

Corso di Studi di Fisica Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezioni 17-18

2010

Caratteristiche dei solidi

- Incompressibilità

- Proprietà comune con i liquidi
(l'altro stato condensato della
materia)

- Rigidità

- Forma definita

} Proprietà in
contrasto con
quelle degli altri
stati della materia

Solidi cristallini e solidi amorfi

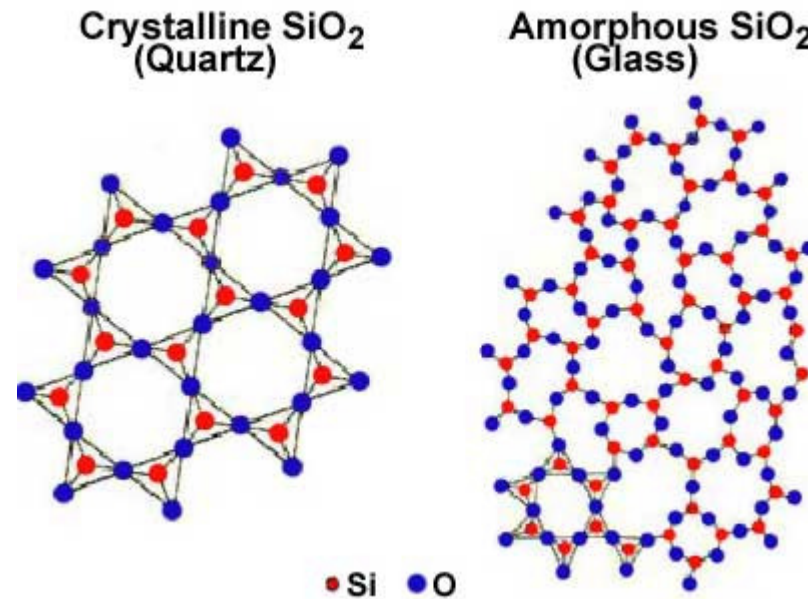
Solidi cristallini

- particelle disposte regolarmente nello spazio
- **anisotropia**
- **punto di fusione ben definito**

Solidi amorfi

- disposizione irregolare delle particelle
- **isotropia**
- **punto di fusione non ben definito**

Solidi cristallini e solidi amorfi



Quarzo vs. Vetro Pyrex

Proprietà dei solidi: la durezza

MINERALE	DUREZZA	TEST SUL MINERALE
Talco	1	Scalfito dall'unghia
Gesso	2	
Calcite	3	Scalfito da una moneta di rame
Fluorite	4	Scalfito da una lama di coltello o da un pezzo di vetro
Apatite	5	
Feldspato	6	Scalfisce una lama di coltello o un pezzo di vetro
Quarzo	7	
Topazio	8	
Corindone	9	
Diamante	10	Scalfisce qualunque materiale

- Per valutare la durezza di un solido si utilizza una particolare 'scala' dovuta al mineralista austriaco Friedrich Mohs (1772-1839)

Proprietà dei solidi

La durezza



Conducibilità termica dei materiali

Thermal Conductivity of Common Materials (at 25° C)

Material	Conductivity (Watts/meter-°C)
Acrylic	0.200
Air	0.024
Aluminum	250.000
Copper	401.000
Carbon Steel	54.000
Concrete	1.050
Glass	1.050
Gold	310.000
Nickel	91.000
Paper	0.050
PTFE (Teflon)	0.250
PVC	0.190
Silver	429.000
Steel	46.000
Water	0.580
Wood	0.130

La conducibilità o conduttività termica k è il rapporto, in condizioni stazionarie, fra il flusso di calore e il gradiente di temperatura che provoca il passaggio del calore

$$k = \frac{Q_{rate} \cdot d}{S \cdot (T_2 - T_1)}$$

- Q_{rate} è la quantità di calore che transita nell'unità di tempo attraverso la sezione S di una barra omogenea di lunghezza d
- S è l'area della sezione trasversale della barra, ortogonale rispetto alla direzione del gradiente di temperatura
- T_1 e T_2 sono le temperature agli estremi della barra.
- Unità di misura di k :

$$J s^{-1} m m^{-2} T^{-1} = W m^{-1} T^{-1}$$

Conducibilità dei metalli

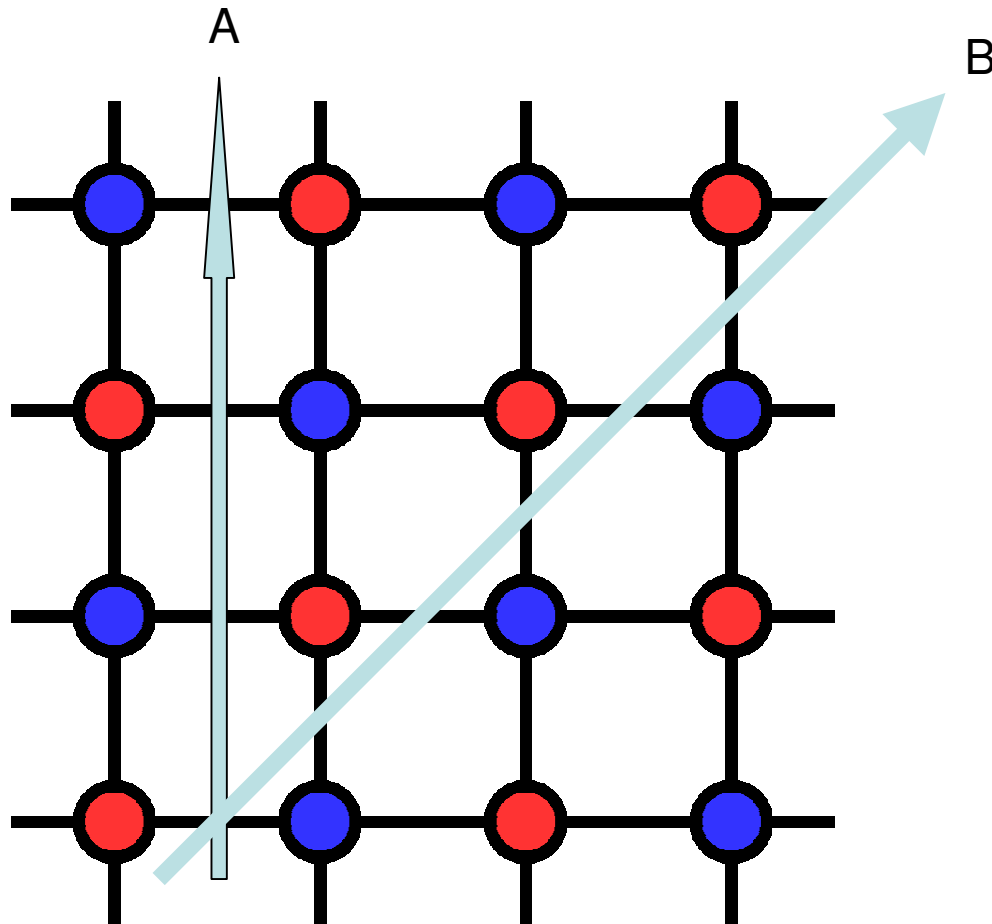
Relative Conductivities

Metal	Relative Electrical Conductivity @ 20°C	Relative Thermal Conductivity @ 20°C
Silver	106	108
COPPER	100	100
Gold	72	76
Aluminum	62	56
Magnesium	39	41
Zinc	29	29
Nickel	25	15
Cadmium	23	24
Cobalt	18	17
Iron	17	17
Platinum	16	18
Tin	15	17
Lead	8	9

Anisotropia

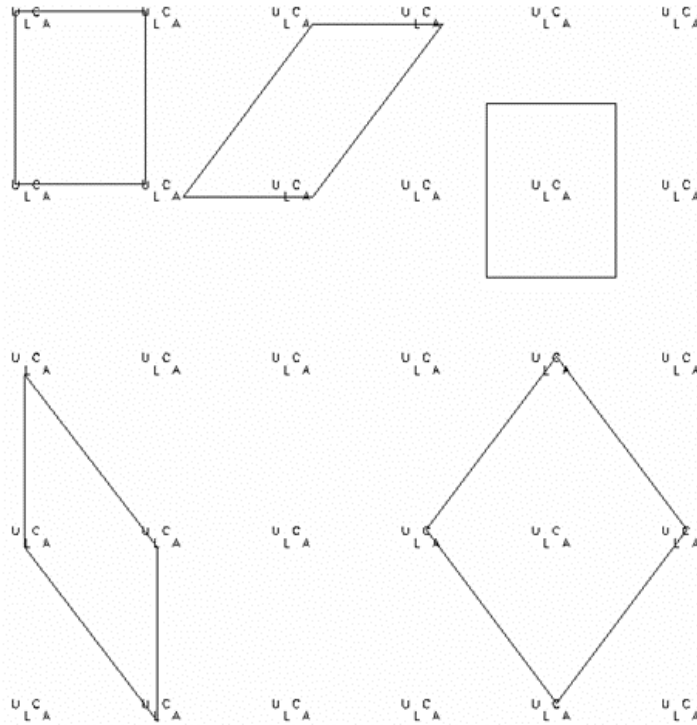
- Isotropica è una proprietà che è invariante in tutte le direzioni; isotropico è un sistema (o un materiale) che presenta le stesse proprietà in tutte le direzioni. Un campione di gas è isotropo.
- Anisotropo è un sistema (o un materiale) le cui proprietà variano a seconda delle direzioni.
- Un solido si dice anisotropo se le proprietà quali conducibilità elettrica, indice di rifrazione, conducibilità termica, ecc.. sono diverse a seconda della direzione in cui vengono misurate.
- L'anisotropia è conseguenza della asimmetria dei reticoli lungo le tre direzioni dello spazio
- Molti solidi cristallini risultano tuttavia isotropi perché le loro strutture macroscopiche sono costituite da un gran numero di microcristalli disposti casualmente. Per rilevare l'anisotropia occorre fare le misure su monocristalli.

Anisotropia dei cristalli



- La resistenza al taglio nel modello bidimensionale è sicuramente diversa nelle direzioni A e B
- Nella direzione A ai due lati della freccia si alternano atomi di diverso tipo
- Nella direzione B ai due lati della freccia si hanno sempre atomi dello stesso tipo

Reticolo cristallino, cella elementare



Per ogni reticolo esistono infinite celle primitive. Nel reticolo bidimensionale della figura sono messe in evidenza quattro diverse celle primitive. La cella in basso a destra ha al suo centro un elemento del reticolo e ha un'area doppia delle celle primitive

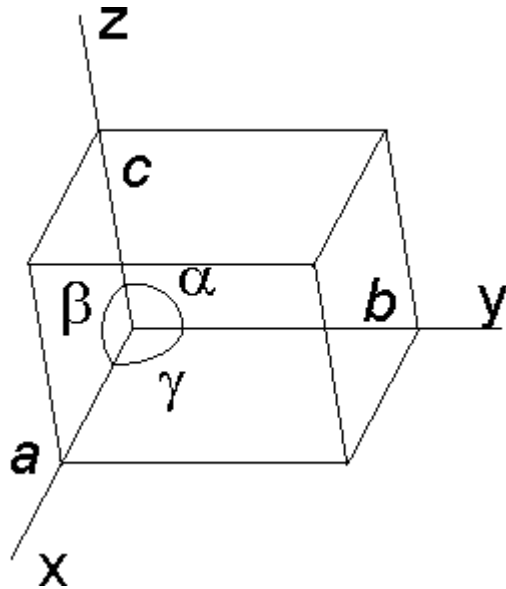
- In geometria e in cristallografia un **reticolo** di Bravais è un insieme infinito di punti nello spazio, generati da operazioni di traslazione. Ponendo l'origine degli assi cartesiani su un qualsiasi punto del reticolo, ogni punto è individuato da un vettore della forma:

$$\mathbf{v} = i \mathbf{a}_1 + j \mathbf{a}_2 + k \mathbf{a}_3$$

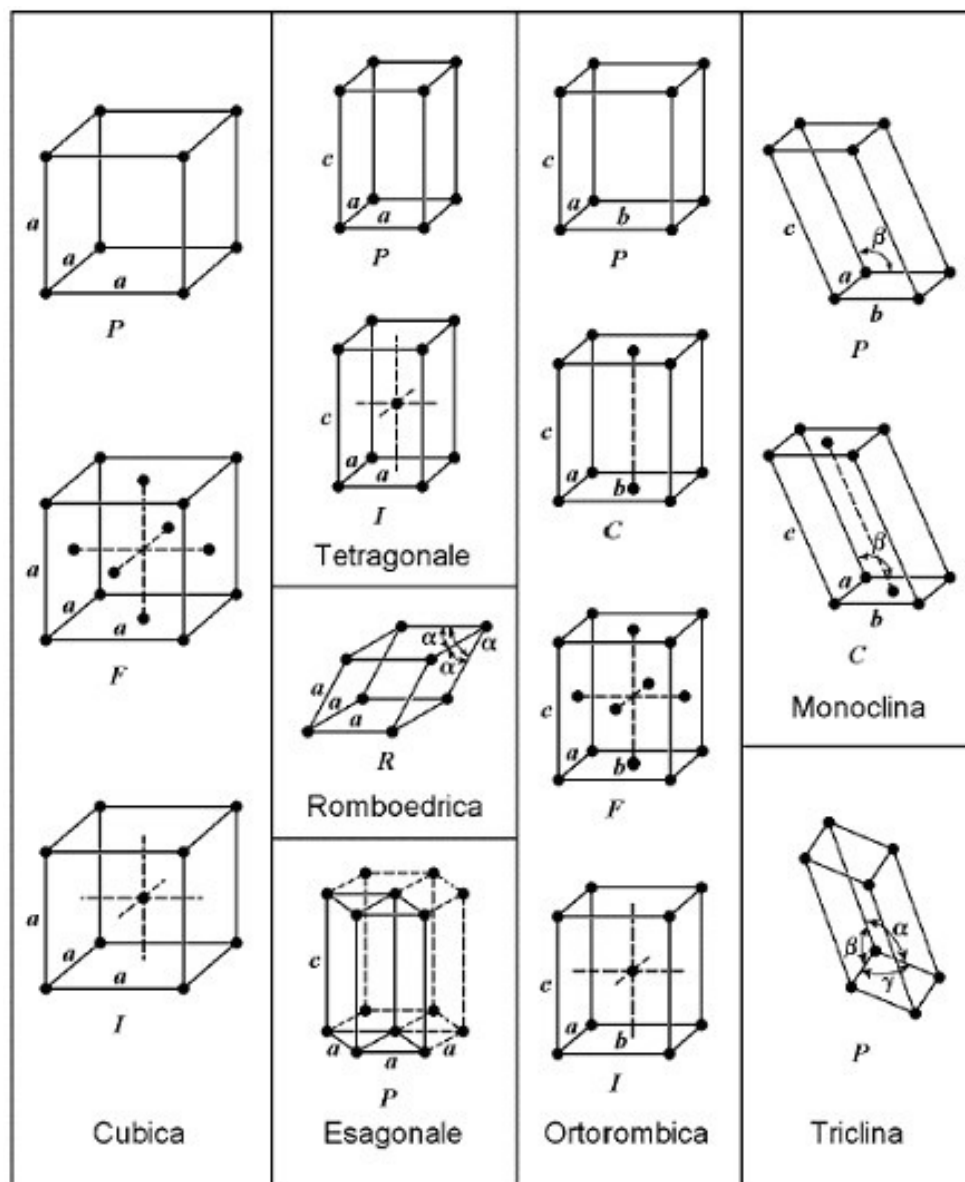
dove i, j, k sono numeri interi; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sono detti i vettori generatori del reticolo.

- La **cella primitiva** rappresenta l'elemento di volume più piccolo del reticolo cristallino che, ripetuto nelle tre dimensioni, genera l'intero cristallo.
- I reticoli cristallini sono classificati in base alle caratteristiche geometriche della loro **cella elementare**, che può anche non coincidere con una cella primitiva.

I parametri di una cella elementare



- I parametri sono:
- Le lunghezze a , b , c dei tre spigoli concorrenti all'origine degli assi di riferimento sono i moduli dei vettori generatori del reticolo
- Gli angoli α , β , γ fra gli assi

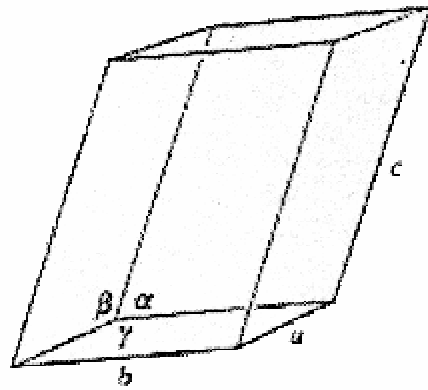


Strutture cristalline

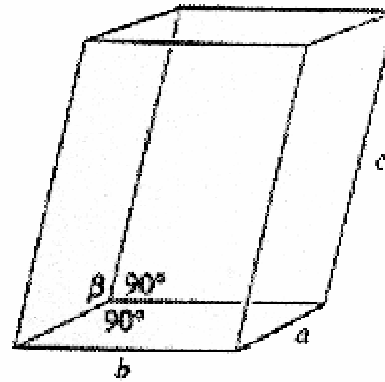
I reticoli di Bravais

- Esistono solo 14 diversi reticoli, chiamati *reticoli di Bravais*.
- In figura sono rappresentate le celle unitarie convenzionali dei 14 reticoli;
- **P** cella primitiva,
- **C** cella con un punto reticolare al centro di due facce parallele,
- **F** cella con un punto reticolare al centro di ogni faccia,
- **I** cella con un punto reticolare al centro del corpo della cella,
- **R** cella primitiva romboedrica.
- I cristalli con strutture Cubica F ed Esagonale F sono quelli che presentano la più compatta disposizione di atomi che si possa realizzare.

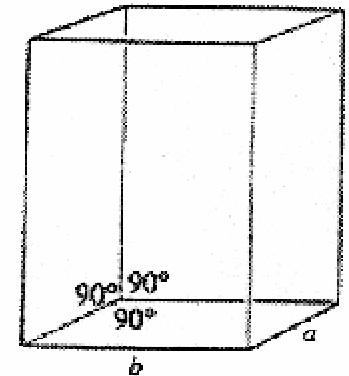
I sette sistemi cristallini



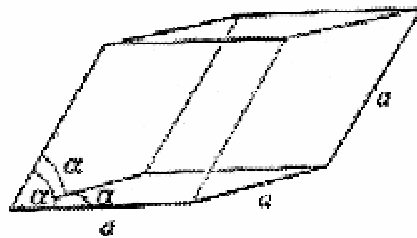
triclinic



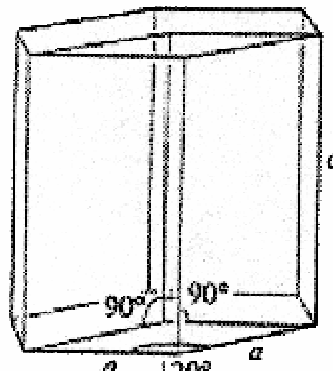
monoclinic



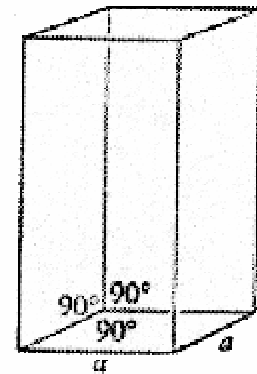
orthorhombic



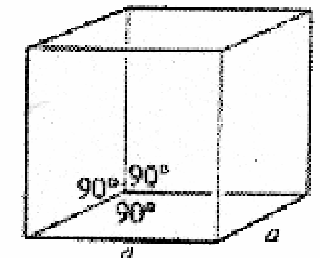
trigonal



hexagonal



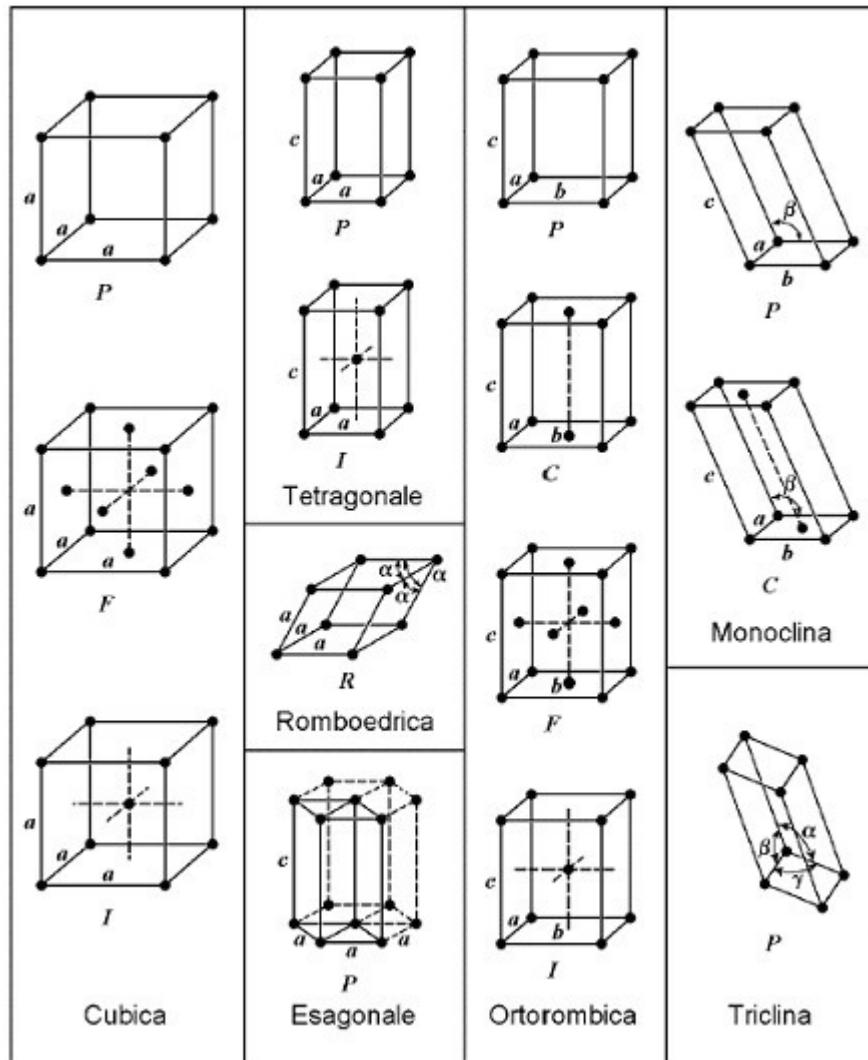
tetragonal



cubic

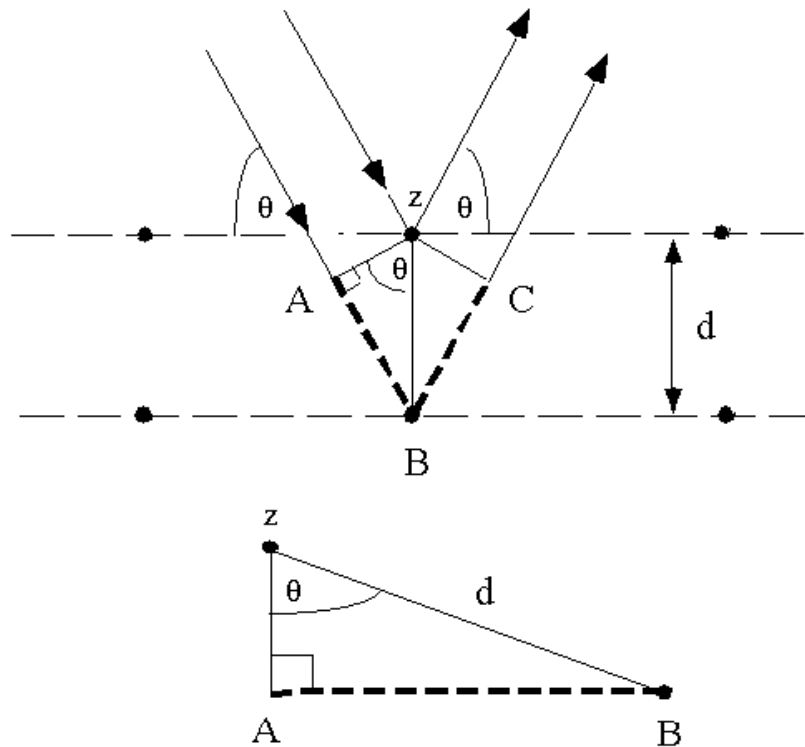
- Il concetto di sistema cristallino è essenzialmente di **carattere morfologico** e solo secondariamente strutturale.

Sistemi cristallini e celle elementari



- Il concetto di sistema cristallino è essenzialmente di carattere morfologico e solo secondariamente strutturale. Per ogni **sistema cristallino** si sono scelte celle convenzionali corrispondenti ai reticoli di Bravais. I sistemi cristallini sono sette:
 - cubico
 - tetragonale
 - ortorombico
 - monoclinico
 - triclinico
 - esagonale
 - romboedrico (o trigonale)
- Nell'immagine qui accanto i quattordici reticoli di Bravais sono suddivisi nei sette sistemi cristallini
 - Il sistema ortorombico può presentare quattro diverse celle elementari
 - Un cristallo 'cubico' può avere tre celle elementari diverse
 - Ecc.

Legge di Bragg



- Affinché le onde dei raggi X raggiungano in fase il rivelatore è necessario che la differenza dei percorsi sia eguale ad un numero intero di lunghezze d'onda:

$$AB + BC = n \lambda \text{ con } n = 1, 2, 3 \dots$$

- dato che

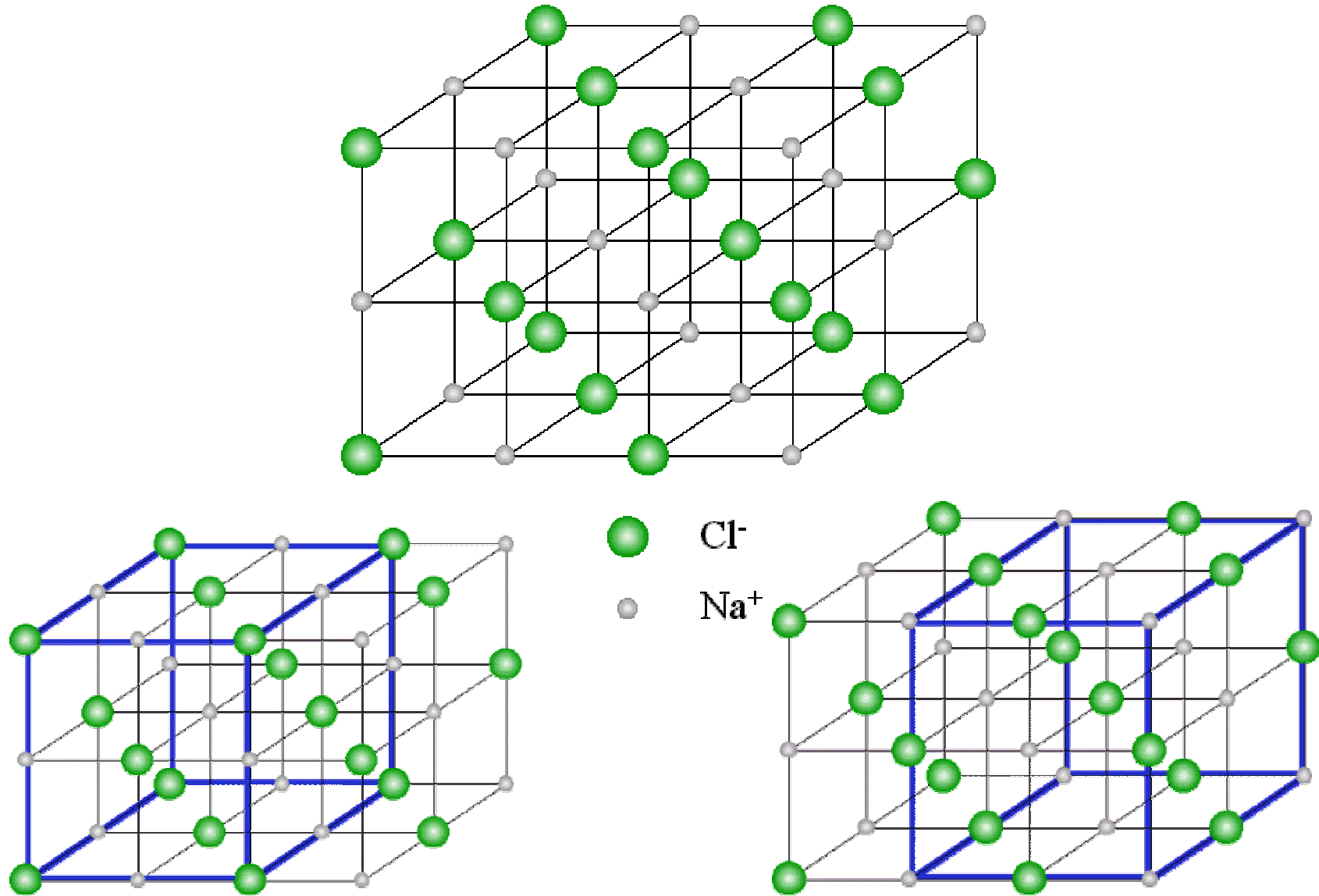
$$AB = d \sin \theta \quad BC = d \sin \theta$$

- allora $AB + BC = 2d \sin \theta = n \lambda$

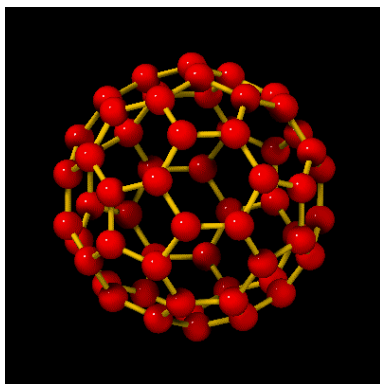
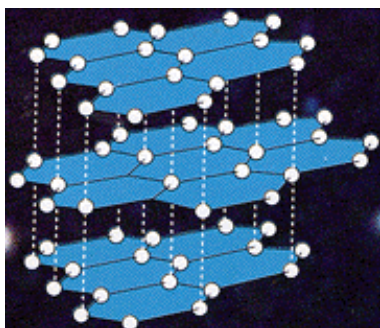
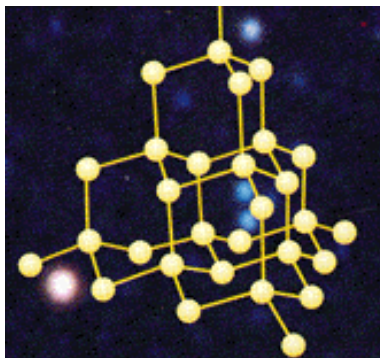
- La seguente relazione esprime la legge di Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

La struttura di NaCl



Il carbonio: tre corpi semplici, tre forme allotropiche

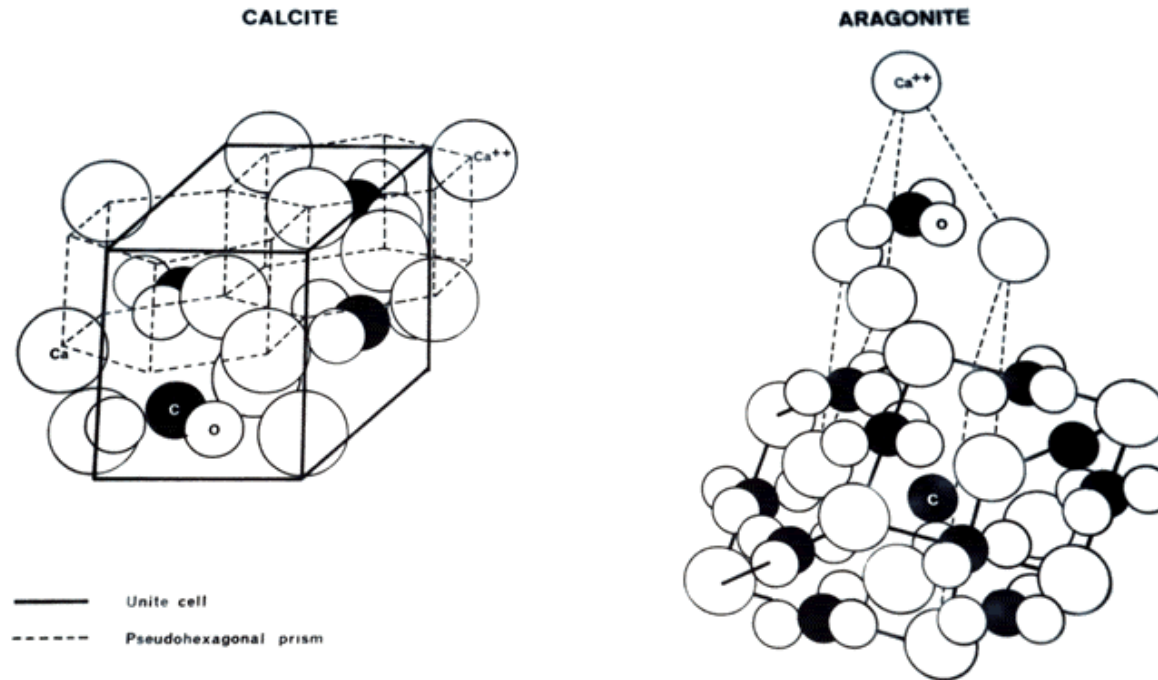


Allotropia: Proprietà di alcuni elementi chimici di combinare i propri atomi in due o più forme diverse, che si distinguono per la struttura molecolare o cristallina.

Il carbonio elementare esiste in tre forme allotropiche:

- **Diamante:** sistema cubico
- **Grafite:** esistono due forme conosciute di grafite, alfa (*esagonale*) e beta (*romboidale*)
- **Fullerene:** ha una struttura molecolare specifica e particolare. E' un allotropo del carbonio senza che possa formare strutture cristalline

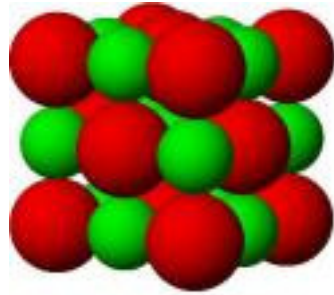
Il dimorfismo dei composti



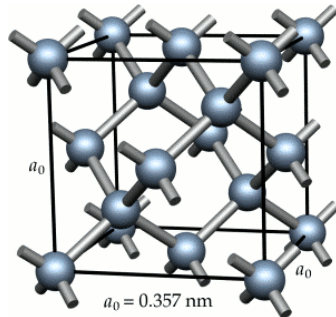
Il **dimorfismo** è un fenomeno caratteristico di alcuni minerali che possono presentarsi in forme diverse pur avendo la stessa composizione chimica

Il carbonato di calcio CaCO_3 cristallizza in due forme diverse:

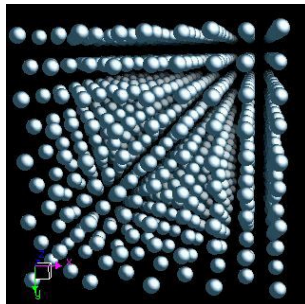
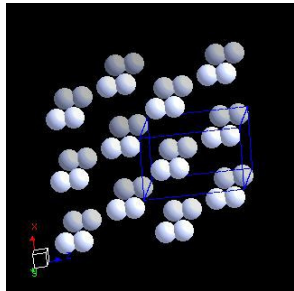
- La calcite è trigonale
- L'aragonite è romboedrica



Classificazione dei solidi cristallini

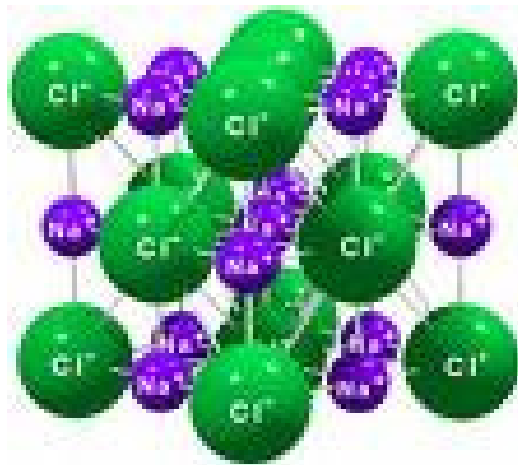


- Solidi ionici (NaCl)
- Solidi covalenti (Diamante)
- Solidi molecolari (N_2)
- Solidi metallici (Fe)



Caratteristiche dei solidi ionici

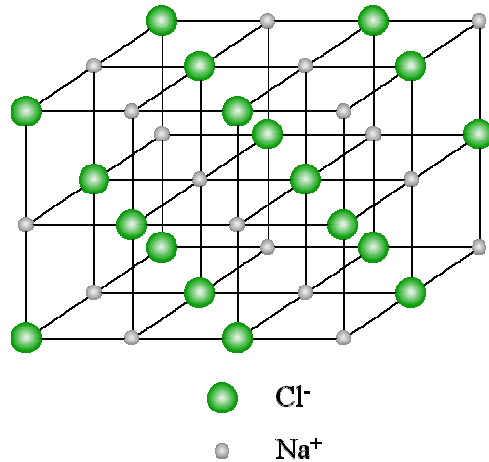
Nel reticolo cristallino dei solidi ionici si alternano, con regolarità, ioni positivi e negativi



NaCl

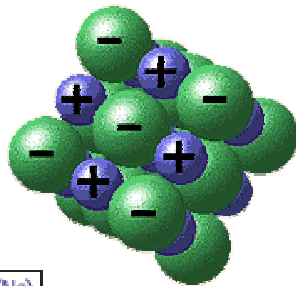
- Temperatura di fusione relativamente alta
- Fragilità alla trazione
- Sfaldamento diagonale rispetto ai piani reticolari
- Allo stato fuso conducono la corrente elettrica
- Solubili in acqua
- In soluzione acquosa conducono la corrente

Proprietà dei cristalli ionici



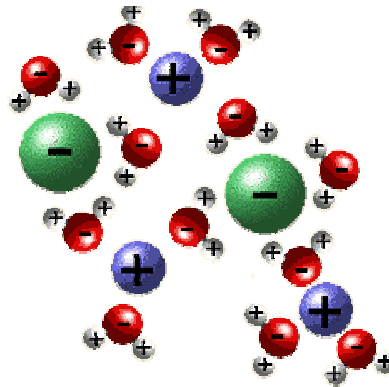
Water dissolves ionic compounds

NaCl crystal structure



sodium (Na)
chlorine (Cl)

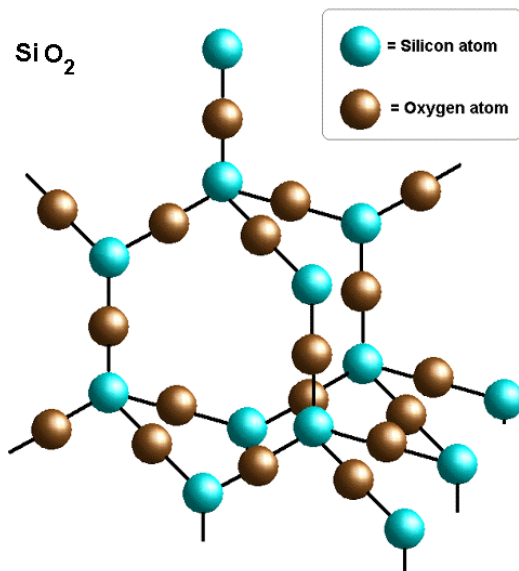
NaCl in water



- I solidi ionici si oppongono allo sfaldamento parallelo ai piani reticolari in quanto lo scorrimento genererebbe repulsione fra ioni dello stesso segno.
- Lo sfaldamento avviene lungo i piani diagonali contenenti tutti atomi con carica dello stesso segno
- La solubilità in acqua è buona perché il reticolo viene distrutto e gli ioni vengono solvatati dall'acqua.

Caratteristiche dei solidi covalenti

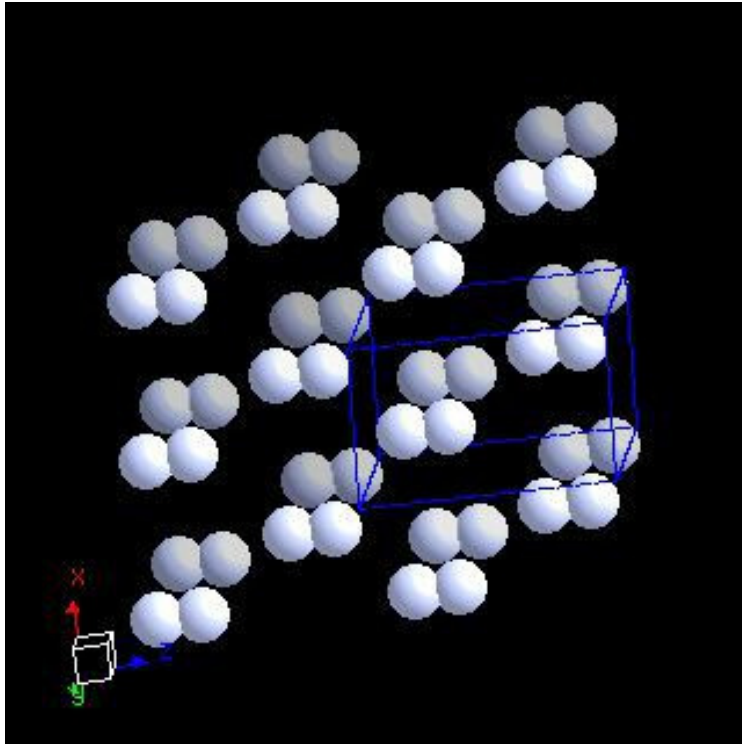
Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi covalenti sono presenti gli atomi legati con legame covalente



- Temperatura di fusione molto alta: la silice cristallina fonde a $1710\text{ }^\circ\text{C}$
- In generale hanno grande durezza
- Isolanti o semiconduttori
- Insolubili in acqua

Caratteristiche dei solidi molecolari

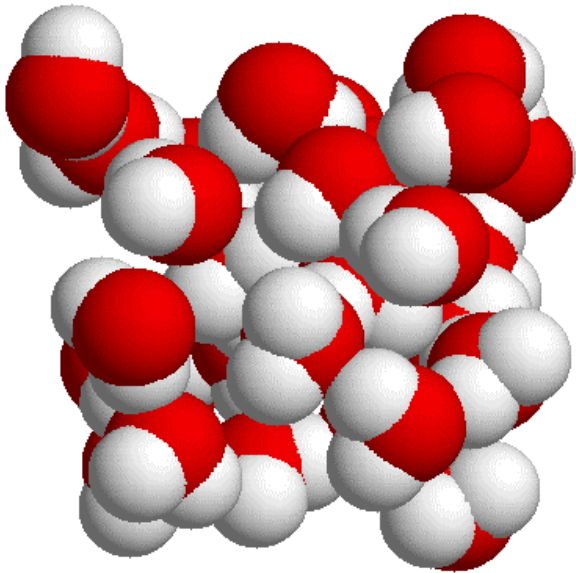
Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi molecolari sono presenti molecole legate con deboli legami intermolecolari



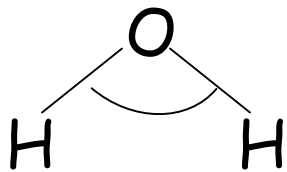
Struttura cristallina dell'azoto

- Temperatura di fusione bassa
 - Scarsa durezza
 - Alta tensione di vapore
-
- La bassa temperatura di fusione è conseguenza delle deboli forze esistenti fra le molecole; i legami sono infatti legami intermolecolari e quindi molto più deboli di quelli interatomici; per lo stesso motivo i cristalli molecolari hanno scarsa durezza ed alta tensione di vapore.
 - Il ghiaccio, in virtù dei legami a ponte di idrogeno, presenta una discreta durezza.

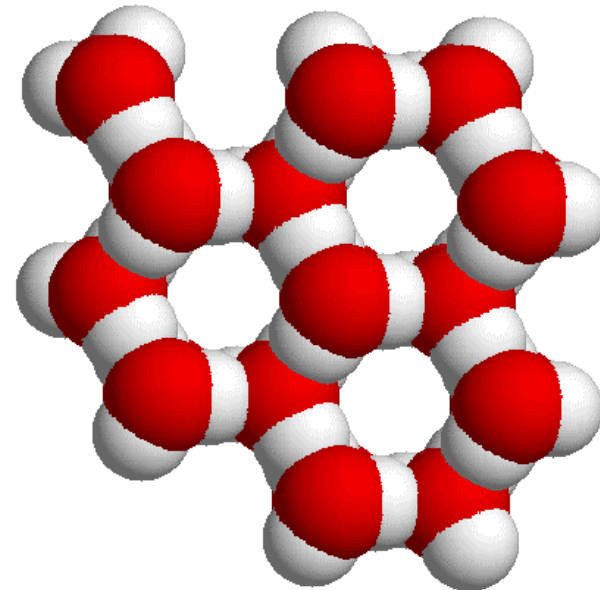
Liquido vs. solido



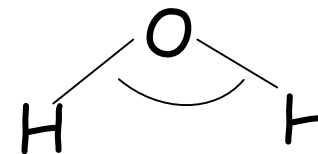
acqua



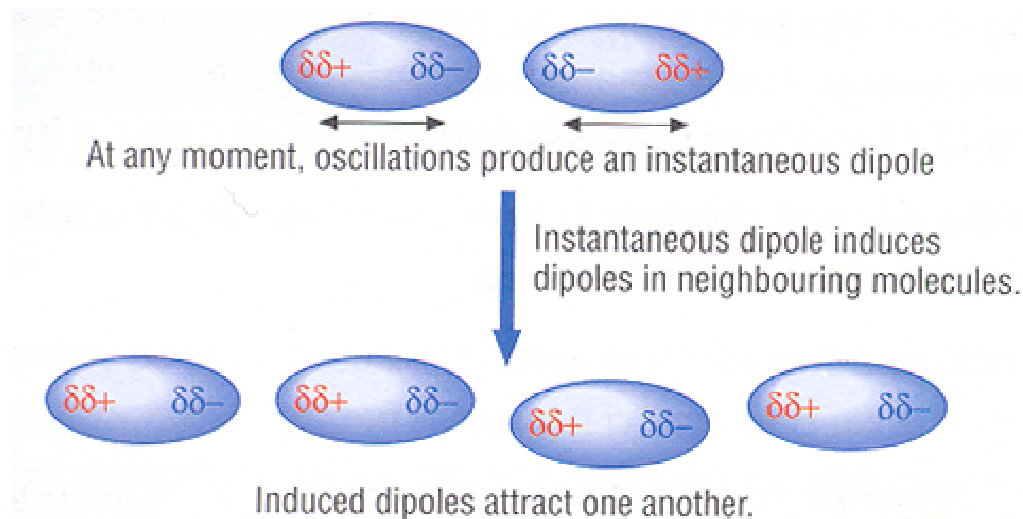
104.5°



ghiaccio



109°



Le forze di London

Le forze di London sono la causa dell'attrazione tra molecole che non presentano dipoli permanenti e sono legate a fluttuazioni casuali della distribuzione elettronica della molecola .

L'interazione tra dipoli dipende fortemente dalla distanza

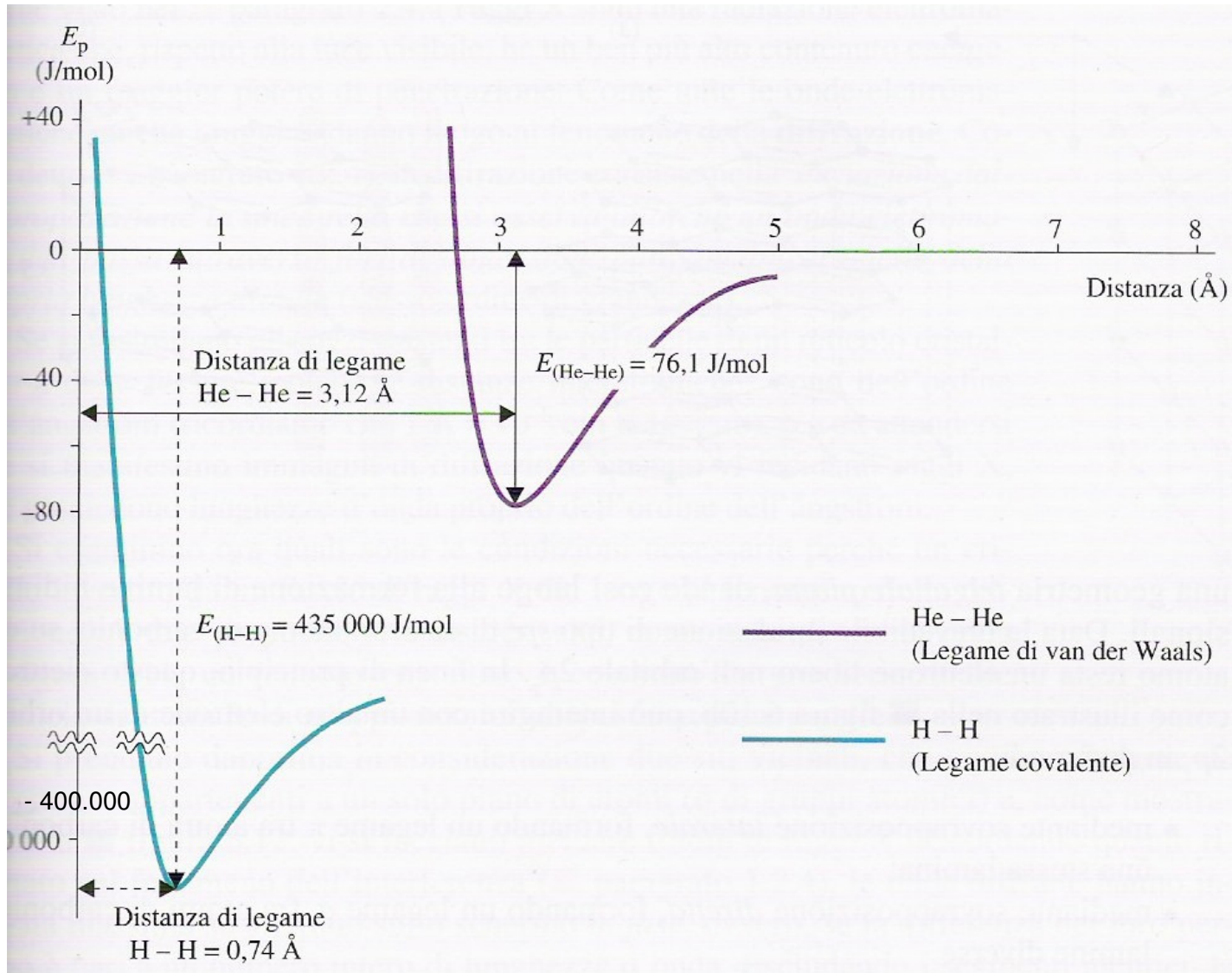
$$E_{\text{attr}} = -K/r^6$$

Dove K dipende dalla polarizzabilità della molecola, ossia dalla mobilità dei suoi elettroni.

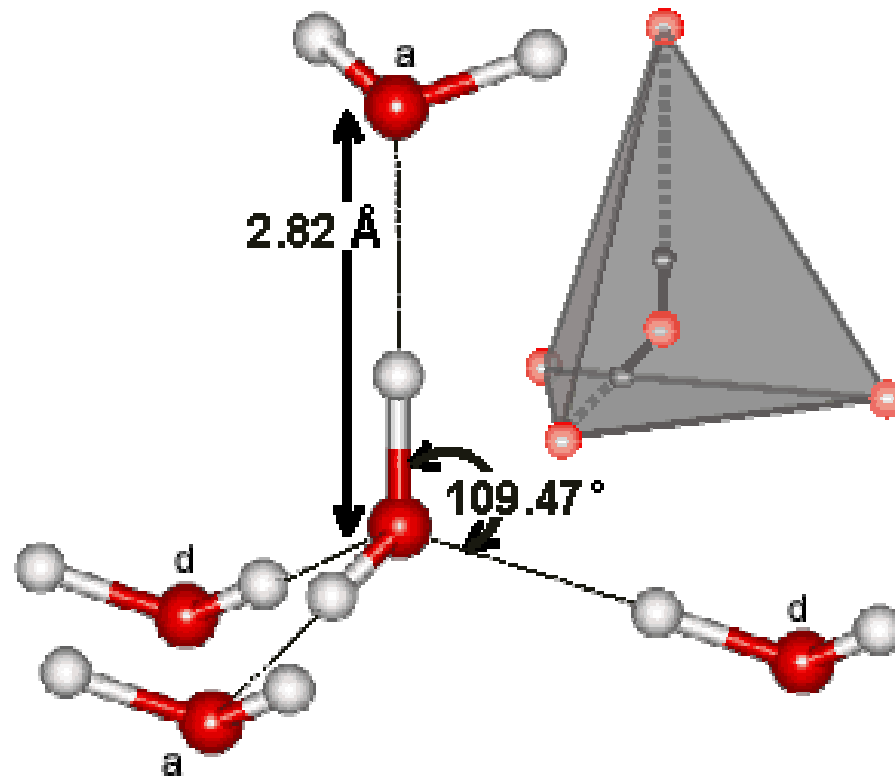
Legame di van der Waals

- Le **forze attrattive di London**, dovute a fluttuazioni nella distribuzione di carica delle nuvole elettroniche, agiscono con una energia di stabilizzazione E negativa, proporzionale a r^{-6} .
- A brevi distanze fra i nuclei questa attrazione di London (che comunque divergerebbe a $-\infty$) è bilanciata, e dominata dalla **repulsione di van der Waals** dovuta al sovrapporsi delle nubi elettroniche. In questo caso l'energia di interazione E è positiva e proporzionale a r^{-12} .
- L'equilibrio fra le forze attrattive di London e quelle repulsive di van der Waals porta al **legame di van der Waals**
- Repulsione e attrazione vanno a zero a distanza interatomica infinita.

Legame di van der Waals e legame covalente



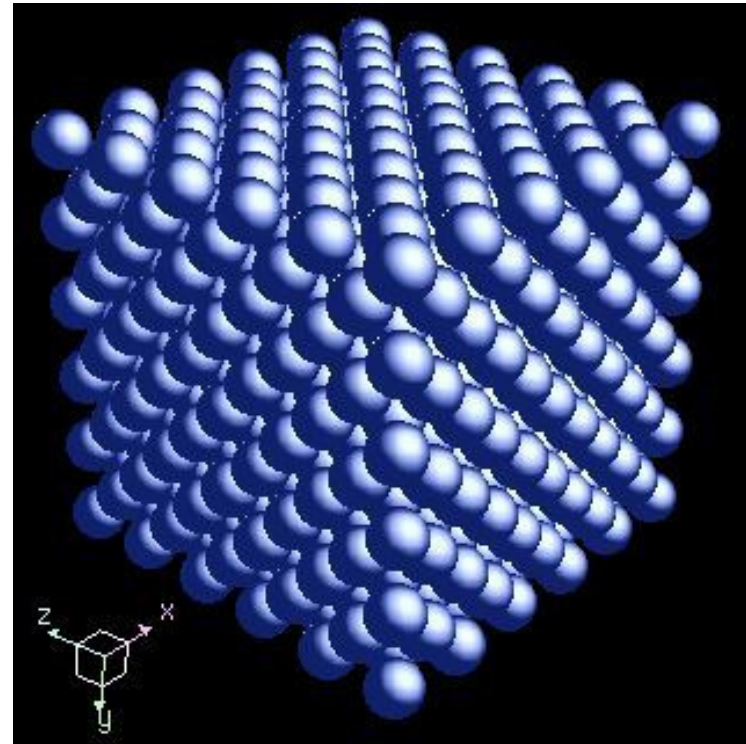
Il legame a idrogeno



Caratteristiche dei solidi metallici

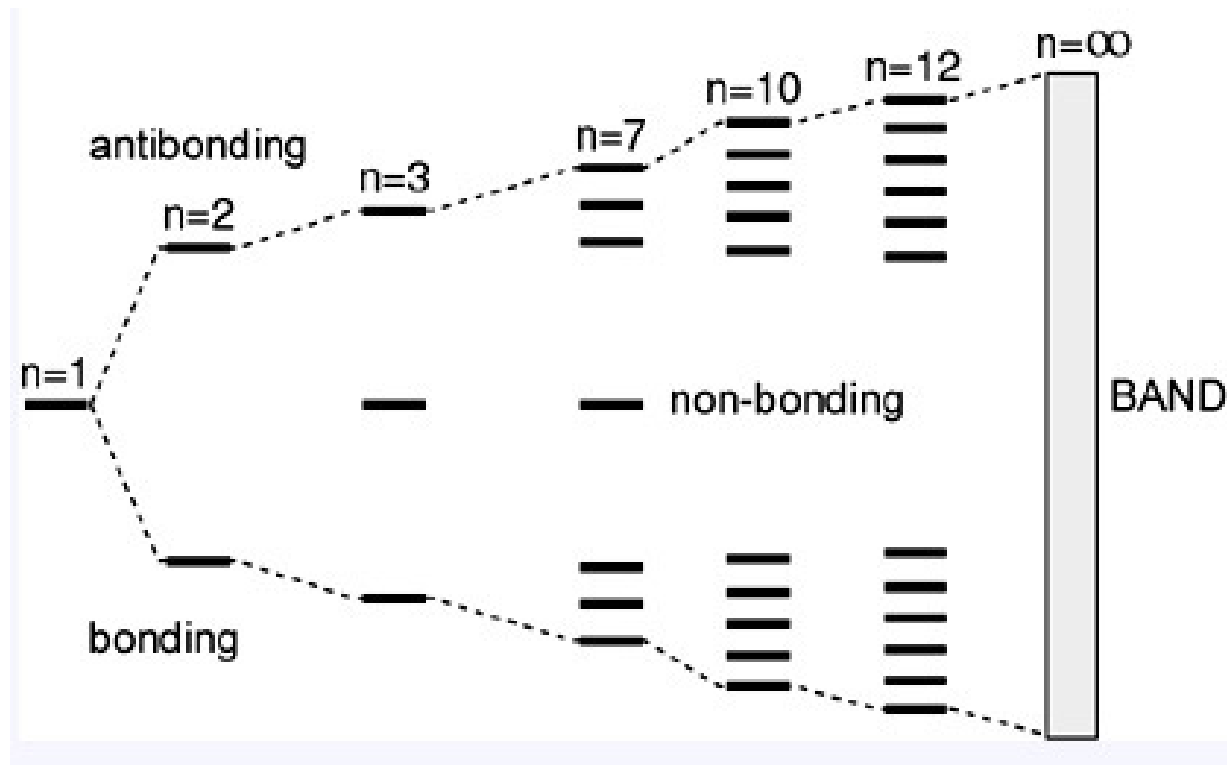
Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi metallici sono presenti ioni positivi legati da legame metallico. Nel reticolo è diffuso un 'mare di elettroni'

- Temperatura di fusione generalmente alta
 - Elevata densità
 - Buona conducibilità termica ed elettrica
 - Lucentezza al taglio
-
- La malleabilità e duttilità si deve alla struttura del reticolo cristallino dei metalli; deformando il reticolo le forze che legano i vari ioni e gli elettroni che li avvolgono rimangono invariate.
 - Le alte temperature di fusione sono una conseguenza della forza del legame metallico che rende il reticolo difficile da rompere.



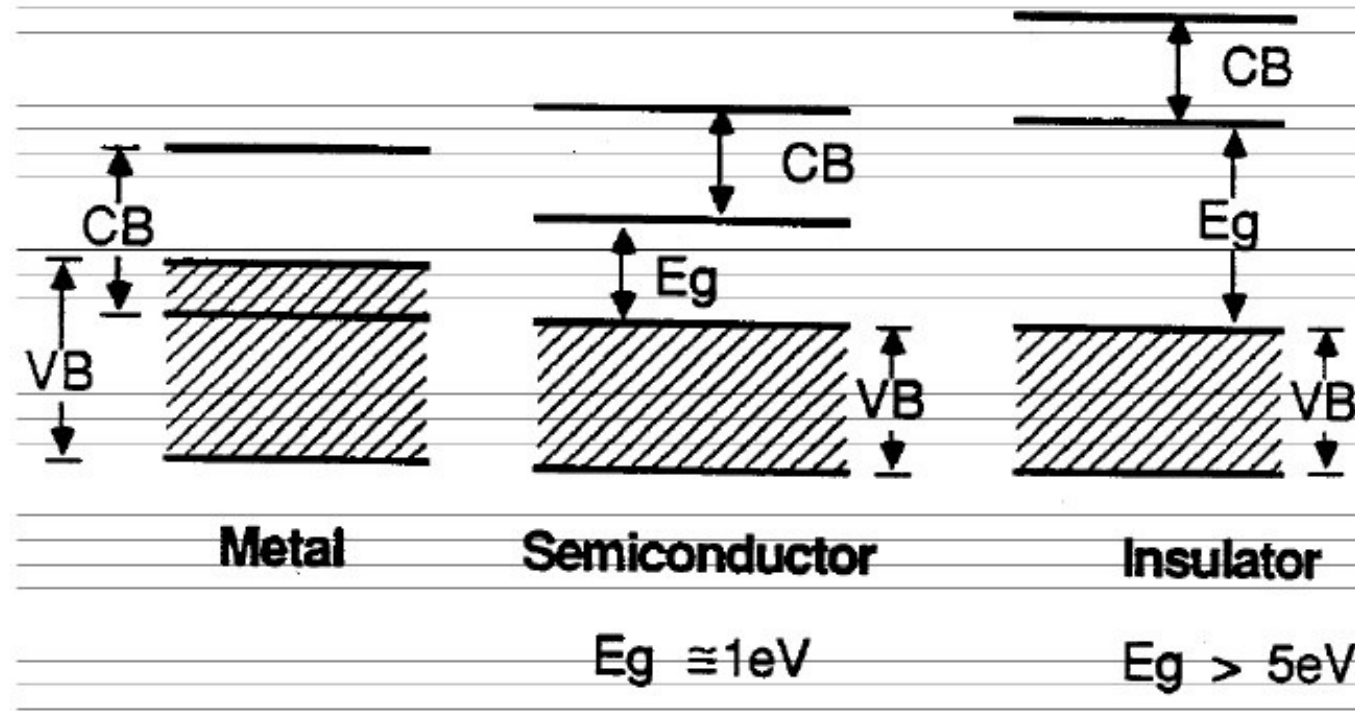
Struttura cristallina del rame

Formazione del legame metallico



Classificazione dei conduttori

VB: banda di valenza CB: banda di conduzione



Tutti gli stati in VB e CB sono permessi
Nei metalli le due bande si sovrappongono.
Nei semiconduttori e negli isolanti l'intervallo di energia E_g
corrisponde a livelli proibiti