

## LIQUIDI E SOLIDI

Lo stato di aggregazione della materia, *solido*, *liquido* o *aeriforme*, è determinato dalla natura e dall'intensità delle interazioni intermolecolari in determinate condizioni di T e P:

- allo stato solido gli *atomi* oscillano (*vibrano*) intorno a posizioni fisse;
- allo stato liquido le particelle (*atomi* o *molecole*), sono in contatto permanente, ma capaci di "scivolare" l'una sull'altra;
- allo stato aeriforme le distanze intermolecolari sono invece molto maggiori delle dimensioni delle particelle e le mutue interazioni fra le stesse hanno effetti modesti, se non trascurabili, sul loro moto (Capitolo 5).

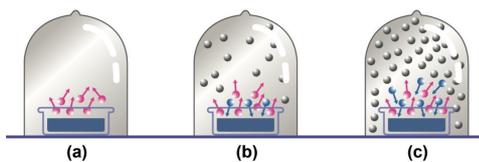
\*\*\*\*\*

## DEFINIZIONI

- Sistema *omogeneo*: presenta la stessa composizione chimica e le medesime proprietà fisiche in ogni sua parte. Un sistema omogeneo costituisce una *fase*.
- Sistema *eterogeneo*: presenta due o più fasi.
- Un sistema eterogeneo può essere costituito da un solo componente (**acqua e ghiaccio** - una fase liquida ed una solida; **acqua, ghiaccio e vapore** - una fase liquida, una fase solida ed una fase vapore), oppure da più componenti (acqua, mercurio e olio - tre fasi liquide).
- Il passaggio della stessa sostanza da uno stato fisico ad un altro, ad esempio da acqua liquida a vapore acqueo, si dice *transizione di fase*.

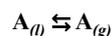
## EVAPORAZIONE E TENSIONE DI VAPORE

- Molecole nella fase vapore
- Molecole in corso di vaporizzazione
- ← Molecole in corso di condensazione

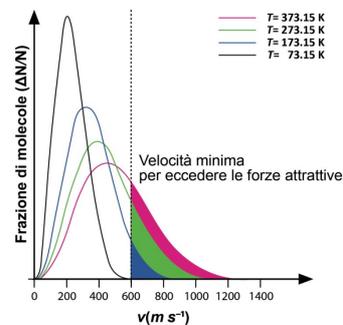


Un liquido puro A all'interno di una campana inizialmente vuota e mantenuta ad una determinata T *evapora* progressivamente (la pressione del gas aumenta *spontaneamente*) fino a stabilire uno *stato di equilibrio liquido-vapore*.

Si raggiunge l'equilibrio (*fra le fasi*) liquido-vapore quando la velocità di *evaporazione* uguaglia quella di *condensazione* (si tratta, cioè, di un *equilibrio dinamico*)



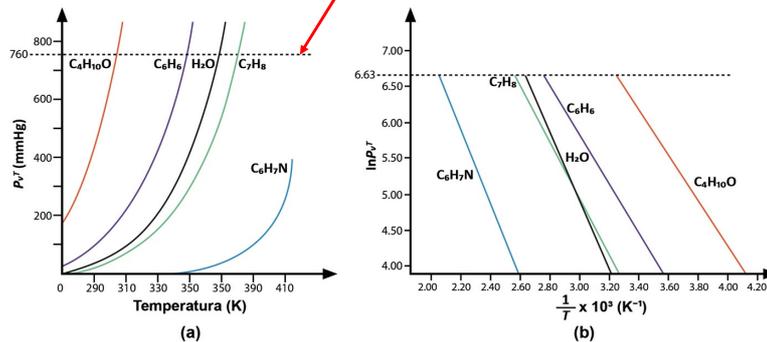
A T costante, la massima pressione stabilita dal liquido puro A in equilibrio con il suo vapore è detta *tensione (pressione) di vapore ( $P_v$ )* ed è caratteristica di quel liquido alla temperatura data.



## EVAPORAZIONE - EBOLLIZIONE

- Se si ripettesse l'esperimento usando un recipiente che consentisse una superficie liquida più o meno ampia, la pressione di vapore sarebbe sempre la stessa.
- Usando una campana di dimensioni diverse varierebbe di conseguenza la quantità assoluta di liquido evaporato (presente all'equilibrio in fase gassosa), ma non la tensione di vapore.
- La tensione di vapore varia da sostanza a sostanza (*dipende dalle forze intermolecolari*) e per una data sostanza *aumenta con la temperatura*.

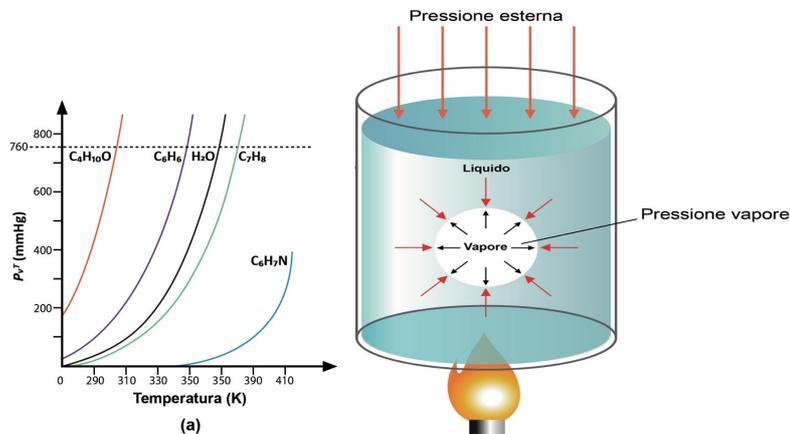
Proiettando sull'asse delle ascisse si ricavano le **temperature di ebollizione** delle sostanze alla pressione esterna di 1 atm (760 mmHg)



## EVAPORAZIONE - EBOLLIZIONE

La temperatura *normale* ( $P = 1$  atm) di ebollizione dell'acqua è 373.15 K (100 °C), ma si riduce a 70 °C se la pressione scende a 0.308 atm (**N.B.** Si tratta approssimativamente della pressione atmosferica in cima al monte Everest, *dove la pasta non cuoce mai!*)

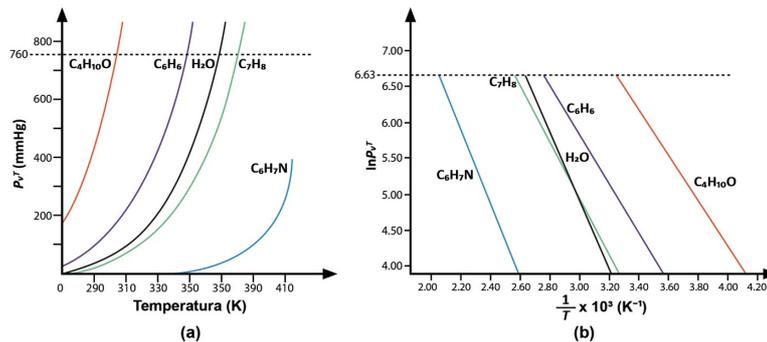
L'ebollizione altro non è che *evaporazione all'interno del liquido*, che si verifica quando la pressione di vapore del liquido  $P_v$  è uguale o maggiore della pressione esterna.



## EVAPORAZIONE - EBOLLIZIONE

**N.B.** Scaldando un liquido si ha il fenomeno dell'*evaporazione* fintantoché  $P_v < P_{ext}$ , mentre il liquido inizierà a *bollire* quando  $P_v = P_{ext}$ , allorché il calore fornito servirà ad evaporare tutto il liquido (serve energia per rompere le interazioni intermolecolari nel liquido) e la temperatura si manterrà costante per tutto il processo di *transizione di fase* liquido-vapore.

**N.B.** Poiché la tensione di vapore di un liquido non è mai nulla, riducendo sufficientemente la pressione, è possibile provocare l'ebollizione del liquido anche in prossimità della sua temperatura di congelamento; per contro, l'innalzamento della pressione esterna provocherà sempre un innalzamento della temperatura di ebollizione.



## TRANSIZIONI DI FASE

- La transizione di fase **solido-liquido** (*fusione*) è una trasformazione *endotermica*.

- La quantità di calore acquistata da una ben determinata quantità di sostanza, in condizioni di pressione e temperatura costanti, durante il processo di fusione è chiamata *entalpia di fusione* ( $\Delta H_{fus}$ ) o *calore latente* di fusione.



- Per la convenzione dei segni, la quantità  $\Delta H_{fus}$  è positiva e si misura in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (SI).

- Durante la trasformazione *isobara* solido-liquido, la temperatura non varia fino alla completa liquefazione del solido, in quanto il calore fornito al sistema è utilizzato per la transizione di fase.

- Soltanto a fusione ultimata la temperatura ricomincia a salire a causa del riscaldamento del liquido.

- La transizione inversa alla fusione, la trasformazione *liquido-solido*, è indicata con il termine di *solidificazione* (ma spesso, nel caso di sostanze normalmente allo stato liquido, si parla di *congelamento*).

- Si tratta di una trasformazione *esotermica* e la variazione di entalpia ad essa associata è uguale in modulo, ma opposta in segno, a  $\Delta H_{fus}$  (l'entalpia è una funzione di stato).

## TRANSIZIONI DI FASE

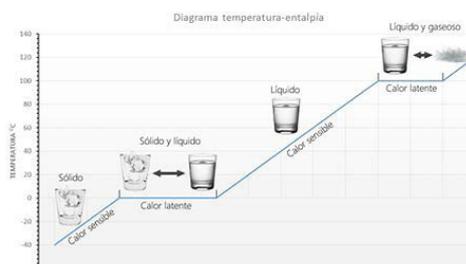
- La transizione di fase **liquido-vapore** è indicata con il termine *evaporazione*, mentre la transizione inversa è indicata con il termine *liquefazione* (si usa anche *condensazione*).

- La massima temperatura a cui una specifica sostanza può esistere allo stato liquido è la sua *temperatura critica* ( $T_c$ ), anche definita come la temperatura al di sopra della quale non è possibile liquefare per sola compressione la fase aeriforme della sostanza in oggetto (Capitolo 5).

- Per temperature inferiori alla temperatura critica, un aeriforme è detto *vapore*. Il vapore di una specifica sostanza può essere liquefatto per sola compressione.

- La quantità di calore acquistato da una determinata quantità di sostanza, a P e T costanti, per passare dallo stato liquido a quello di vapore è chiamata *entalpia di evaporazione* ( $\Delta H_{vap}$ ) o *calore latente di evaporazione*. Anche l'evaporazione, come la fusione, è un processo endotermico e  $\Delta H_{vap}$  è una quantità convenzionalmente positiva e si misura in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (SI).

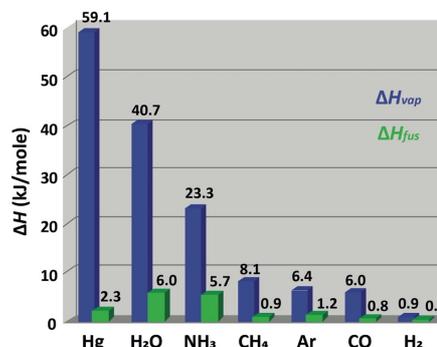
- Durante la trasformazione isobara liquido-vapore, il calore fornito al sistema è utilizzato per rompere le interazioni intermolecolari del liquido e trasformarlo in vapore; pertanto, la temperatura non varia finché la sostanza in esame non risulti completamente vaporizzata.



## TRANSIZIONI DI FASE

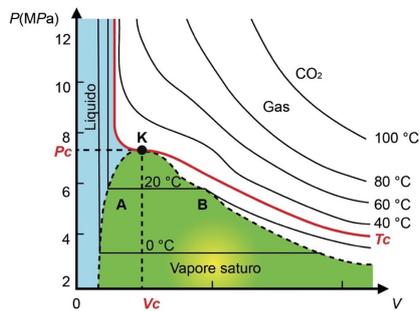
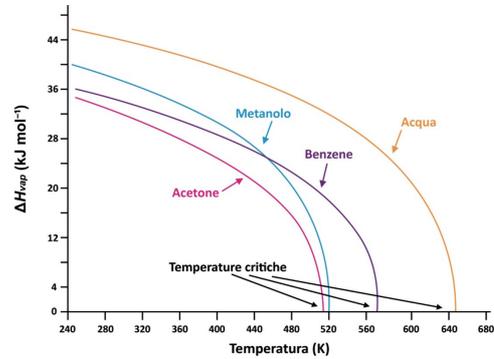
**N.B.** Mentre la fusione di un solido comporta il passaggio di uno stato di contatto permanente da statico a dinamico, il processo di evaporazione di una sostanza implica non solo **a)** la distruzione del contatto dinamico permanente tra le molecole del liquido, ma anche **b)** l'aumento significativo delle distanze intermolecolari (di almeno un ordine di grandezza).

Quindi è intuitivo che, a pressione costante e per una stessa quantità di una determinata sostanza,  $\Delta H_{vap} > \Delta H_{fus}$  (contrariamente a quanto indicato nella figura in alto).



## TRANSIZIONI DI FASE

Andamento di  $\Delta H_{vap}$  in funzione della temperatura per alcune sostanze semplici



Si noti che all'aumentare della temperatura di equilibrio *liquido*  $\leftrightarrow$  *vapore*  $\Delta H_{vap}$  diminuisce e tende ad annullarsi quando la temperatura tende al valore  $T_c$

## TRANSIZIONI DI FASE

Come i liquidi, anche i solidi possiedono una loro tensione di vapore, il cui valore dipende dalla natura del solido e dalla temperatura (*infatti distinguiamo l'odore del sale da quello dello zucchero*).

- La trasformazione diretta solido-vapore, è detta *sublimazione*.

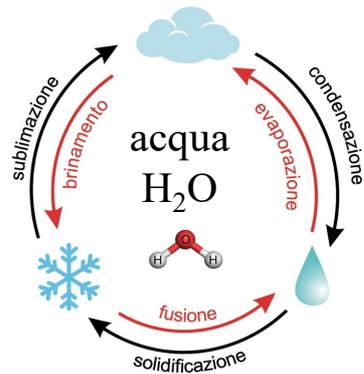
- Analogamente alla evaporazione di un liquido, la sublimazione ha luogo quando la pressione parziale del vapore a contatto con la superficie solida è inferiore alla tensione di vapore del solido stesso).

- Per contro, se la pressione parziale del vapore a contatto con la superficie solida è maggiore della tensione di vapore del solido, avrà luogo il processo opposto, noto come *sublimazione inversa* o *brinamento*.

- Esempio tipico è quello della  $CO_2$ , che come solido ha  $P_v = 1 \text{ atm}$  a  $194.65 \text{ K}$  ( $-78.5 \text{ °C}$ ).

- A pressione ambiente, quindi, il diossido di carbonio (solido) sublima senza formare alcuna fase liquida (da qui il nome di *ghiaccio secco*).

- La sublimazione, come l'evaporazione e la fusione, è un processo endotermico ed anche il valore di  $\Delta H_{sub}$  è espresso in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (SI).



### EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Due generiche fasi  $\alpha$  e  $\beta$  costituite da composti puri diversi sono in equilibrio quando sono uguali le energie libere molari:

$$G_m^\alpha = G_m^\beta$$

Se le due quantità variano di una quantità infinitesima così da mantenere inalterato l'equilibrio, vale la relazione:

$$dG_m^\alpha = dG_m^\beta$$

Dato che in generale:

$$dG = VdP - SdT$$

nel caso in questione si ha:

$$V_m^\alpha dP - S_m^\alpha dT = V_m^\beta dP - S_m^\beta dT$$

che riordinata fornisce:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Tenendo conto che, a pressione costante, la variazione di entropia della transizione di fase è data dal rapporto fra la variazione di entalpia e la temperatura di transizione, si ottiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (\text{Eq. di Clapeyron})$$

Nel caso dell'equilibrio solido  $\rightleftharpoons$  liquido l'equazione diventa:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{fus}}{T(V_m^{liq} - V_m^{sol})}$$

### EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Nel caso dell'equilibrio solido  $\rightleftharpoons$  liquido l'equazione diventa:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{fus}}{T(V_m^{liq} - V_m^{sol})}$$

Entro certi limiti, tali per cui si può assumere  $\Delta H_{fus}$  e  $\Delta V_m$  indipendenti dalla temperatura ed integrando fra la pressione iniziale  $P_i$  e la pressione finale  $P_f$  secondo l'espressione:

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

si arriva all'equazione approssimata della curva di equilibrio solido-liquido:

$$P_f = P_i + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Da queste relazioni si evince che poiché per la maggior parte delle sostanze  $V_m^{sol} < V_m^{liq}$  (ovvero  $\Delta V_{fus} > 0$ ), la temperatura di fusione del solido *aumenta* all'aumentare della pressione, ma non mancano i casi in cui  $V_m^{sol} > V_m^{liq}$  (ovvero  $\Delta V_{fus} < 0$ ), per i quali la temperatura di fusione del solido *diminuisce* all'aumentare della pressione.

Un importante esempio in tal senso è l'equilibrio di fusione ghiaccio  $\rightleftharpoons$  acqua.

### EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Nel caso dell'equilibrio liquido  $\rightleftharpoons$  vapore, l'equazione di Clapeyron si scrive:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_m^{gas} - V_m^{liq})}$$

Assumendo che: **a)** il volume molare del liquido sia trascurabile rispetto a quello del vapore ( $V_m^{gas} - V_m^{liq} \approx V_m^{gas}$ ) e che **b)** la fase vapore si comporti come un gas ideale ( $V_m^{gas} = RT/P$ ),

l'equazione diventa:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}P}{RT^2}$$

Separando le variabili si ottiene:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}dT}{RT^2}$$

da cui:  $d \ln P = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{dT}{T^2}$  o anche:  $d \ln P = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$

che sono due forme equivalenti dell'equazione di Clausius-Clapeyron

### EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$d \ln P = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

*Equazione di Clausius-Clapeyron*

Si tratta di una forma approssimata dell'equazione di Clapeyron, valida per valori di tensione di vapore sufficientemente *bassi* da poter considerare ideale il comportamento del vapore.

Per intervalli di temperatura relativamente piccoli, è inoltre possibile assumere che  $\Delta H_{vap}$  sia costante, permettendo così l'immediata integrazione dell'equazione tra uno stato iniziale *i* ed

uno stato finale *f* secondo l'espressione:

$$\int_{P_i}^{P_f} d \ln P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{-\Delta H_{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Valutando gli integrali, si ottiene la curva nel piano *PT* che descrive la *coesistenza delle fasi liquida e vapore* in equilibrio fra di loro:

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f}\right)$$

che evidenzia l'esistenza di una *relazione lineare* tra il logaritmo della tensione di vapore ed il reciproco della temperatura assoluta, il cui *coefficiente angolare* è pari  $-\Delta H_{vap}/R$ .

Si conclude che per una data sostanza, l'equazione consente di prevedere la pressione di vapore  $P_f$  alla temperatura  $T_f$  noti  $\Delta H_{vap}$  e la pressione di vapore  $P_i$  alla temperatura  $T_i$ , ovvero di stimare  $\Delta H_{vap}$  misurando la pressione di vapore della sostanza a due diverse temperature.

## EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Nel caso dell'equilibrio solido↔vapore, l'equazione di Clausius-Clapeyron diventa:

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{\Delta H_{sub}}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right)$$

con  $\Delta H_{sub}$  = calore latente di sublimazione.

Poiché  $\Delta H_{sub} > 0$ , la temperatura di sublimazione di un solido diminuisce sempre al diminuire della pressione.

Operando quindi in condizioni di pressione ridotta, è possibile sublimare sostanze che, a pressione atmosferica, non sublimerebbero.

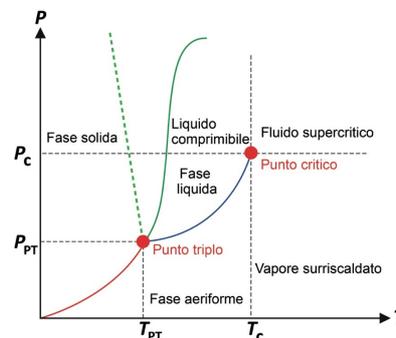
## DIAGRAMMI DI FASE

- Le diverse fasi di un sistema costituito da una o più specie chimiche possono essere rappresentate in un *diagramma di fase*.

- Gli assi del diagramma corrispondono alle variabili termodinamiche in grado di influenzare la natura delle fasi, in particolare la pressione  $P$  e la temperatura  $T$ .

- Le curve nel diagramma di fase di una **sostanza pura** corrispondono all'insieme delle diverse coppie di valori di  $P$  e  $T$  per le quali due fasi possono coesistere in condizioni di equilibrio (*curve di equilibrio*).

- Le transizioni di fase descritte precedentemente si manifestano pertanto in corrispondenza delle curve di equilibrio, ottenute per le varie coppie di fasi come rappresentazione grafica della corrispondente equazione di Clausius-Clapeyron.



**N.B.** La curva di equilibrio tra la fase liquida e la fase aeriforme non continua indefinitamente, ma termina nel *punto critico*, in corrispondenza dei valori di  $T_c$  e  $P_c$  caratteristici di ciascuna sostanza.

## REGOLA DELLE FASI O DI GIBBS

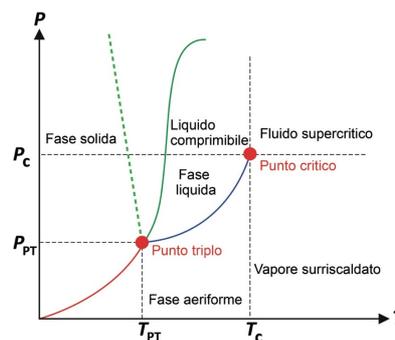
La *regola delle fasi* o *regola di Gibbs*, esprime la relazione tra il numero  $\sigma$  delle *fasi* presenti nel sistema, il numero  $m$  dei *componenti indipendenti* (cioè non in equilibrio chimico fra di loro) che lo costituiscono ed il numero  $f$  delle *variabili indipendenti* (detto anche *varianza* oppure *grado di libertà del sistema*), vale a dire il numero di parametri *intensivi* che è necessario fissare per definire lo stato del sistema. In particolare, si può dimostrare che:

$$f = m + 2 - \sigma$$

dove il numero 2 rappresenta le due variabili intensive  $P$  e  $T$ .

Per un sistema mono-componente ( $m = 1$ ) è facile dimostrare che:

- In qualunque punto fra le linee ( $\sigma = 1$ ) il sistema è bivalente;
- Nel punto triplo ( $\sigma = 3$ ) il sistema è zerovalente;
- In qualunque altro punto sulle curve ( $\sigma = 2$ ) il sistema è monovalente



## PROPRIETA' FISICHE DEI FLUIDI

- Dei gas abbiamo già discusso le caratteristiche, da cui abbiamo il modello del gas ideale.
- Un liquido è caratterizzato dal continuo moto delle sue particelle che, pur rimanendo in contatto permanente tra loro, sono libere di scivolare l'una sull'altra.
- Nei liquidi si ha, quindi, una struttura *dinamica* (non rigidamente ordinata come nei solidi) in cui *l'orientamento relativo delle particelle si modifica continuamente*.
- Di conseguenza, le proprietà di un liquido sono le stesse in ogni direzione dello spazio (sono cioè *isotrope*) e, nel caso di una sostanza pura, *esiste una sola fase liquida*.

### COMPRESSIBILITÀ

La *compressibilità* di un *fluido* è la sua capacità di diminuire di volume quando viene sottoposto ad una pressione esterna. Se un fluido occupa un volume  $V$  a una data pressione  $P$  e viene sottoposto a una compressione  $\Delta P$ , il suo volume subirà una diminuzione  $\Delta V$  data da:

$$\Delta V = -kV\Delta P$$

in cui  $k$  rappresenta il *coefficiente di compressibilità* (molto piccolo per i liquidi ed assai più elevato per i gas).

I liquidi sono quindi considerati praticamente incompressibili a meno di pressioni estremamente elevate, mentre i gas sono facilmente comprimibili anche se sottoposti a moderati incrementi di pressione.

## FLUIDITÀ E VISCOSITÀ

- La *viscosità* è la grandezza fisica che misura la resistenza che le particelle di un *fluido* incontrano nello scorrere le une sulle altre (*attrito interno* delle molecole del fluido).
- La viscosità si manifesta palesemente quando un fluido scorre su una superficie solida, o un solido si muove all'interno di un fluido, ed è maggiore per i liquidi che per i gas.
- La viscosità dipende dalla temperatura: nei gas *aumenta* con la temperatura, poiché aumenta il moto termico delle particelle gassose, mentre nei liquidi diminuisce (diminuisce la coesione tra le molecole).
- La viscosità dipende dalla velocità del fluido in moto e può essere descritta da una legge dovuta a Newton: si consideri un fluido contenuto in un recipiente, sottoposto a una forza orizzontale che provoca lo scorrimento di uno strato su quello sottostante: se  $\Delta v$  è la differenza di velocità dei due strati e  $\Delta x$  la loro distanza, la forza  $F$  che si oppone allo scorrimento, detta *resistenza viscosa*, è data da:

$$F = -\eta A \left( \frac{\Delta v}{\Delta x} \right)$$

dove  $A$  è la superficie di contatto e  $\eta$  un fattore di proporzionalità detto *coefficiente di viscosità*, caratteristico di ciascun fluido.

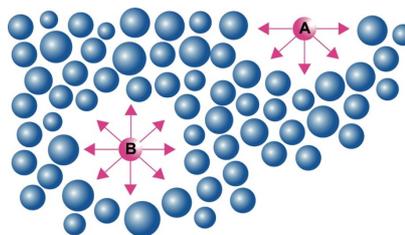
Nel SI  $\eta$  si misura in  $\text{N s m}^{-2}$ , ma più spesso si usa il *poise* (simbolo **P**);  $1 \text{ P} = 0.1 \text{ N s m}^{-2}$ .

I fluidi che obbediscono perfettamente a questa relazione sono detti *fluidi newtoniani*.

Alcuni liquidi mostrano, invece, un comportamento differente (*fluidi non newtoniani*).

## TENSIONE SUPERFICIALE

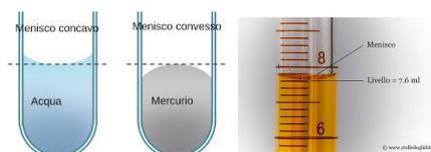
- La *tensione superficiale* è la forza di coesione che si esercita fra le molecole superficiali di un liquido. E' dovuta al fatto che le molecole in superficie (**A**) risentono solo di forze laterali e verso l'interno del liquido. Ciò produce una forza risultante diretta verso il basso, la quale fa sì che la superficie del liquido si comporti come una membrana elastica.



- La formazione di *gocce e bolle* è dovuta alla tensione superficiale, la quale tende a rendere minima la superficie di una goccia e da ciò deriva la forma sferica delle bolle di sapone (*a parità di volume, la sfera è il solido dotato di minor superficie*).



- Un altro effetto della tensione superficiale è la formazione di *menischi* sulla superficie libera di un liquido contenuto in un recipiente.



- I menischi possono essere concavi o convessi: a seconda dell'entità delle forze di coesione il liquido bagna o meno le pareti del contenitore (es. il mercurio non bagna il vetro, perché prevalgono le forze di coesione nel metallo liquido).

## SOLIDI CRISTALLINI E LORO CLASSIFICAZIONE

- I solidi sono classificati come *cristallini* o *amorfi*. I primi sono in particolare caratterizzati dal fatto che le particelle che li costituiscono (atomi, molecole o ioni) sono organizzati in strutture periodiche tridimensionali regolari (i *reticoli cristallini*).

- Questo ordine a livello microscopico si manifesta macroscopicamente nella *anisotropia* di alcune proprietà fisiche (ad esempio, la conducibilità elettrica e termica o le proprietà ottiche), il cui valore dipende dalla direzione del solido lungo la quale vengono campionate.

- Una stessa sostanza può esistere in due o più forme cristalline diverse. Se il fenomeno riguarda un elemento, si parla di *allotropia*, se riguarda invece un composto, si parla di *polimorfismo*.

- Esempi importanti sono gli *allotropi* del carbonio (diamante, grafite e fullerene) e quelli del fosforo (fosforo nero, fosforo rosso, fosforo bianco e fosforo purpureo, tutti in ogni caso convertiti per fusione nell'*unico allotropo liquido P<sub>4</sub>*).

- Un esempio importante di polimorfismo è rappresentato dalle diverse *forme polimorfe* del ghiaccio, di cui sono state identificate sedici fasi cristalline e tre amorfe.

Al contrario ai *solidi amorfi* manca la regolarità spaziale tridimensionale, cosicché sono *isotropi* e spesso non presentano temperatura di fusione ben definita.

## SOLIDI CRISTALLINI E LORO CLASSIFICAZIONE

I solidi cristallini sono classificabili in base a due criteri:

- a) le proprietà di simmetria delle loro strutture cristalline;
- b) la natura delle interazioni interatomiche o intermolecolari che li caratterizzano.

L'applicazione del primo criterio richiede di definire le proprietà di simmetria della *cella unitaria*, intesa come l'unità strutturale di base che riproduce l'intero reticolo cristallino con operazioni di simmetria nelle tre dimensioni dello spazio.

Si definisce in particolare *operazione di simmetria* quella particolare operazione di scambio delle posizioni dei vari componenti di una cella unitaria che genera un sistema indistinguibile da quello di partenza.

Un *elemento di simmetria* è un'entità geometrica (un punto, una linea, un piano) rispetto al quale è possibile eseguire una o più operazioni di simmetria.

## SOLIDI CRISTALLINI E LORO CLASSIFICAZIONE

I principali elementi di simmetria sono:

*Identità (E).* La cella non subisce alcuno scambio. Tutti le celle posseggono, ovviamente, questo elemento di simmetria.

*Inversione (i).* La cella è invertita rispetto all'origine. L'elemento di simmetria è il centro di inversione. L'operazione è  $i(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$ .

*Rotazione (C<sub>n</sub>).* Detta spesso rotazione propria, è una rotazione della cella di  $360^\circ/n$  o  $2\pi/n$  attorno ad un asse, in *senso destrorso* per convenzione.

*Riflessione (s).* Riflessione di una cella rispetto ad un piano. La riflessione comporta il trasferimento di tutti i punti dall'altra parte del piano, a ugual distanza, lungo direzioni perpendicolari al piano stesso. Esempio: dato un sistema di assi cartesiani x,y,z, una riflessione nel piano yz (che contiene gli assi yz), sarà  $s(x,y,z) \rightarrow (-x,y,z)$ .

*Rotazione impropria o rotoriflessione (S<sub>n</sub>).* Rotazione della cella di  $360^\circ/n$  o  $2\pi/n$  attorno ad un asse, seguita da una riflessione in un piano orizzontale.

## SOLIDI CRISTALLINI E LORO CLASSIFICAZIONE

L'insieme degli elementi di simmetria di una cella unitaria determina la *classe di simmetria* della cella stessa.

E' possibile individuare a tal riguardo *14 tipi di celle unitarie* che definiscono i relativi reticoli tridimensionali, detti *reticoli di Bravais*, appartenenti alle *sette diverse classi di simmetria* mostrate in figura.

Questa classificazione, conveniente dal punto di vista *crystallografico*, non evidenzia le proprietà fisiche e chimiche specifiche di ciascun tipo di solido, che possono essere diverse per solidi della stessa classe di simmetria.

Tali differenze sono meglio evidenziate utilizzando il secondo criterio di classificazione dei solidi cristallini

Sistema reticolare	Reticoli di Bravais			
Triclinico				
Monoclinico	Semplice	Centrato		
Ortorombico	Semplice	Centrato	Corpo centrato	Facce centrate
	Semplice	Centrato		
Trigonale o rombico				
Esagonale				
Cubico	Semplice	Corpo centrato	Facce centrate	

## SOLIDI CRISTALLINI E LORO CLASSIFICAZIONE

Il secondo criterio di classificazione dei solidi cristallini, si basa sul ruolo riconosciuto di quattro distinti tipi di interazioni di legame: a) ioniche; b) molecolari, c) covalenti; d) metalliche.

- I solidi metallici sono stati già discussi nel Capitolo 3, quindi facciamo alcune considerazioni riguardanti i *solidi ionici, molecolari e covalenti*.

### SOLIDI IONICI

- Nei solidi ionici, le posizioni del reticolo cristallino sono occupate da ioni (positivi e negativi) che interagiscono tramite legame ionico.

- Questo tipo di legame (Capitolo 3) implica il *trasferimento netto di elettroni da una specie atomica ad un'altra* e gli ioni risultanti sono spesso caratterizzati da una *configurazione a guscio chiuso*.

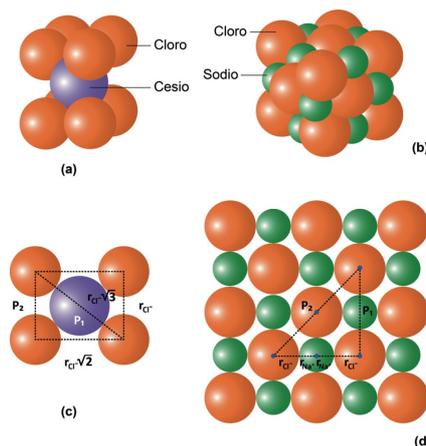
- Essi possono essere considerati come particelle sferiche e indeformabili (*modello delle sfere rigide*) tenute insieme da forze di attrazione elettrostatiche adirezionali.

### SOLIDI IONICI

Le "dimensioni" degli ioni giocano un ruolo fondamentale per la struttura cristallina dei solidi ionici.

Più specificamente, la variazione di struttura cristallina associata alla sistematica sostituzione chimica, la cosiddetta *transizione morfotropica*, può essere prevista utilizzando il *modello delle sfere rigide* mediante il *calcolo dell'energia reticolare* di un composto ionico alla temperatura di 0 K.

Ad esempio, è possibile prevedere la transizione da una struttura tipo CsCl alla struttura NaCl in funzione della variazione delle dimensioni degli ioni coinvolti.



Strutture a confronto: cloruro di cesio (a, c) e cloruro di sodio (b, d).

**N.B.** L'analisi dell'andamento della componente elettrostatica dell'energia reticolare: per un determinato rapporto  $r_c/r_a$ , il valore minimo dell'energia reticolare determinerà la struttura finale.

## SOLIDI MOLECOLARI

- Nei solidi molecolari, le posizioni del reticolo cristallino sono occupate da atomi o molecole, fra le quali si sviluppano interazioni di tipo debole (**Sezione 3.6**).
- Carattere distintivo: ciascuna unità strutturale mantiene nel cristallo la sua individualità e, quindi, le distanze fra gli atomi di una stessa molecola sono molto più corte se confrontate con le distanze fra atomi di molecole diverse.
- Dato che il trasporto di calore ed elettricità attraverso il cristallo dipende dalla mobilità degli elettroni in esso presenti, i solidi molecolari sono cattivi conduttori di calore e di elettricità.
- Fra le diverse tipologie di solidi molecolari, si possono citare gli alogeni, i gas nobili, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e la grande varietà dei composti organici.

A causa delle deboli forze intermolecolari, le molecole che costituiscono i solidi molecolari possono essere facilmente separate. Ciò spiega la loro *facile sfaldabilità ed il relativamente basso punto di fusione*.

## SOLIDI COVALENTI

- Le unità reticolari di un solido covalente sono atomi *non metallici* legati tra di loro da legami covalenti ed organizzati in un reticolo tridimensionale "infinito".
- Tale situazione implica un significativo *accumulo di densità elettronica interatomica fortemente dipendente dalle coordinate angolari*. In altri termini, la sovrapposizione tra le densità di carica elettronica delle specie interagenti si manifesta in specifiche direzioni lungo le quali sono posizionati i *primi vicini*.
- Un solido covalente (es. il diamante), può essere considerato come un' *immensa molecola le cui dimensioni si estendono all'intero cristallo ed in cui ciascun atomo di carbonio risulta covalentemente legato a quattro differenti atomi di carbonio posizionati ai vertici di un tetraedro regolare (atomi C sono ibridati sp<sup>3</sup>)*.
- I legami presenti nella struttura hanno tutti la stessa energia, il che spiega sia la *durezza* del diamante sia la sua *elevata temperatura di fusione* (3823 K).
- Oltre al diamante, la più comune forma allotropica del carbonio è la *grafite*, la cui struttura cristallina è caratterizzata da atomi di carbonio collocati su piani paralleli ad una distanza di 3.354 Å. In ciascuno strato atomico, gli *atomi C sono ibridati sp<sup>2</sup>* e legati a tre primi vicini attraverso legami covalenti di tipo σ (legami C–C di 1.415 Å). Gli orbitali p non coinvolti nell'ibridazione generano, per ciascun piano, un sistema di orbitali π delocalizzati, le cui deboli interazioni spiegano la sfaldabilità della grafite e la capacità di condurre la corrente elettrica lungo la direzione dei piani ma non ortogonalmente ad essi.

