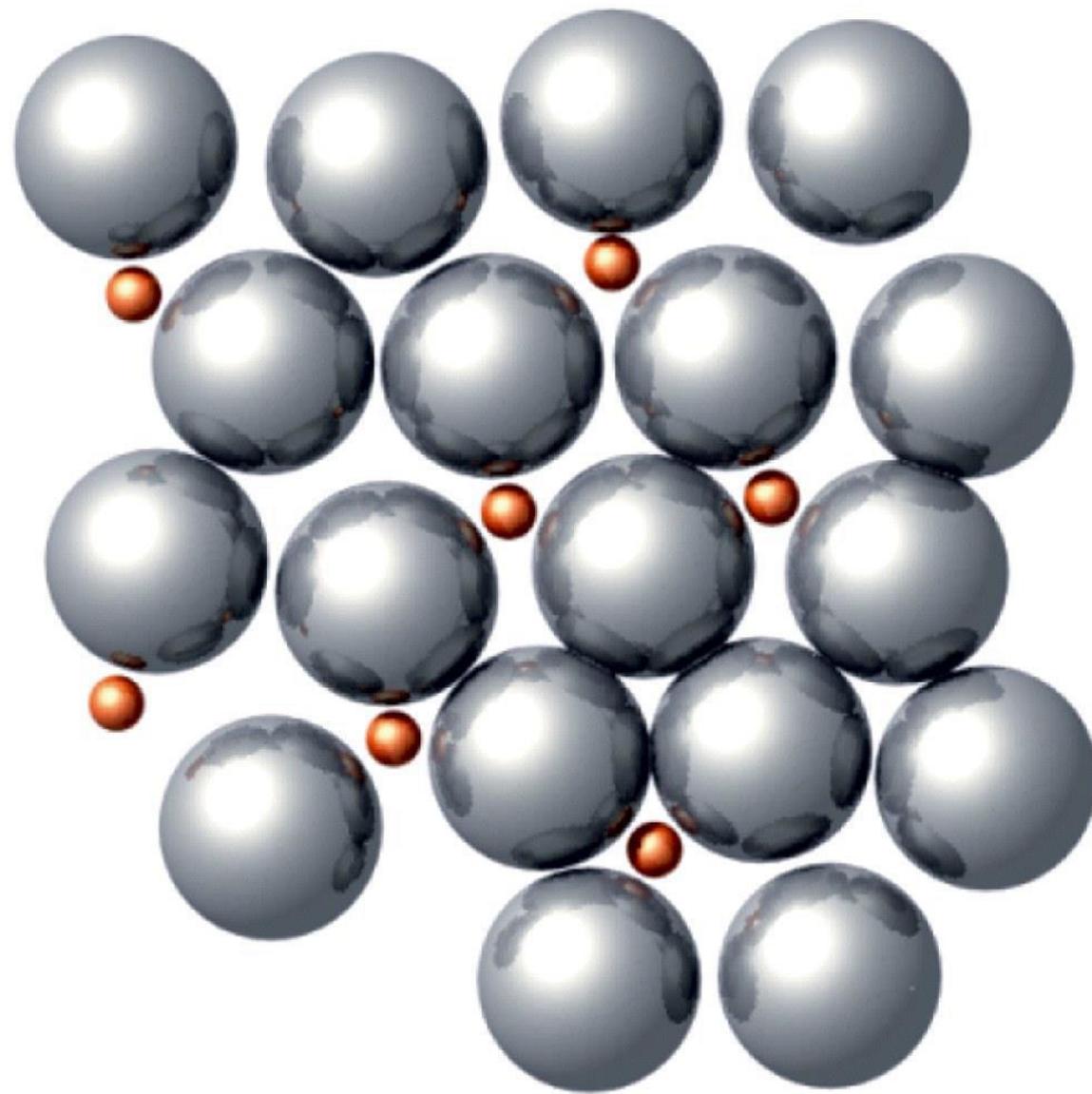


Leghe interstiziali

Acciaio [Carbonio (0.2-1%) in Ferro]
C/Fe

Tipiche di metalli di transizione ed elementi del II° periodo (dimensioni ridotte). Questi ultimi occupano gli interstizi tra gli atomi del metallo.







I Gruppi più Importanti di Leghe

1. **Fasi Hume-Rothery** : (la concentrazione degli elettroni di valenza favorisce certe strutture, per es. **ottone**)
2. **Fasi Laves** : le dimensioni atomiche relative favoriscono certi tipi di strutture (esempi classici : $MgCu_2$ una fase di Laves cubica)
3. **Fasi Frank-Kasper** : l'interpenetrazione 3D di „poliedri Frank-Kasper“ favorisce strutture complesse di leghe che corrispondono ad impaccamenti 3D-packing di soli tetraedri (distorti). (p.es. Zr_4Al_3)
4. **Fasi Zintl** : leghe di metalli con basse differenze di elettronegatività mostrano trasferimento elettronico completo (idealizzato) dal componente meno elettronegativo a quello più. Per es. $\rightarrow NaTi = Na^+Ti^-$ (Ti^- come „pseudo elemento“ del gruppo 4 - **struttura diamante**).

