

Appunti per le lezioni di chimica generale per geologia i solidi

Sottocapitoli 9.4, 9.5, e fuori dall'aula del Masterton,

File: Lo stato solido

Dia 1: lo stato solido è caratterizzato da volume e forma propri che NON variano molto al variare della temperatura. Nei solidi sono molto importanti le forze intermolecolari. I solidi rappresentano una situazione estrema ed opposta rispetto ai gas.

La caratteristica principale dello stato solido è il fatto che nei solidi gli atomi o le molecole occupano delle posizioni ben definite nello spazio.

Si distinguono due classi di solidi:

- a. I solidi CRISTALLINI;
- b. I solidi AMORFI.

I solidi amorfi

Esempi di solidi amorfi sono il vetro, la gomma, il plexiglas.

I solidi amorfi sono caratterizzati da NON avere delle forme caratteristiche regolari. Sono ISOTROPI, cioè le loro proprietà elettriche e meccaniche sono le stesse indipendentemente dalla direzione in cui vengono misurate, che è una caratteristica anche dei liquidi e dei gas.

I solidi amorfi NON hanno una temperatura di fusione ben definita, si parla di zona di RAMMOLLIMENTO. La mancanza di una temperatura di fusione ben definita suggerisce che i solidi amorfi siano simili ai liquidi, ed infatti, dal punto di vista microscopico, gli atomi NON sono disposti in modo ordinato come nei solidi cristallini, ma presentano un disordine simile a quello dei liquidi.

I solidi cristallini

Esempi di solidi cristallini sono il NaCl, lo zucchero, il diamante, lo zolfo, etc.

I solidi cristallini si presentano in natura con forme geometriche caratteristiche, ad es. i cristalli di NaCl sono dei cubi. Questo ordine MACROSCOPICO riflette l'elevato ordine MICROSCOPICO nella disposizione degli atomi nello spazio.

I solidi cristallini sono ANISOTROPI, cioè le loro proprietà meccaniche ed elettriche sono diverse a seconda della direzione in cui vengono misurate.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una temperatura di fusione ben definita.

Dia 2: L'elevato ordine microscopico nella disposizione degli atomi genera il **RETICOLO CRISTALLINO**, che è il modo ordinato in cui gli atomi si ripetono nel solido occupando delle posizioni ben definite.

Tutti i reticoli cristallini possono essere visti come la ripetizione all'infinito di una piccola unità ripetitiva che si chiama **CELLA ELEMENTARE**, che possiede tutte le caratteristiche di simmetria nella disposizione degli atomi del reticolo stesso.

Dia 3 e 4: In natura esistono solamente 7 celle elementari che quindi definiscono 7 reticoli cristallini. Questo vuol dire che tutti i solidi cristallini esistenti in natura hanno una disposizione interna degli atomi che può venire descritta con una delle 7 celle elementari.

Tutte e 7 le celle elementari sono dei parallelepipedi che si differenziano per la lunghezza degli spigoli e per il valore degli angoli. Ad esempio nel sistema cubico la cella elementare è caratterizzata da spigoli (cioè lati) tutti uguali e da angoli tutti uguali di 90° ; nel sistema triclinico gli spigoli sono tutti diversi tra di loro e gli angoli sono tutti diversi tra di loro e tutti diversi da 90° .

Dia 5: qui sono riportati alcuni esempi di minerali con le corrispondenti celle elementari e i reticoli cristallini in cui cristallizzano.

Dia 6: Le caratteristiche chimico-fisiche dei solidi sono strettamente correlate con il tipo di forze intermolecolari presenti, che sono quelle che tengono insieme il reticolo cristallino.

E' pertanto utile classificare i solidi cristallini in 4 classi in funzione delle forze intermolecolari presenti: solidi ionici, solidi covalenti, solidi molecolari, solidi metallici.

Solidi ionici

Nei solidi ionici i vertici e degli spazi opportuni della cella elementare sono occupati da **cationi** e da **anioni** che **sono tenuti insieme dal legame ionico**. Cristallizzano in questa forma gli alogenuri dei metalli alcalini. La struttura favorita è quella in cui un catione è circondato dal massimo numero possibile di anioni (massime forze attrattive) e si trova il più lontano possibile dagli altri cationi (minime forze repulsive). Ad es. nei cristalli di NaCl ogni Na^+ è circondato da 6 Cl^- e ogni Cl^- da 6 Na^+ , mantenendo il rapporto $\text{Na}^+ : \text{Cl}^- = 1 : 1$.

L'elevata forza del legame ionico fa sì che i solidi ionici siano **duri**, ma **fragili**, ed abbiano un **alto punto di fusione**. Sono **ISOLANTI** allo stato **solido**, ma **buoni conduttori elettrici** allo stato **fuso**.

Solidi molecolari

Nei solidi molecolari l'unità ripetitiva è una **molecola**. Cristallizzano in questa classe O_2 , P_4 , N_2 , H_2O , la maggior parte dei composti in cui tra gli atomi ci sono legami covalenti.

Le forze intermolecolari che tengono insieme il solido sono le **forze di dispersione di London**, le **interazioni dipolo-dipolo**, **quelle dipolo-dipolo indotto**, **dipolo indotto – dipolo indotto**, che sono piuttosto deboli. Pertanto i solidi molecolari hanno **bassi punti di fusione**, alcuni sublimano (la naftalina), sono **moll**i e **facilmente deformabili**. **Non conducono** l'energia elettrica (sono costituiti da molecole neutre!).

Solidi covalenti

Sono costituiti da **atomi** tenuti insieme da **legami covalenti**. L'esempio più comune è il **diamante** che è costituito da atomi di carbonio (dia 7), ciascuno dei quali è legato covalentemente ad altri 4 atomi di carbonio, per cui ogni atomo di carbonio ha una **geometria tetraedrica** ed è ibridizzato sp^3 .

Un altro esempio tipico di solido covalente è la **grafite** (dia 7), che è costituita anch'essa da atomi di carbonio, ciascuno dei quali legato covalentemente ad altri 3 atomi di carbonio, per cui ogni atomo di carbonio ha una **geometria trigonale planare** ed è ibridizzato sp^2 . La grafite è costituita da piani di atomi di carbonio, ha una struttura a lamina e questi piani sono tenuti insieme da forze di dispersione. Questo spiega la differenza fondamentale tra diamante e grafite: il diamante è una delle sostanze più **dure**, la grafite è **tenera**, si **rompe facilmente**. Diamante e grafite sono due **allotropi** del carbonio (leggere al proposito la parte "fuori dall'aula del capitolo 9 del Masterton).

In genera i solidi covalenti sono tra le sostanze più dure (fa eccezione la grafite), hanno un punto di fusione elevato e sono isolanti elettrici, fa eccezione la grafite che conduce debolmente la corrente elettrica nella direzioni dei piani, in cui ci sono gli elettroni delocalizzati, che si possono muovere, e che sono anche i responsabili del colore nero.

Solidi metallici

L'unità ripetitiva sono gli **atomi del metallo** che sono tenuti insieme da un legame chimico specifico che si chiama **legame metallico**. Questo legame è caratterizzato dal fatto che gli elettroni di valenza NON sono localizzati su ciascun atomo, ma sono delocalizzati sul cristallo nel suo insieme, sono condivisi tra tutti gli atomi. Si può dire che un metallo può essere visto come un insieme di ioni positivi immersi in un mare di elettroni, che si possono muovere.

Il fatto che gli elettroni sono condivisi tra tutti gli atomi e sono liberi di muoversi spiega l'elevata conducibilità termica ed elettrica dei metalli.

Il legame metallico è un legame molto forte, ma non è direzionato, questo fa sì che i metalli si possano piegare senza rompere.

A parte la buona conducibilità termica ed elettrica, proprietà che accomunano tutti i metalli, le altre proprietà variano molto da elemento a elemento, ad esempio i metalli alcalini sono morbidi, si tagliano con un coltello, altri metalli, come l'osmio sono molto duri. Certi metalli hanno alti punti di fusione, il mercurio è liquido a pressione e temperatura ambiente.

Queste differenze sono legate a caratteristiche più complesse del legame metallico.