

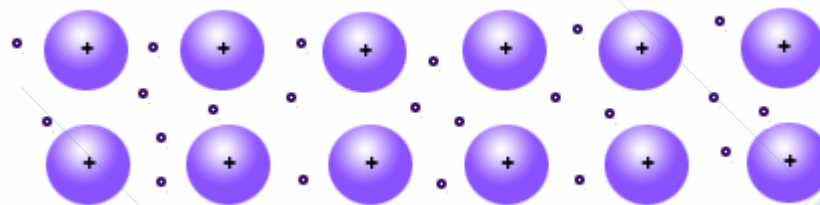
Solidi metallici-legame metallico

Questo legame è responsabile dell'attrazione tra atomi di elementi metallici e della conseguente costituzione di aggregati cristallini.

I metalli hanno tendenza a cedere i loro pochi elettroni di valenza e a trasformarsi in cationi (possiedono bassi valori di elettronegatività e di energia di prima ionizzazione). Questo è dunque ciò che fanno tutti gli atomi, per esempio di argento, quando costituiscono un pezzetto di argento puro.

I cationi formati occupano posizioni fisse e ordinate nei cristalli metallici mentre gli elettroni ceduti vengono messi in comune e costituiscono una nuvola elettronica molto mobile responsabile delle proprietà macroscopiche di questi elementi. Questa nuvola elettronica si muove facilmente tra i cationi e funge da "collante" poiché esiste un'attrazione reciproca tra cationi e nuvola elettronica in quanto portatori di carica elettrica di segno opposto.

Il legame metallico è l'attrazione che si instaura tra i cationi formati dagli atomi metallici e la nuvola elettronica in cui questi sono immersi.



Solo la presenza di elettroni liberi di muoversi riesce a spiegare l'elevata conducibilità elettrica dei solidi metallici.

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 $\frac{2}{3}$ 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.

Transizioni di fase / Passaggi di stato

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 passaggio 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:

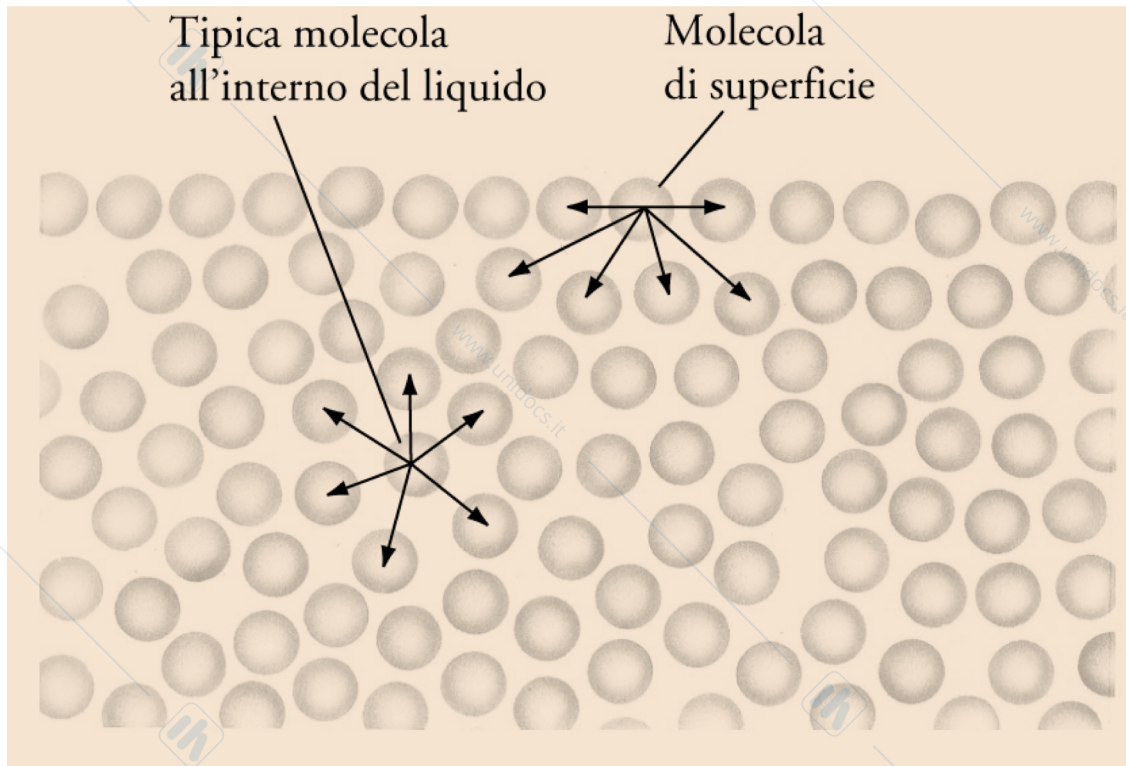
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ fusione
- $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ evaporazione
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ sublimazione

.....

Evaporazione/Sublimazione

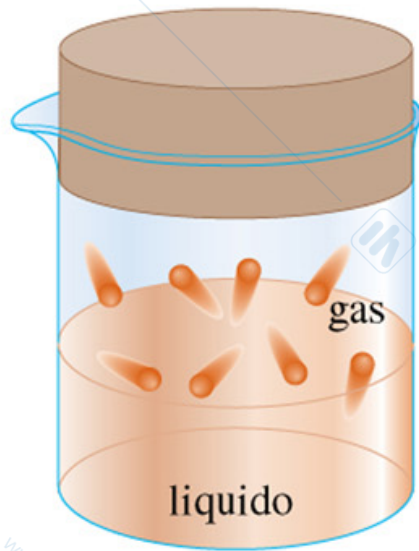
I liquidi ed alcuni solidi (quelli molecolari) hanno tendenza ed passare allo stato gassoso.

Le molecola 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.

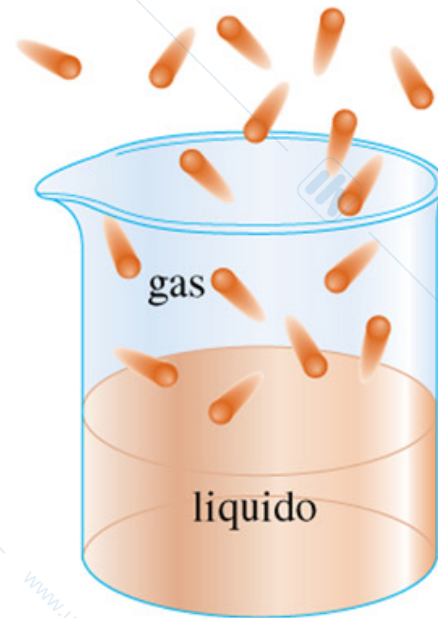


Evaporazione

Se il liquido è lasciato in un recipiente aperto col tempo evaporerà completamente.



(a)

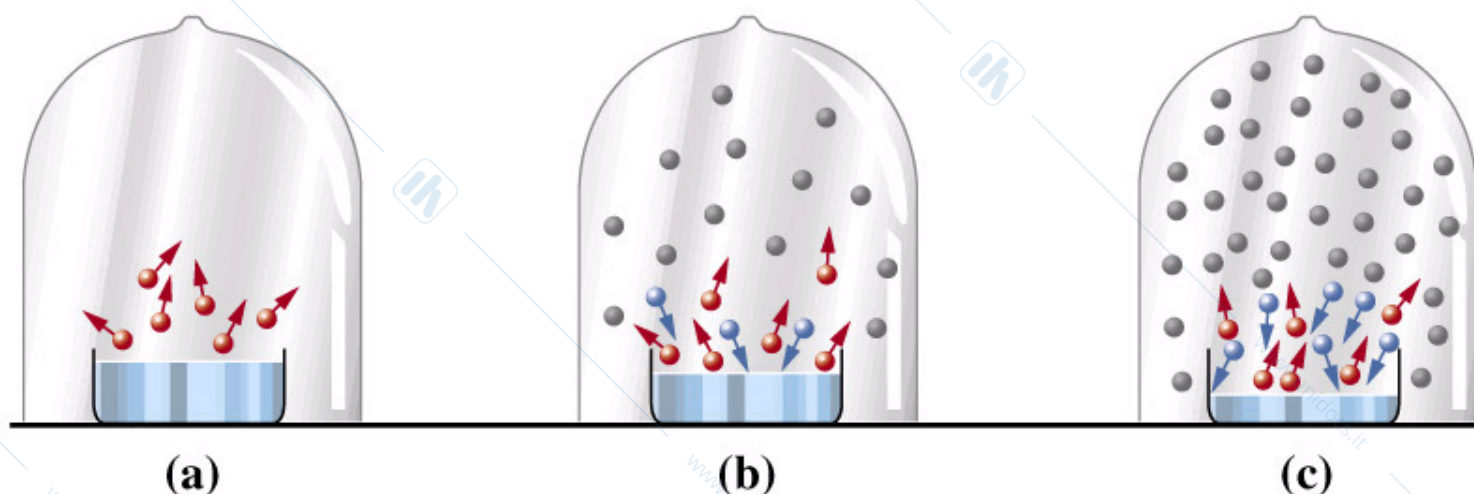


(b)

Cosa succede se il recipiente è chiuso?

a. Particelle del liquido che hanno una certa velocità passano allo stato vapore.

b. Man mano che le particelle allo stato vapore aumentano si instaura anche nella fase di vapore una distribuzione dell'energia cinetica, per cui le particelle a più bassa E tendono a condensare.



c. stato di equilibrio dinamico

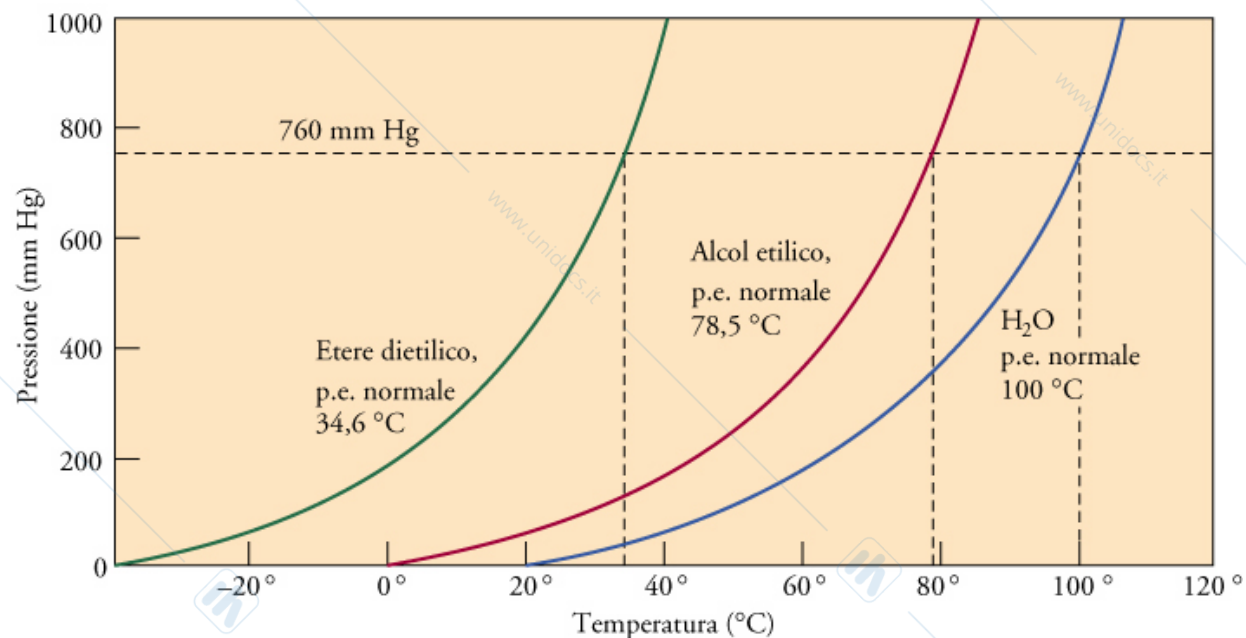
liquido \rightleftharpoons vapore

la velocità di
condensazione
=
alla velocità di
evaporazione

La pressione esercitata dalle particelle allo stato vapore in condizioni di equilibrio con il suo liquido **tensione di vapore** (P_{vap}).

La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura.

Al crescere della temperatura (si perturba l'equilibrio) aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido. Di conseguenza la tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.



Tensione di vapore

La tensione di vapore di un liquido dipende dalle forze intermolecolari: la facilità con cui una molecola abbandona il liquido è determinata dalla forza con cui è attratta dalle altre molecole.

In generale un liquido in cui le forze intermolecolari sono elevate ha una bassa tensione di vapore e, di conseguenza, un'elevata temperatura di ebollizione.

Poiché le forze di van der Waals (in particolare quelle di London) aumentano con il peso molecolare, la tensione di vapore in cui agiscono solo queste forze diminuisce ed aumenta la temperatura di ebollizione.

Un'importante eccezione a questo andamento è rappresentata dalla molecole che formano legami a idrogeno (HF, H₂O, NH₃)

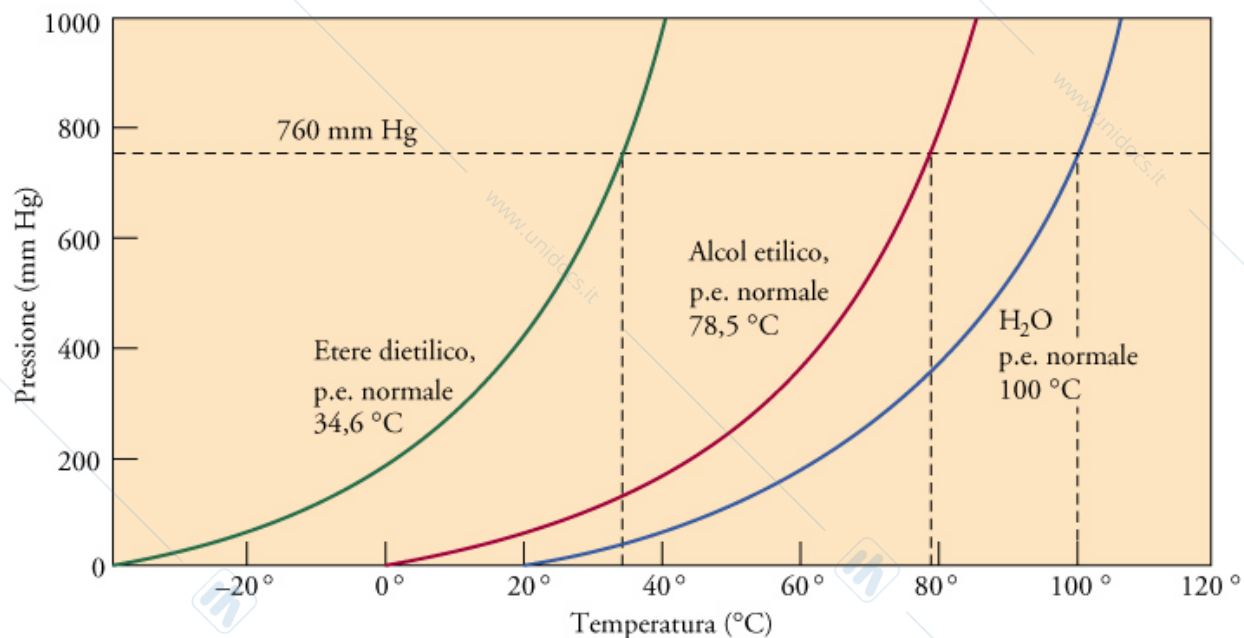
Un liquido (o un solido) è detto **volatile** (bassa T_{eb}) se ha una elevata tensione di vapore a temperatura ambiente.

Si chiama punto di ebollizione la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (pressione atmosferica).

Il punto di ebollizione dipende dalla pressione esterna.

Ad esempio l'acqua bolle a 100°C ad 1 atm ma a 95°C a 0,83 atm.

Il **punto di ebollizione normale** di un liquido è il punto di ebollizione alla pressione esterna di 1 atmosfera.



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  liquido

Il diagramma mostra un rettangolo con un bordo superiore rosso e un bordo inferiore blu. All'interno, due frecce orizzontali si fronteggiano: una rivolta a destra (sopra) e una rivolta a sinistra (sotto).

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.

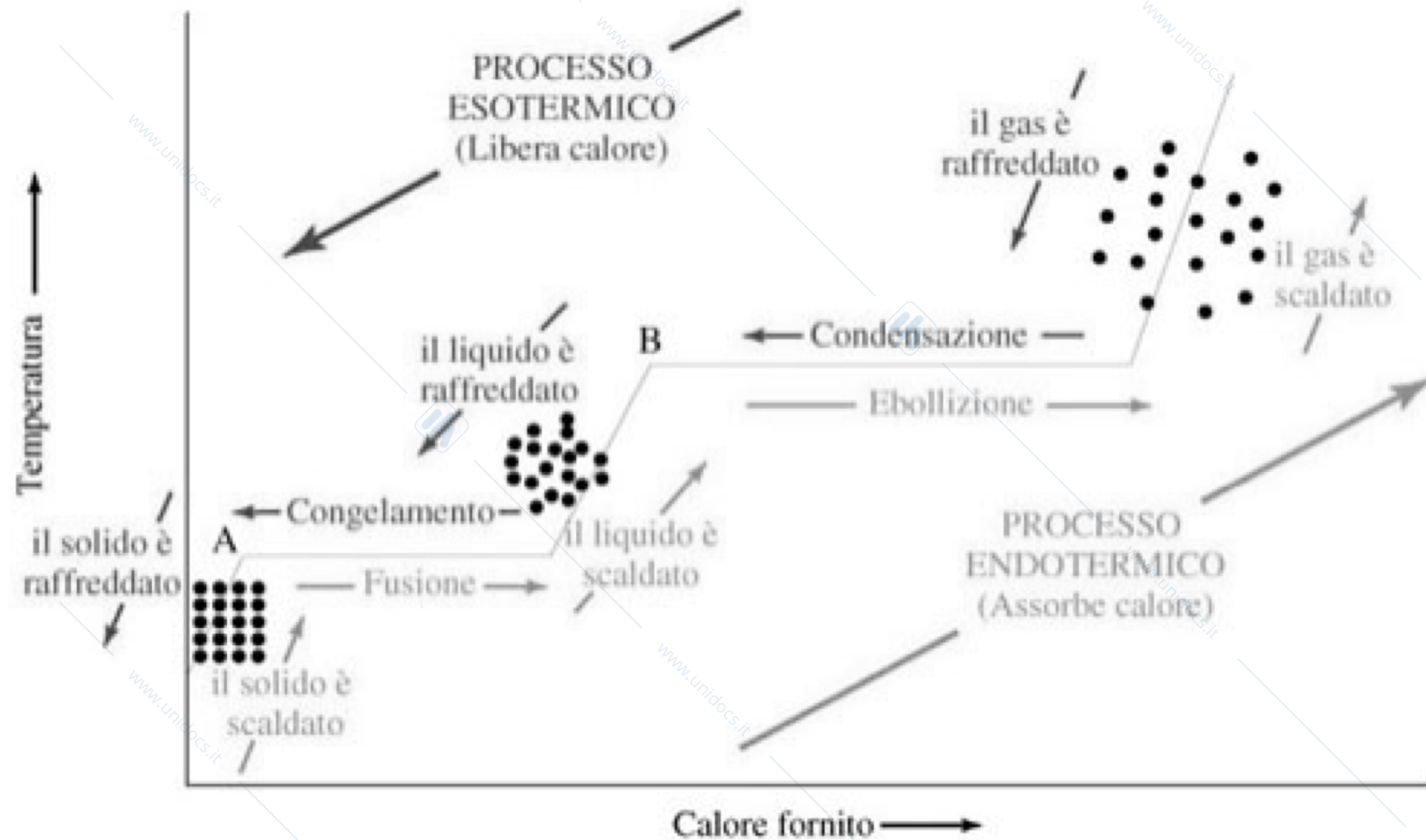
In particolare è richiesto calore per:

- Fusione di un solido
- Evaporazione di un liquido
- Sublimazione un solido

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.

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

Esempio:

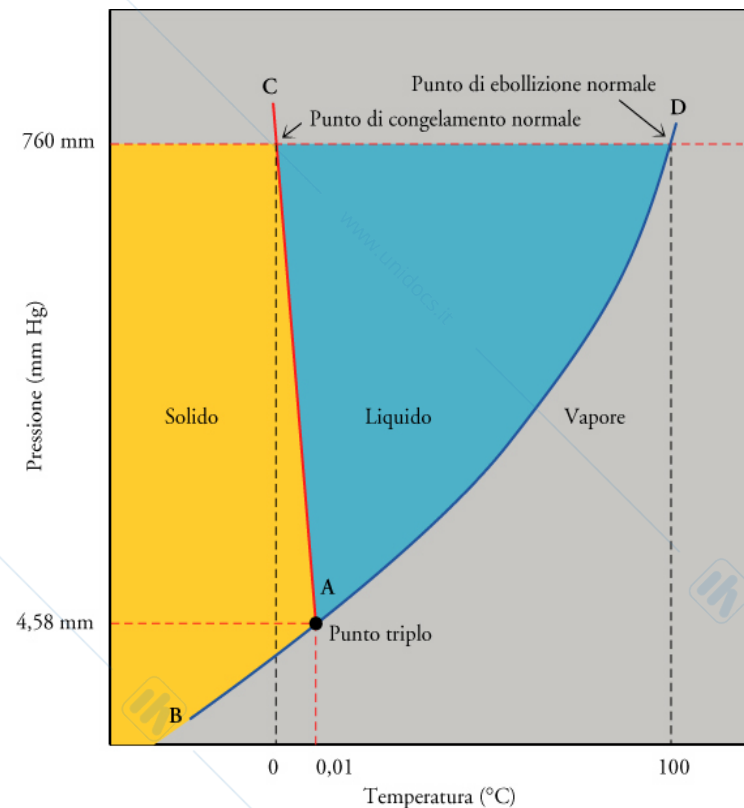


Per i tre processi endotermici il calore è necessario per vincere le forze di attrazione fra le molecole.

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 è un grafico pressione-temperatura e per la maggior parte delle sostanze è costituito da 3 curve.



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 ↔ gas

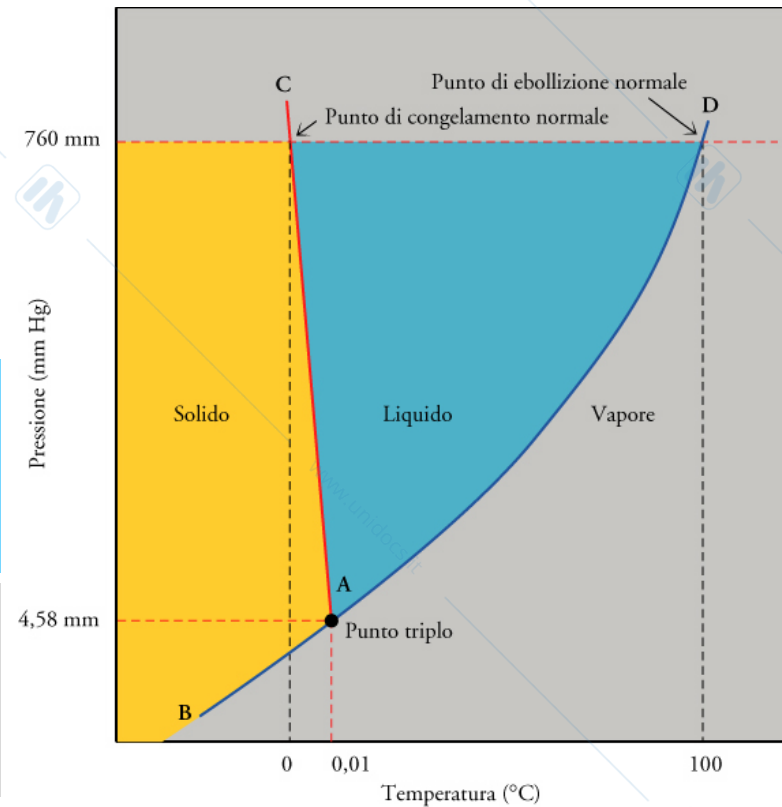
AC solido ↔ liquido

AB solido ↔ gas

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

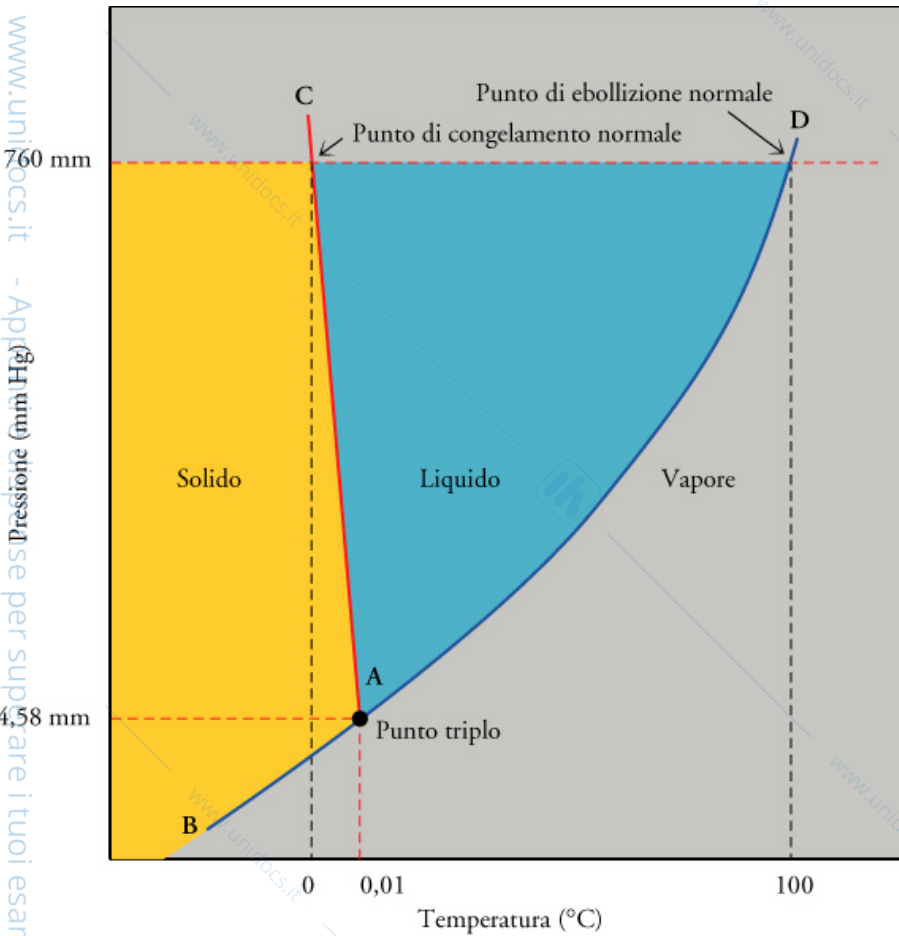
La curva AB è la curva della tensione di vapore della sostanza solida in funzione della temperatura (sublimaz.)

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.



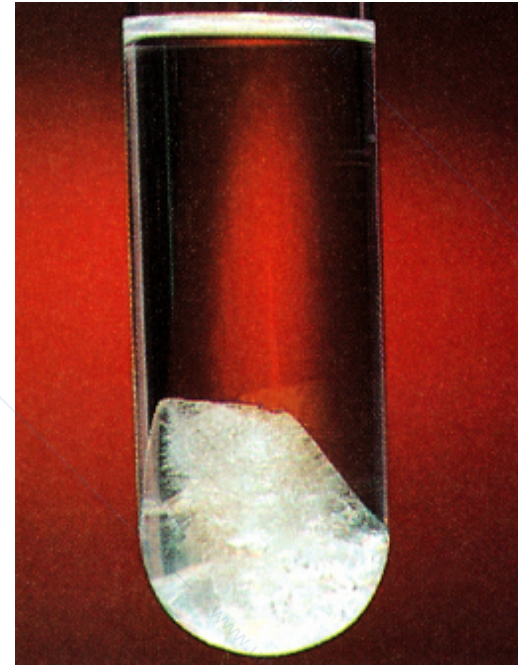
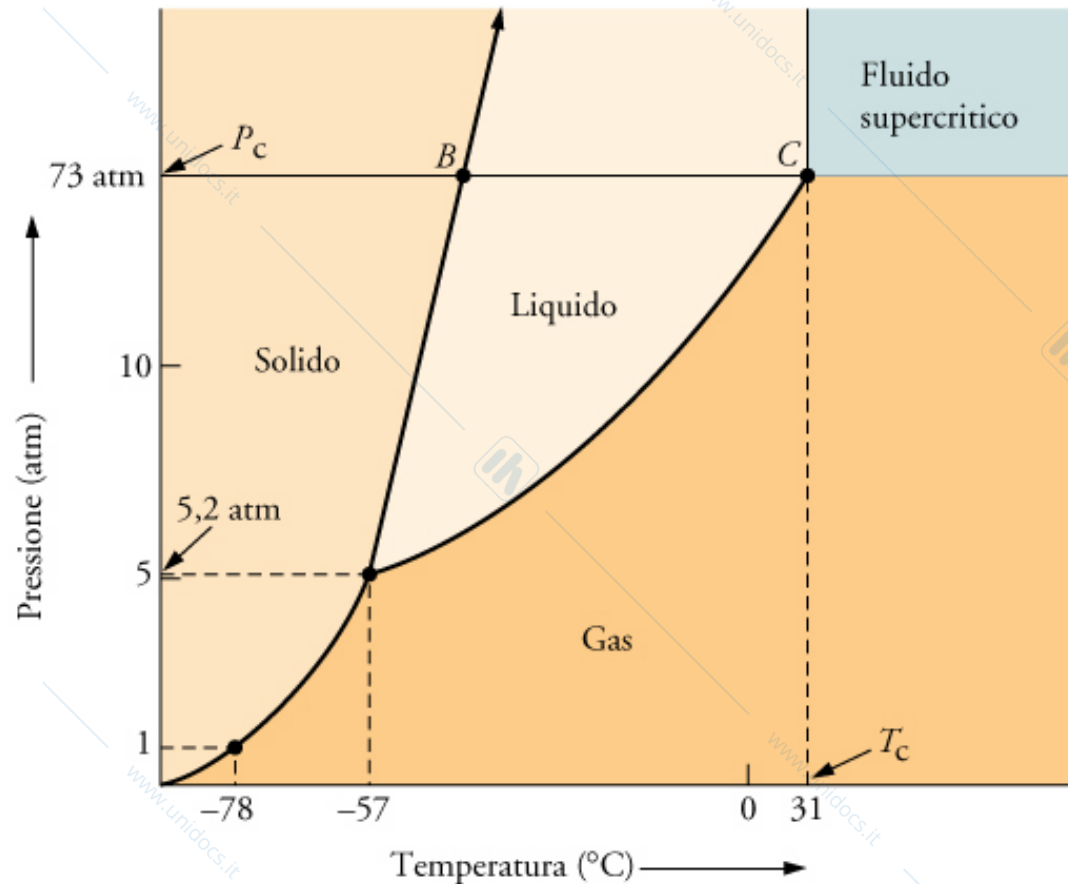
curva AC → pendenza negativa

(l'effetto della pressione sul punto di fusione della sostanza)

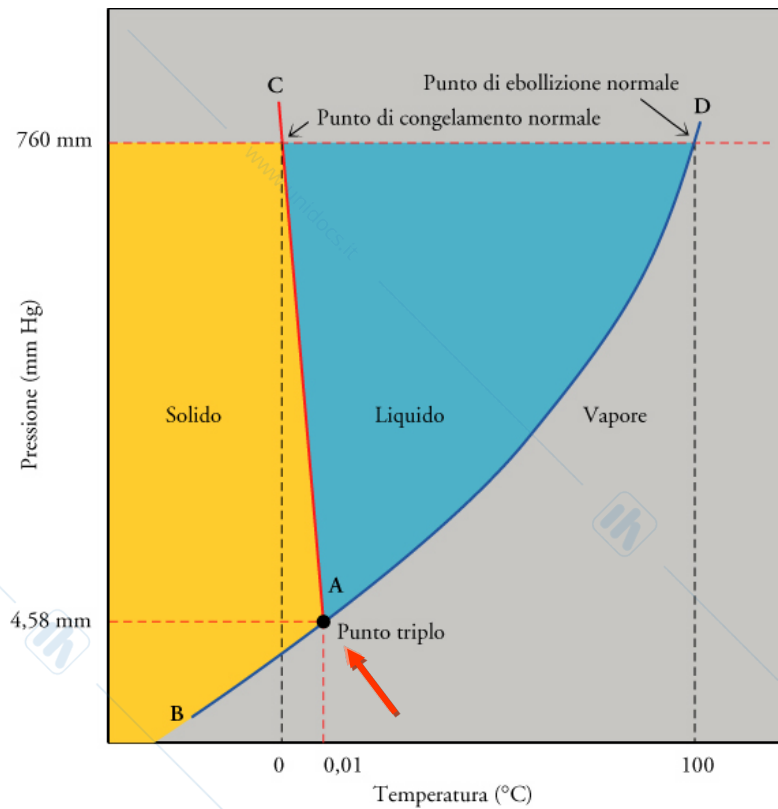


Se il liquido è più denso del solido il punto di fusione diminuisce al crescere della pressione (il solido fonde più facilmente a pressioni maggiori)

curva AC → pendenza positiva (l'effetto della pressione sul punto di fusione della sostanza)



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).



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 $0,01^{\circ}\text{C}$ e $4,6\text{ mmHg}$

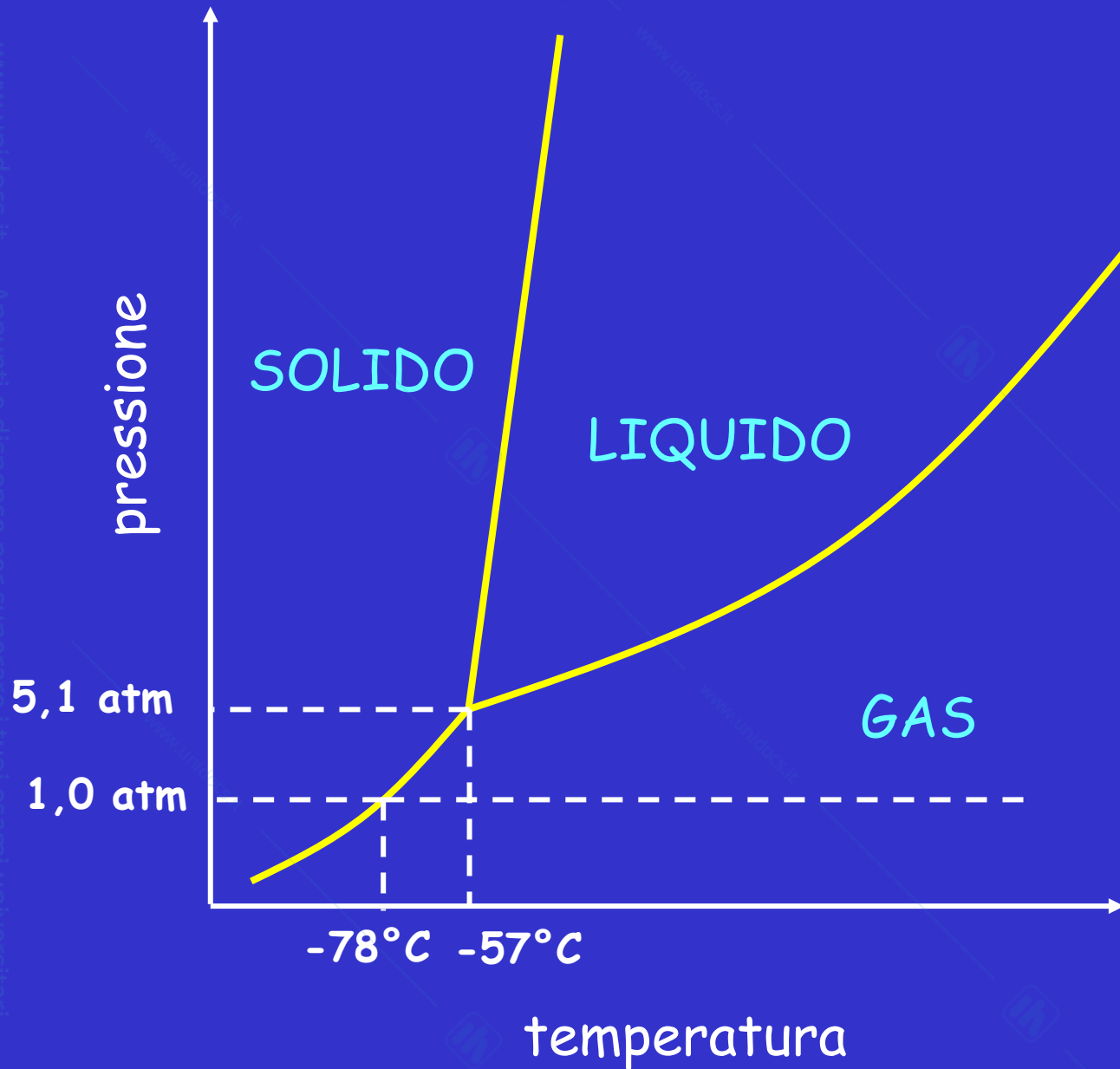
Per la CO_2 esso è a $-56,7^{\circ}\text{C}$ e $5,1\text{ atm}$

Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza.

Nel diagramma di fase il riscaldamento della sostanza ad una certa pressione può essere seguito con uno spostamento verso destra lungo una linea orizzontale, mentre l'aumento di pressione ad una certa temperatura può essere seguito con uno spostamento lungo una linea verticale.

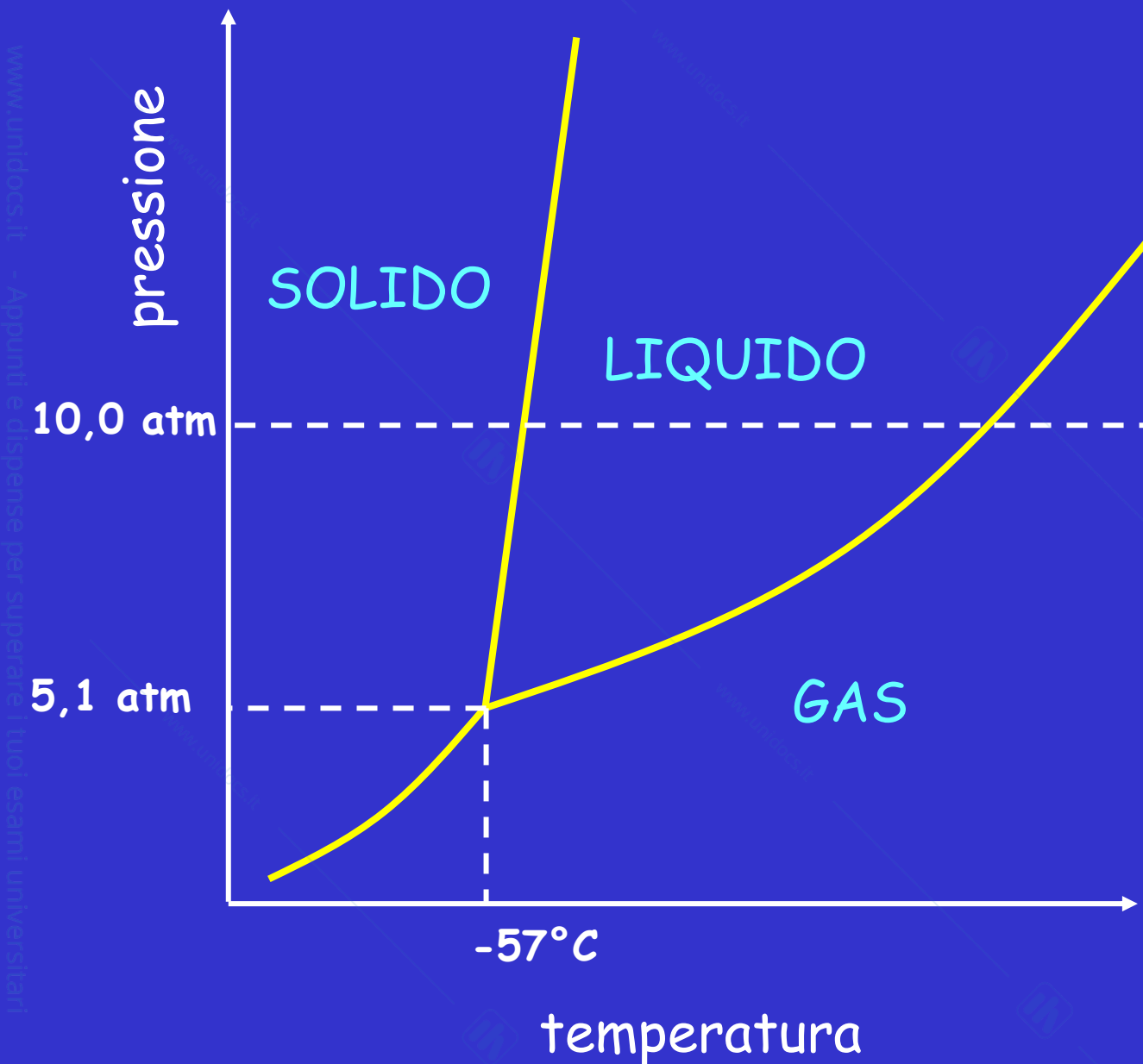
Ciò permette di determinare le transizioni di fase possibili a quella pressione o a quella temperatura data e a quale temperatura o pressione avvengano approssimativamente

Diagramma di stato di CO_2



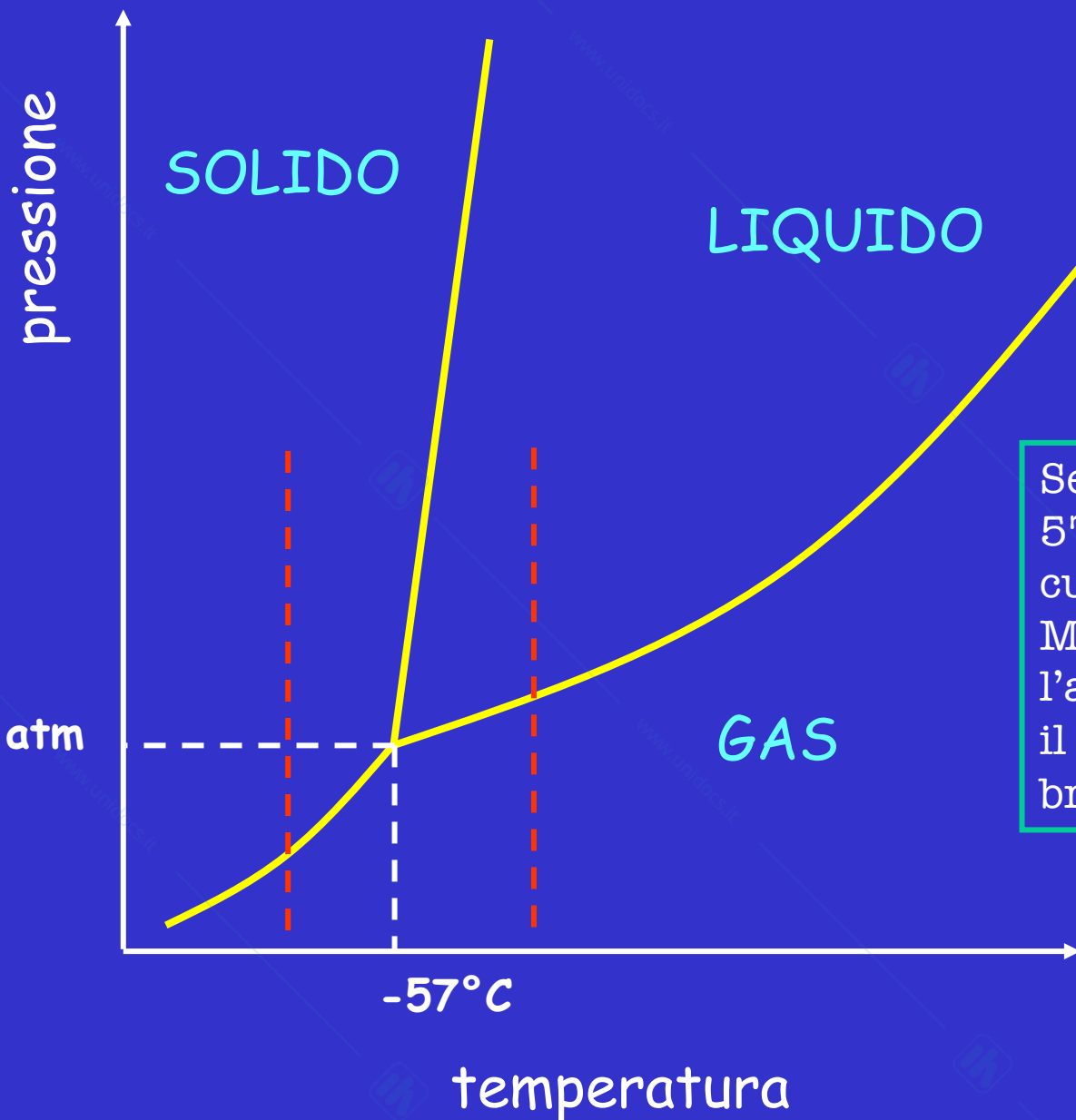
Per valori di $P = 1,0 \text{ atm}$ (minore della P del punto triplo $5,1 \text{ atm}$) si incontra solo la curva di sublimazione e quindi a pressione atmosferica il solido sublima senza prima fondere (ghiaccio secco).

Diagramma di stato di CO_2

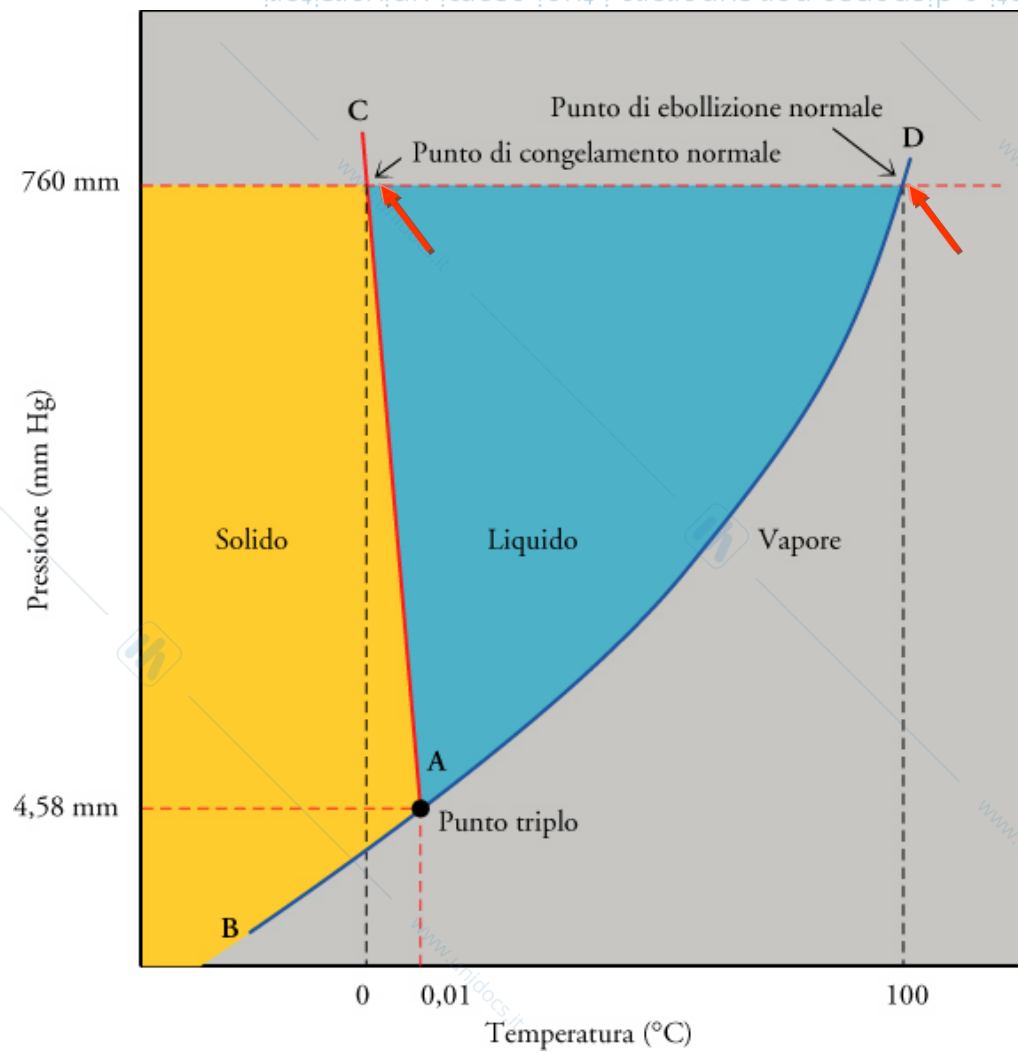


A $P > 5,1 \text{ atm}$, es. a $10,0 \text{ atm}$, si incontra prima la curva di fusione e poi quella di evaporazione. Quindi il solido prima fonde e poi evapora.

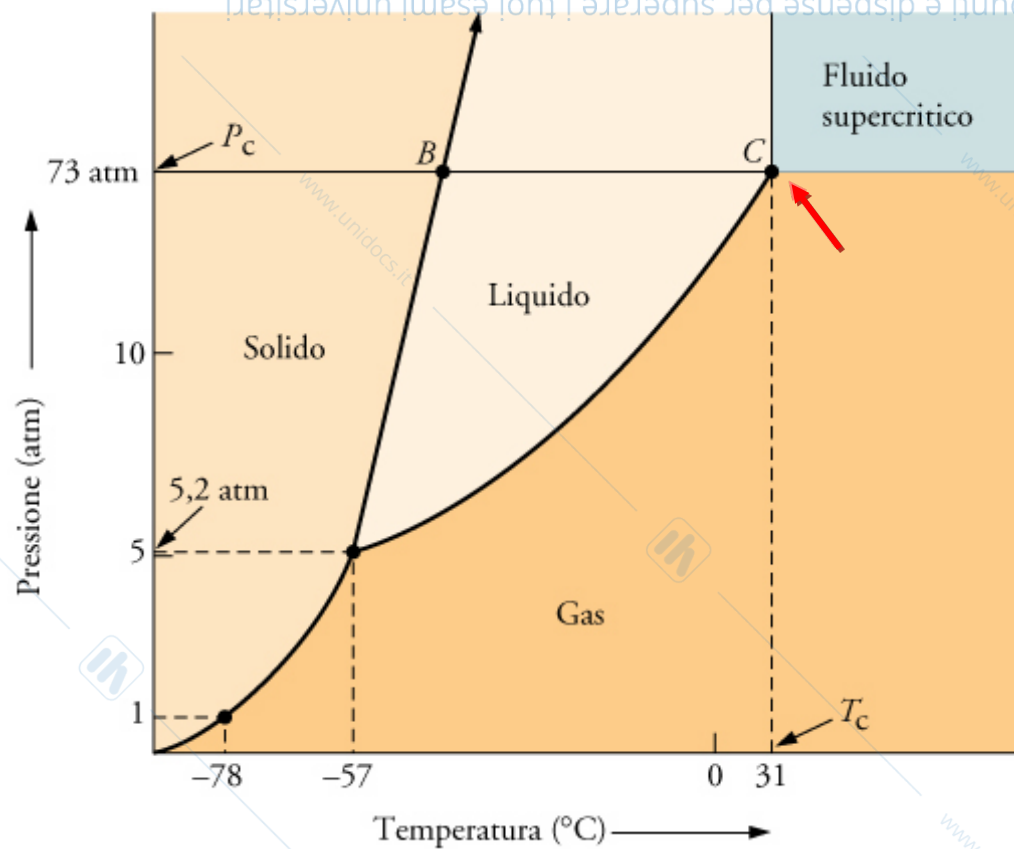
Diagramma di stato di CO_2



Se aumento la P a $T > -57^\circ C$, si incontra solo la curva di liquefazione. Mentre se $T < -57^\circ C$ l'aumento di P comporta il passaggio gas-solido 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 .

A temperature e pressioni superiori al punto critico il liquido e il gas diventano indistinguibili e la sostanza è considerata un fluido supercritico .