

Stati di Aggregazione della Materia

Per caratterizzare un sistema macroscopico occorre fornire i valori di 4 variabili
(**variabili di stato**)



Pressione: è la forza che agisce sull'unità di superficie

SI \rightarrow *pascal* (*pa*) = 1 *newton*/ m^2

Altre unità di misura, ancora utilizzate sono:

1 *atm* = 760 *mmHg* (a 0 °C) = 101,325 *pa*
760 *torr*

Volume : nel SI la sua unità di misura è il m^3 .

In chimica sono regolarmente usati il *litro*

(1 *l* = $10^{-3} m^3$)

ed il *millilitro*

(1 *ml* = 1 *cc* = $10^{-3} l$ = $10^{-6} m^3$)

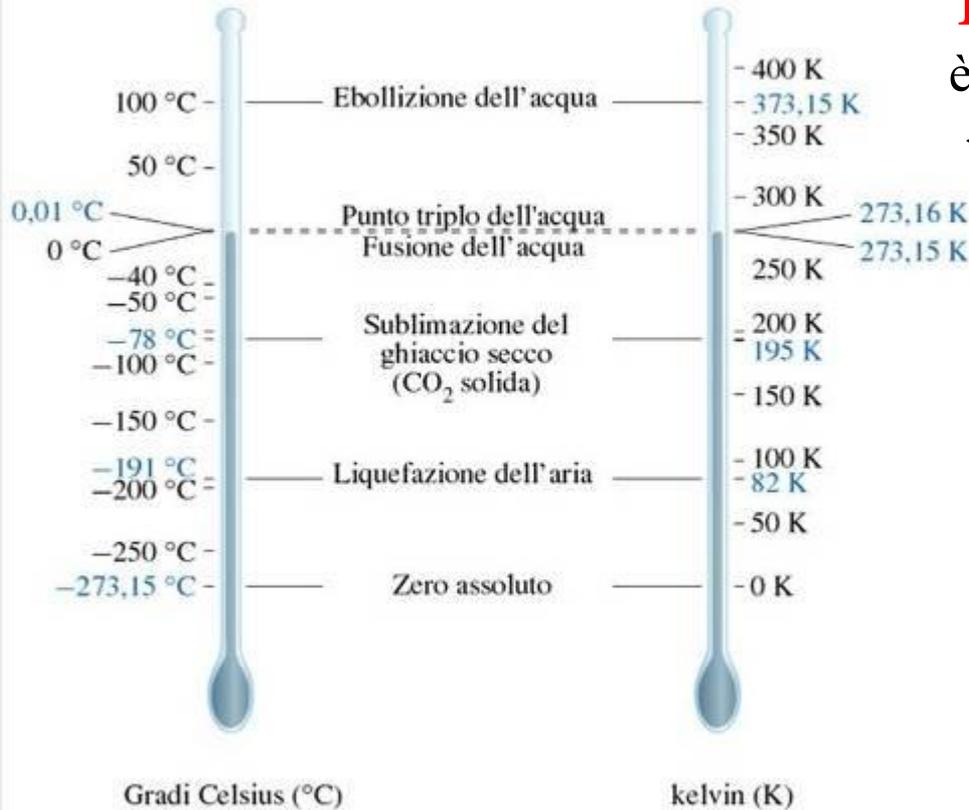
Temperatura:

è una misura dell'energia cinetica media, $\langle E_c \rangle$, delle particelle costituenti un sistema

$$T \propto \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$$

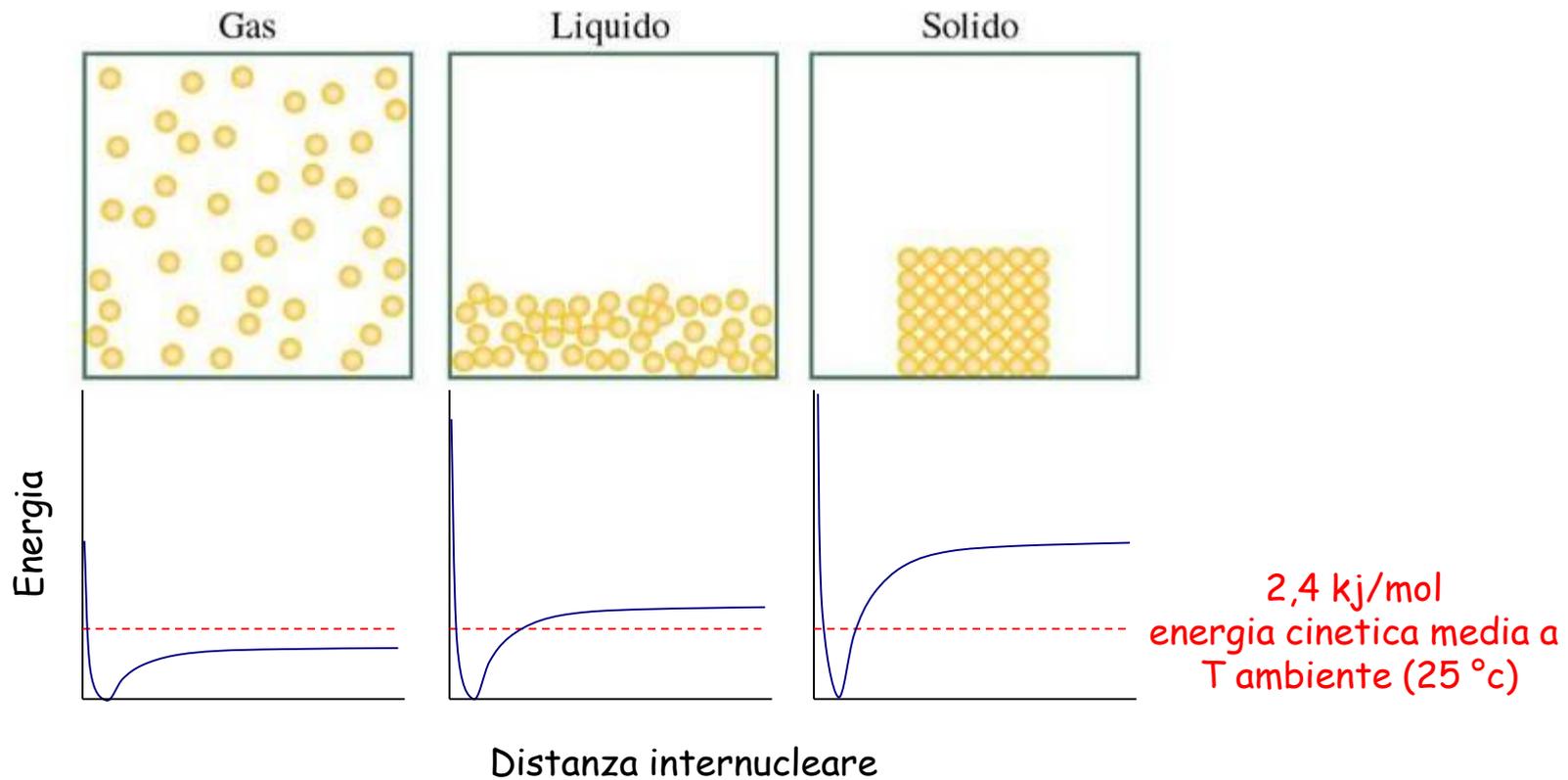
Nel SI \rightarrow Kelvin (K - scala assoluta)

Deriva dalla scale centigrada o Celsius ($^{\circ}C$) che divide in 100 parti l'intervallo di Temperatura compreso tra fusione del ghiaccio ed ebollizione dell'acqua ad 1 *atm*



$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273,16$$

Numero di moli: (n) numero di particelle costituenti il sistema



- Un **gas** si distribuisce uniformemente in tutto il volume che ha a disposizione
- Un **liquido** ha volume proprio, ma assume la forma del recipiente in cui è contenuto
- Un **solido** ha volume e forma propria, e le particelle che lo costituiscono occupano posizioni ben definite nello spazio

Solidi

Cristallini

Amorfi

Quarzo
Cloruro di sodio
Saccarosio

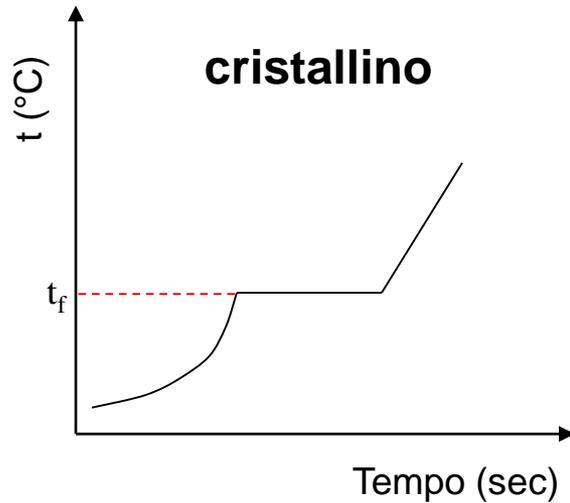
Vetri

In genere con il termine *solido* ci si riferisce allo stato cristallino

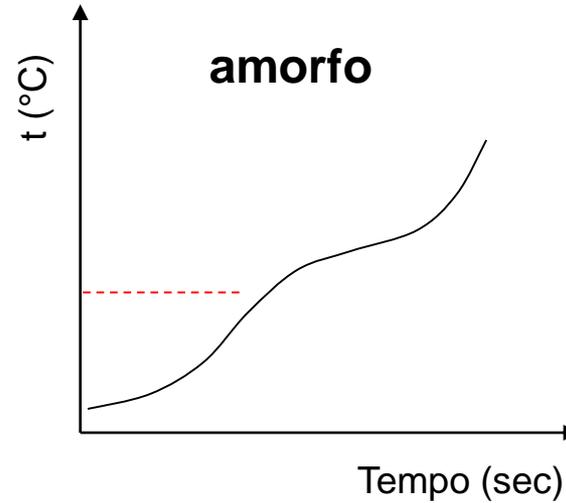
Le proprietà fisiche (es. *conducibilità elettrica e termica, durezza, indice di rifrazione, etc*) per un solido:

cristallino → **anisotrope**
amorfo → **isotrope**





Punto di fusione netto
alla temperatura t_f



Rammolliscono senza presentare
una netta transizione di fase

I cristalli:

sono caratterizzati da una *distribuzione ordinata e periodica* della materia che li costituisce (atomi, ioni o molecole)

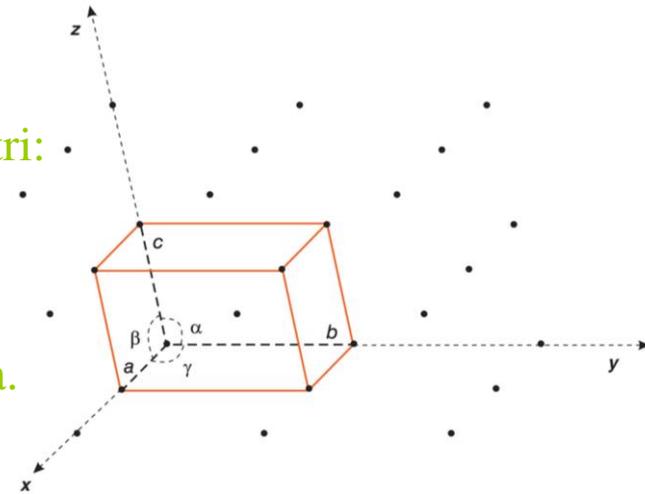
I punti nello spazio che vengono occupati dalla materia definiscono il reticolo cristallino e vengono chiamati *nodi*.

L'unità fondamentale per descrivere una struttura cristallina tridimensionale è la *cella elementare* o *cella unitaria*

Questa è costituita da un parallelepipedo definito da 6 parametri:

- 3 assi di ripetizione o traslazione (a, b, c);
- 3 angoli formati dagli assi tra di loro (α, β, γ)

a, b, c, α, β e γ vengono chiamati parametri o costanti di cella.



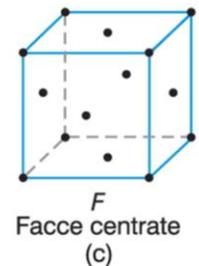
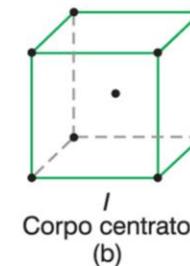
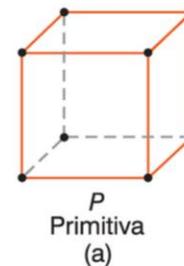
Per un determinato cristallo la scelta della *cella elementare* non è univoca.

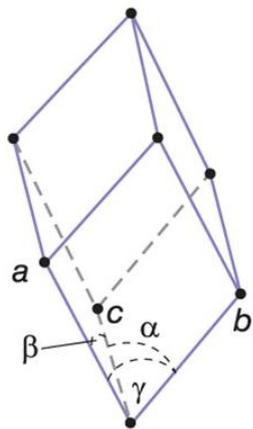
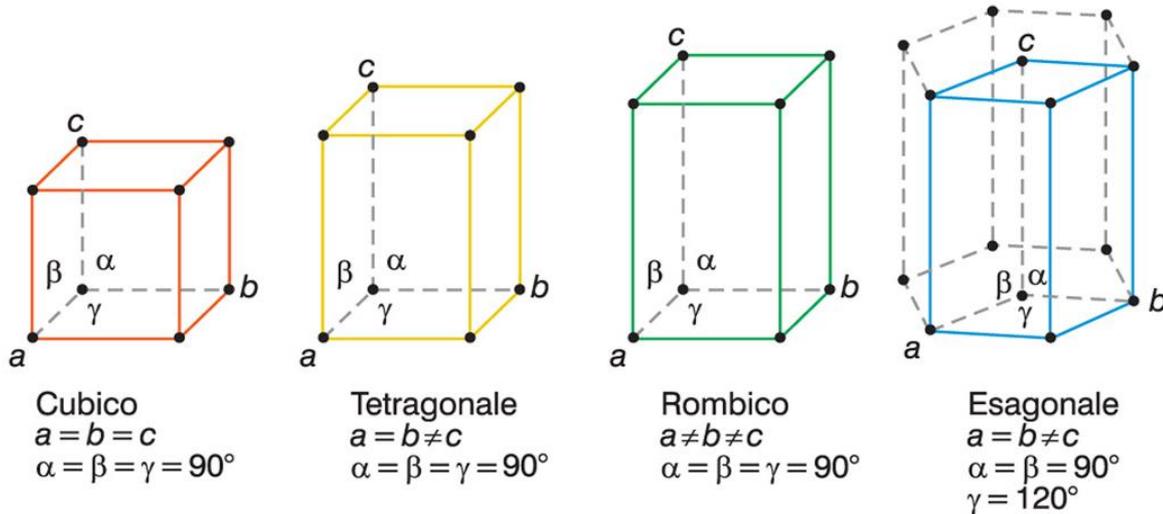
Per convenzione viene scelta la cella che ha il volume minimo ed i parametri angolari (α, β, γ) con valori più vicino possibile a 90° .

Una *cella elementare* che abbia i nodi solo agli otto vertici è detta *primitiva*, **P**.

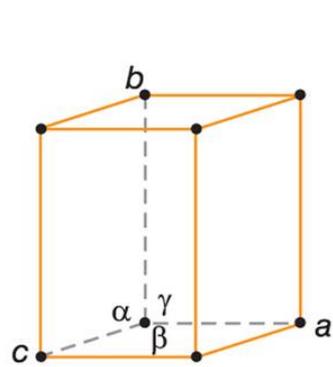
Se oltre ai nodi ai vertici ha:

- Un nodo al centro → *corpo centrato*, **I**
- Nodi ai centri delle sei facce → *facce centrate*, **F**

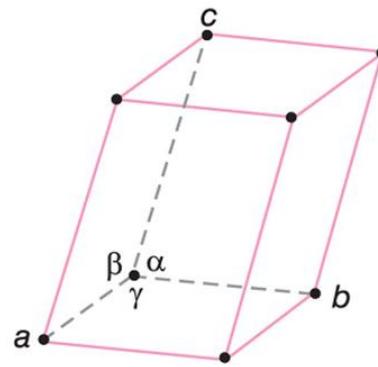




Romboedrico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



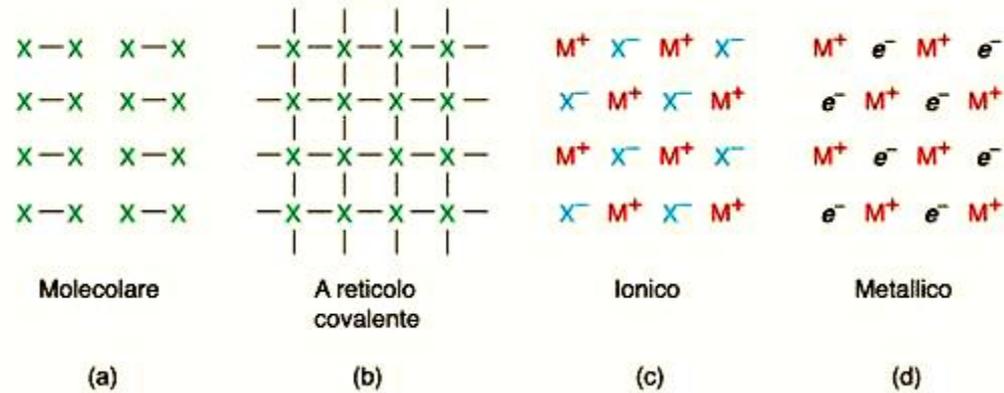
Monoclinico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$



Triclinico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Figura 7.6 I sette sistemi cristallini e relazioni tra i parametri nelle celle elementari. La cella elementare esagonale primitiva rappresenta un terzo di un prisma a base esagonale che più chiaramente evidenzia la presenza di un asse di ordine 6.

Tipi di solidi cristallini



Cristalli metallici

Cubica compatta: Cu, Ag, Ni, Pb, Pt, Fe γ

Esagonale compatta: Mg, Ti, Zn, Cd, Co

Cubica corpo centrato (bcc): Li, Na, K, Cs, Fe α , V

Cristalli ionici

Cubico semplice: CsCl, CsBr, CsI

Cubica facce centrate: NaCl, KCl, AgCl

Compatta(cubica o esagonale) CuCl, CdS

$$0.730 \leq r_c/r_a \leq 1.0$$

$$0.414 \leq r_c/r_a \leq 0.730$$

$$0.225 \leq r_c/r_a \leq 0.414$$

Cristalli covalenti

Es. Nel **diamante** il C è ibridizzato sp^3 con legami direzionali *tetraedrici* e cella elementare cubica. (Si, Ge, Sn)

Cristalli molecolari

Tipo di solido	Punto di fusione	Proprietà elettrica	Durezza, fragilità
Metallico	Variabile	Conduttore	Durezza variabile Malleabile
Ionico	Da alto a molto alto	Solido non conduttore (conduttore se liquido)	Duro e fragile
Covalente	Molto alto	Solitamente non conduttore	Molto duro
Molecolare	Basso	Non conduttore	Tenero e fragile

Allotropia:

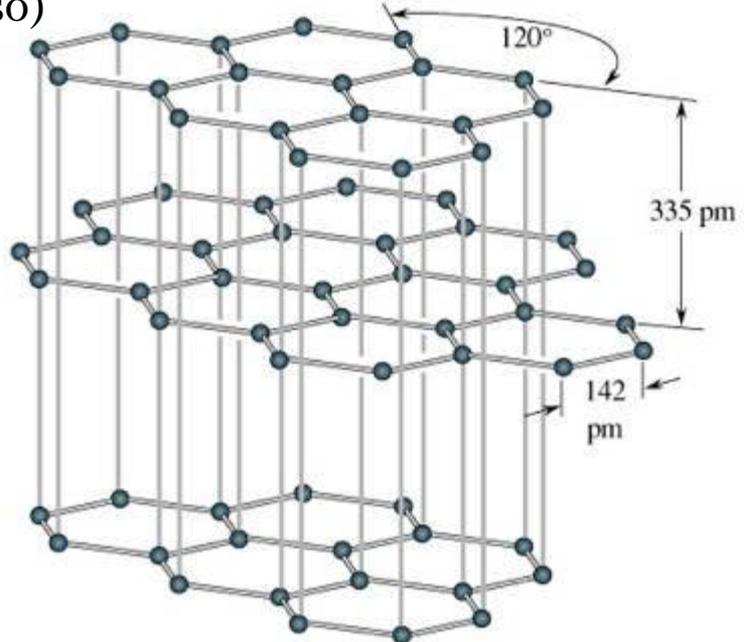
Quando un elemento esiste in forme diverse, che differiscono per il modo in cui gli atomi si legano tra loro e/o numero di atomi per molecola.

Es. zolfo S₈ (molecole di 8 atomi si S legati ad anello chiuso)

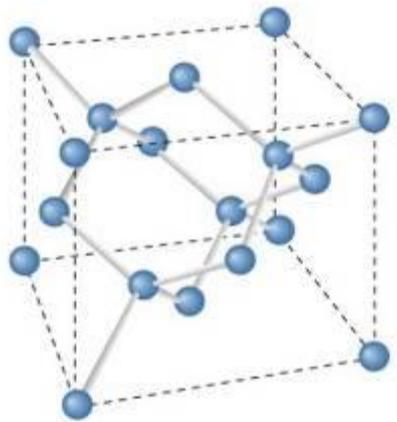
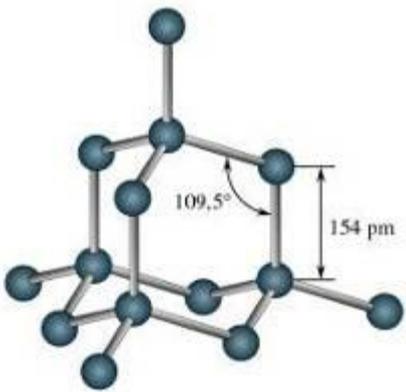
zolfo plastico (lunghe catene polimeriche)

Ossigeno (O₂) ed Ozono(O₃)

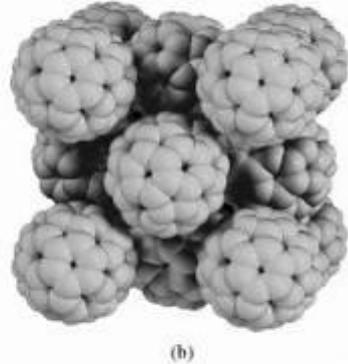
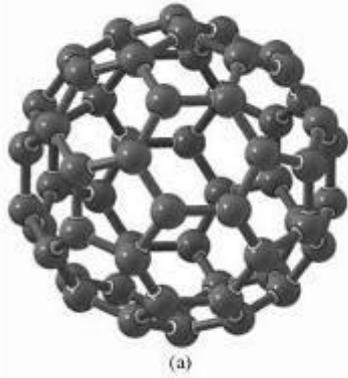
Grafite



Diamante



Fullerene



Polimorfismo:

Quando una stessa specie chimica presenta più forme cristalline

Es. S_8 → monoclino ($S\alpha$) e rombico ($S\beta$)

Fe → cubica a corpo centrato ($Fe\alpha$) per $T < 915$ °C
cubica a facce centrate ($Fe\gamma$) per $T > 915$ °C

Isomorfismo:

Sostanze chimicamente diverse che danno cristalli simili.

Es. carbonati di Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} → serie isomorfa con struttura romboedrica

Proprietà dei GAS

1. hanno bassa viscosità;
2. non hanno forma e volume propri;
3. sono altamente comprimibili;
4. sono completamente miscibili.

Si definisce *gas ideale* o *gas perfetto* un insieme di particelle (molecole o atomi) con le seguenti caratteristiche:

- a) le particelle sono puntiformi;
- b) interazione tra le particelle nulle;
- c) urti elastici tra le particelle.

Il comportamento di un *gas reale* si avvicina a quello *ideale* (o *perfetto*) a basse pressioni ed alte temperature.

I gas che più si avvicinano al *gas ideale* sono H_2 ed He .

Leggi di Boyle, di Charles, di Gay Lussac

queste mettono in relazione 2 delle 4 variabili tenendo costanti le altre.

Boyle (1660)

$$PV = cost$$

(legge isoterma: $t = cost$)

Charles (1787)

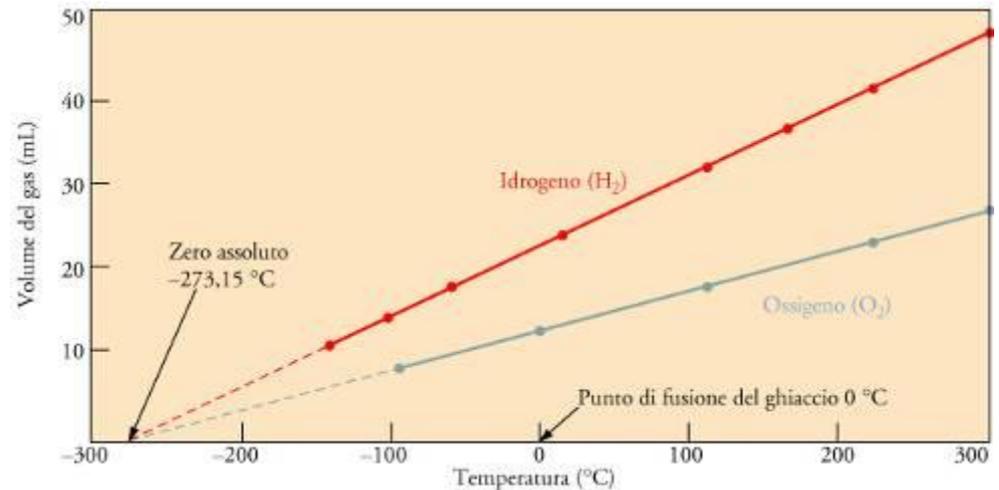
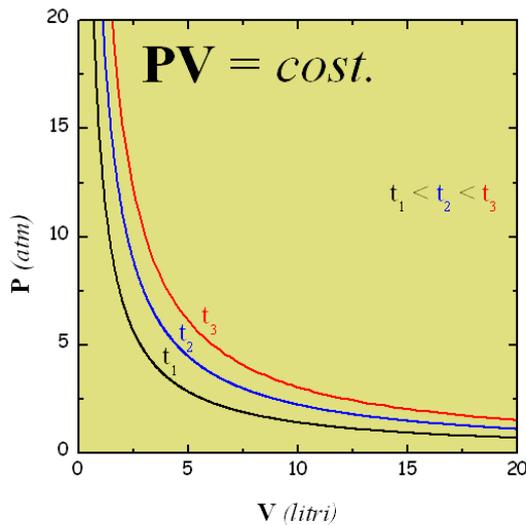
$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

(legge isobara: $P = cost$)

Gay Lussac (1803)

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t)$$

(legge isocora: $V = cost$)



$$\text{Dalla quale si trova che } \alpha = \frac{1}{273,15}$$

Legge di Avogadro: volumi uguali dello stesso gas o di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono un ugual numero di molecole.

Le precedenti 4 leggi possono essere raggruppate in un'unica legge detta

‘Equazione di stato del Gas ideale’

$$PV = nRT$$

P = pressione

V = volume

n = numero di moli

T = temperatura assoluta → $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$

R = costante universale dei gas

Il valore della costante dei gas R dipende dalle unità utilizzate per la pressione e il volume. Per P e V espressi in *atm* ed in *litri*

$$R = 0.0821 \text{ (atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

Miscela gassosa

Legge delle pressioni parziali (Dalton)

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum P_i$$

Pressione che eserciterebbe ogni singolo componente, se alla stessa temperatura, avesse a disposizione tutto il volume.

$$P_A = n_A \frac{RT}{V_{tot}}$$

Legge dei volumi parziali (Amagat)

$$V_{tot} = V_A + V_B + V_C + \dots = \sum V_i$$

Volume che occuperebbe ogni singolo componente alle stesse condizioni di temperatura e pressione.

$$V_A = n_A \frac{RT}{P_{tot}}$$

$$P_A / P_{tot} = V_A / V_{tot} = n_A / n_{tot} = \chi_A \quad \text{frazione molare}$$

$$P_A = \chi_A P_{tot}$$

$$V_A = \chi_A V_{tot}$$

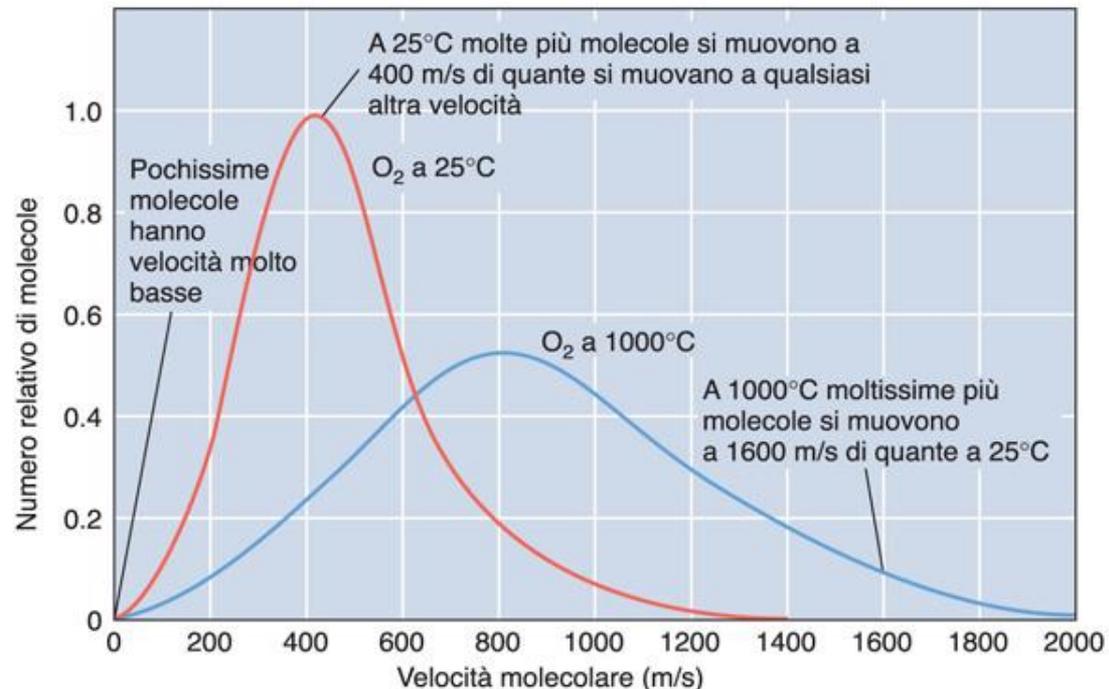
Teoria Cinetica dei Gas

- a) Il gas è costituito da particelle puntiformi (volume e forze di interazione trascurabili)
- b) Le particelle si muovono con moto rettilineo uniforme; urti elastici tra loro e le pareti → pressione
- c) Le particelle trasformano l'energia termica in energia cinetica → $T \propto \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$

Es. Per $V = \text{cost}$ e $T_2 > T_1 \rightarrow v_2 > v_1 \rightarrow$ a T_2 urti più forti sulle pareti → maggiore pressione

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2$$

Distribuzione delle velocità molecolari di Maxwell



Diffusione

Per diffusione dei gas si intende la loro fuoriuscita attraverso un sottile orifizio o un setto poroso.

Legge di GRAHAM

Per due gas A e B, il rapporto tra i tempi (t_A/t_B) di diffusione di volumi uguali, nelle stesse condizioni di T e P, è uguale al rapporto della radice quadrata delle loro masse molari.

$$t_A/t_B = (M_A/M_B)^{1/2}$$

La velocità di diffusione si ottiene facendo la radice quadrata della velocità quadratica media, ed essendo

$$P \cdot V = nRT = \frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2$$

$$M = N_A m$$

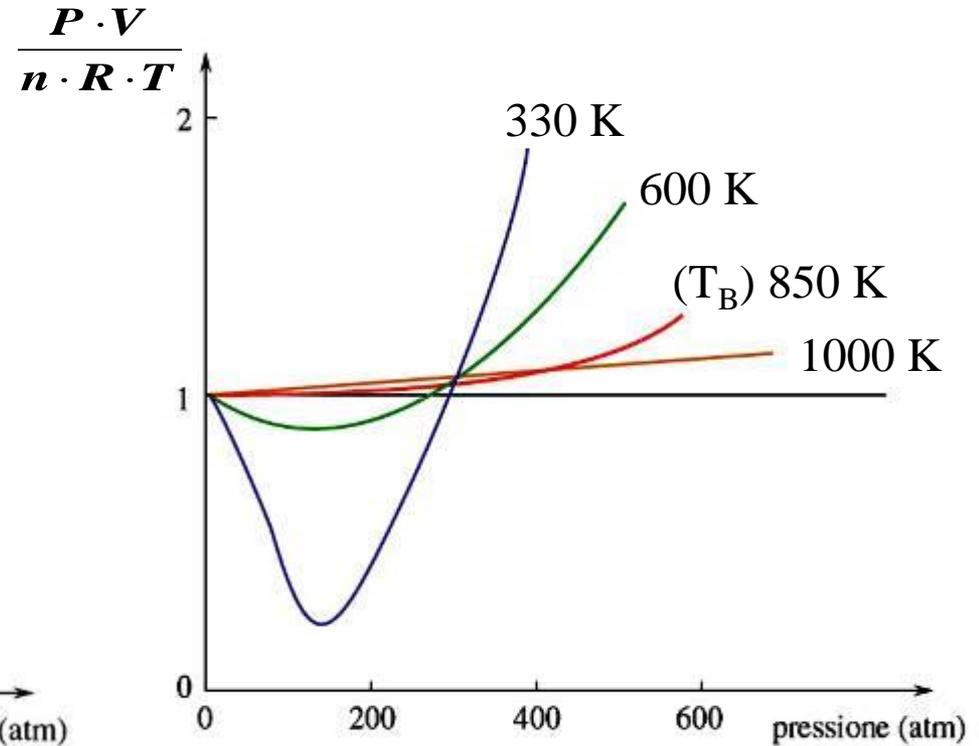
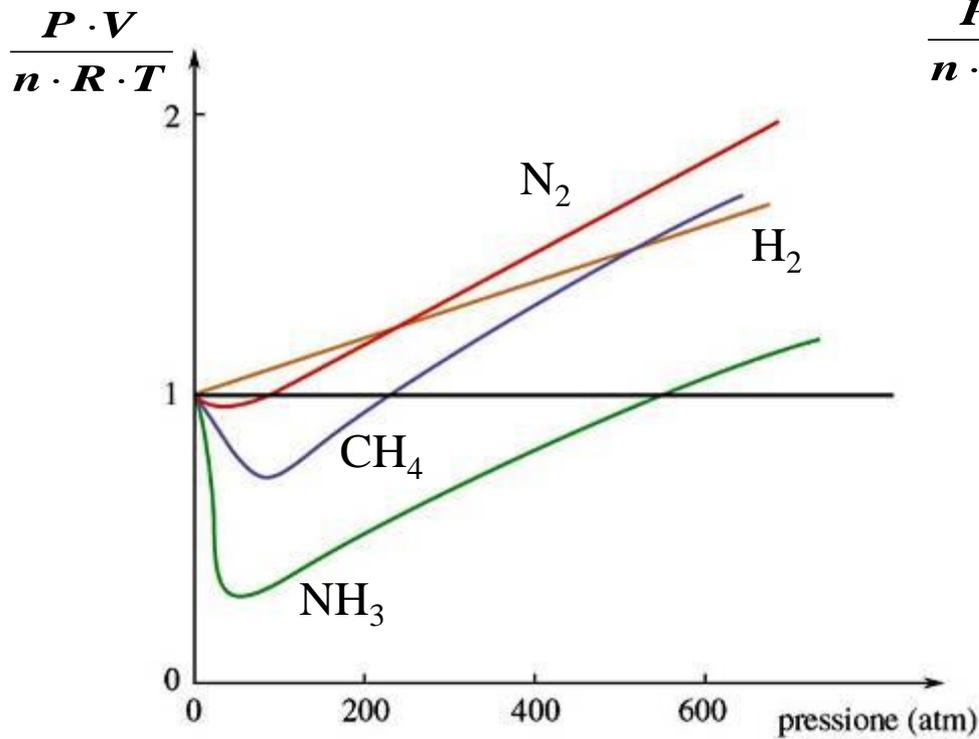
$$\bar{v}^2 = 3 \frac{nRT}{M} \quad \rightarrow \quad \bar{v} = \sqrt{3 \frac{nRT}{M}}$$

$$\bar{v}_1 = \frac{l}{t_1} = \sqrt{3 \frac{nRT}{M_1}}$$

$$\bar{v}_2 = \frac{l}{t_2} = \sqrt{3 \frac{nRT}{M_2}}$$

$$\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \frac{l}{t_2} \cdot \frac{t_1}{l} = \frac{\sqrt{3 \frac{nRT}{M_2}}}{\sqrt{3 \frac{nRT}{M_1}}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Gas Reali



Andamento del *fattore di comprimibilità*, $\frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$ in funzione di P

T_B : *temperatura di Boyle*; la curva è tangente al valore (ideale) 1, ed il gas si comporta idealmente per un ampio intervallo di P

Equazione di van der Waals

Applicabile in un intervallo di temperatura più ampio.

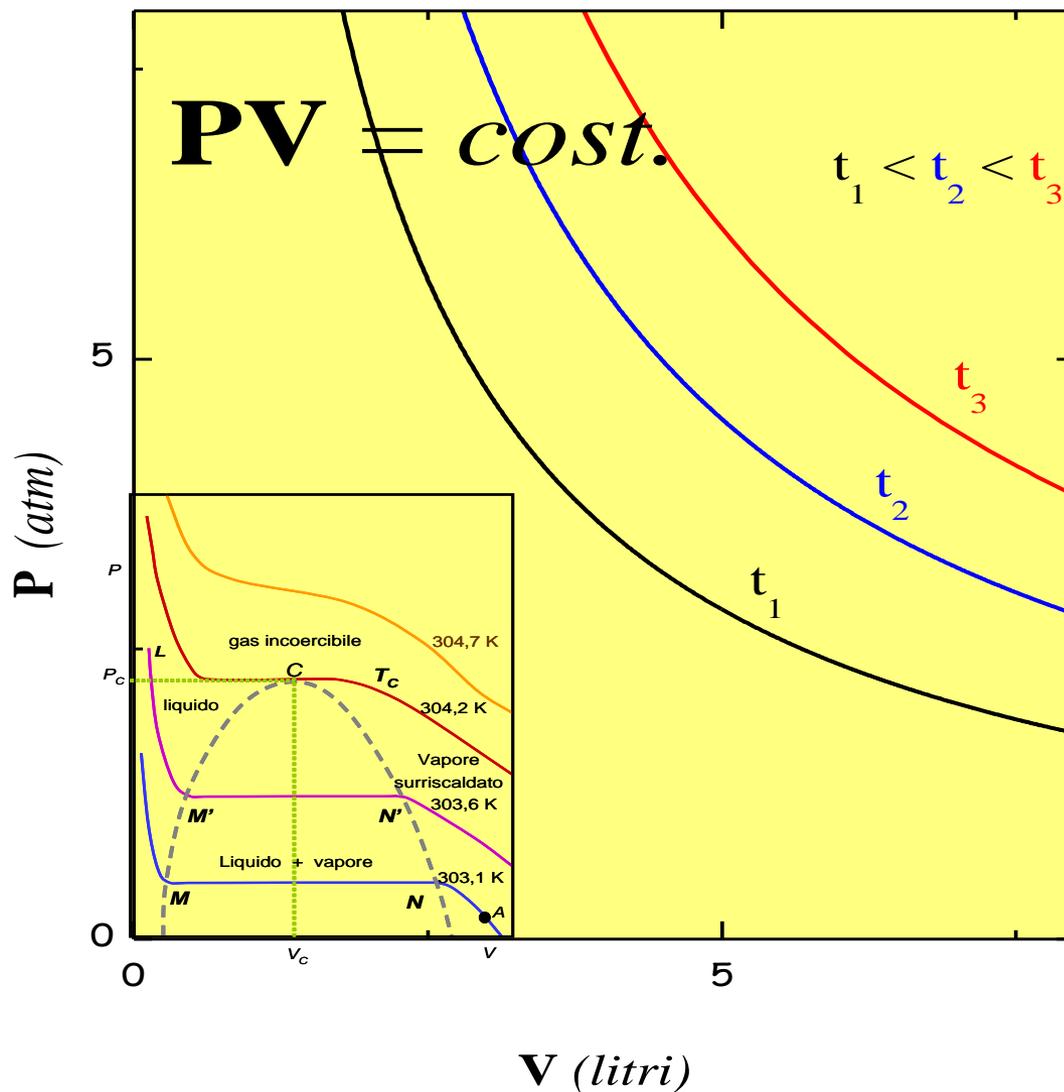
$$(P + n^2 \cdot \mathbf{a}/V^2) (V - n \cdot \mathbf{b}) = n \cdot R \cdot T$$

$n^2 \cdot \mathbf{a}/V^2$ → pressione interna o pressione di coesione

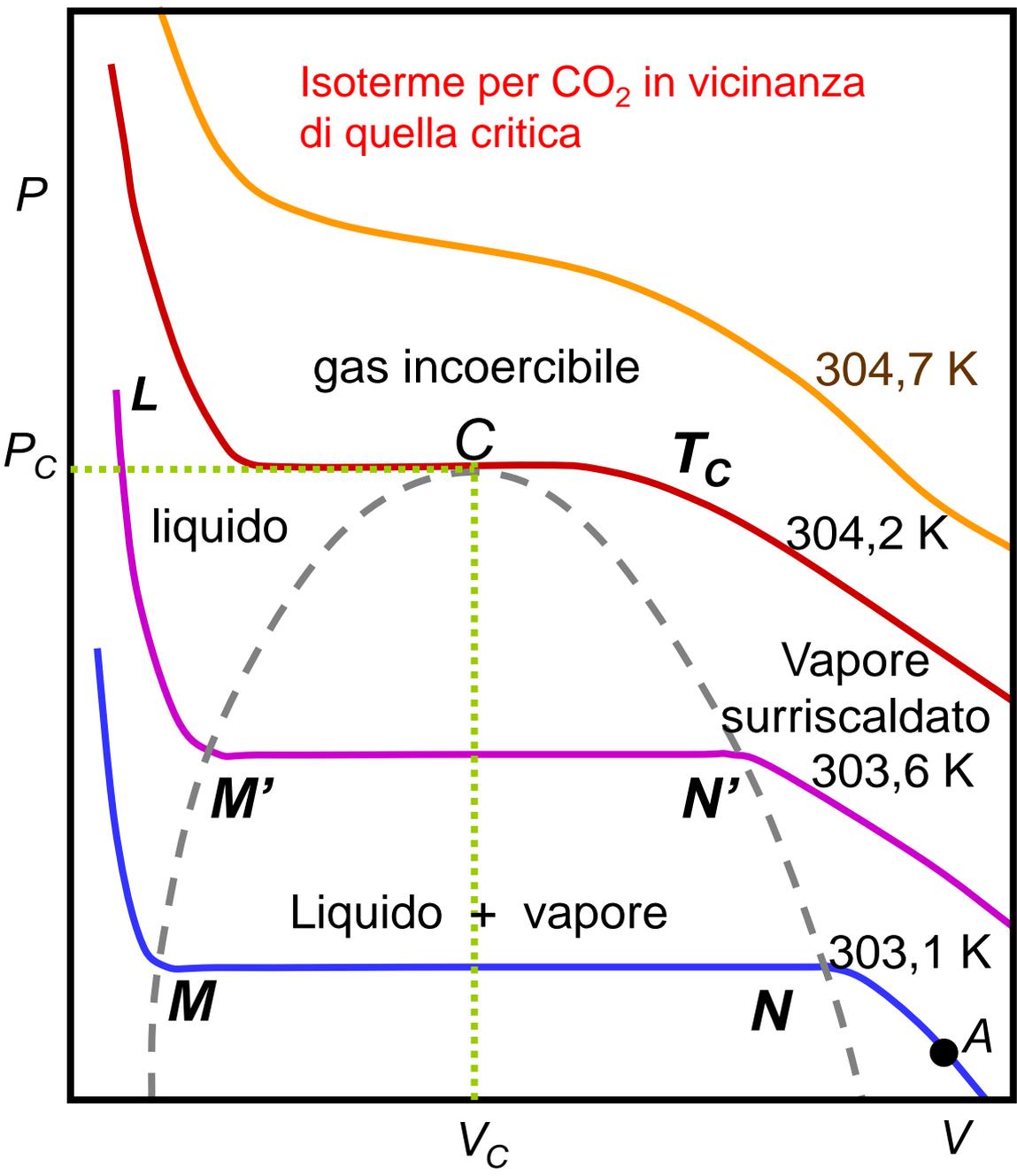
$n \cdot \mathbf{b}$ → covolume

a e b si determinano sperimentalmente e variano da gas a gas

Liquefazione dei gas



Isoterme per CO₂ in vicinanza di quella critica

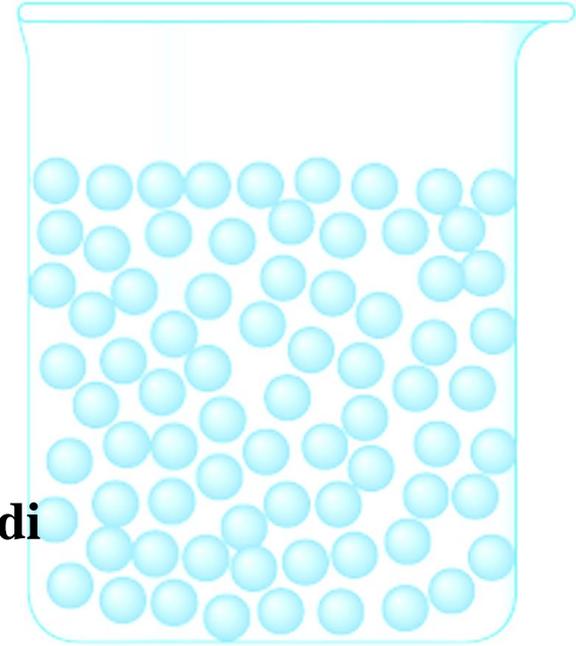


Temperatura e Pressione critica ai alcuni gas

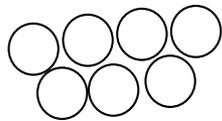
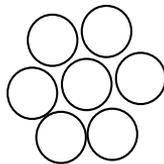
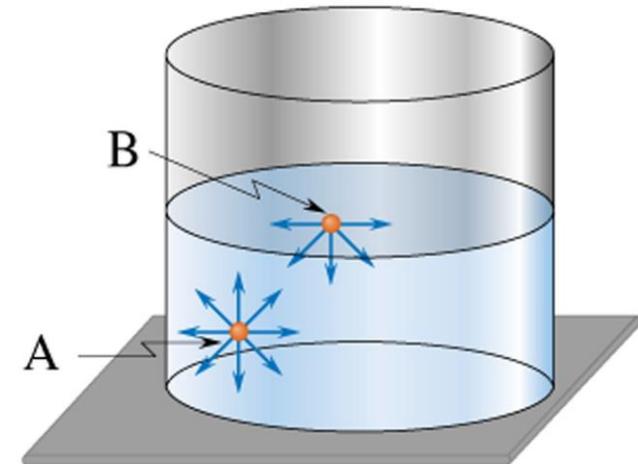
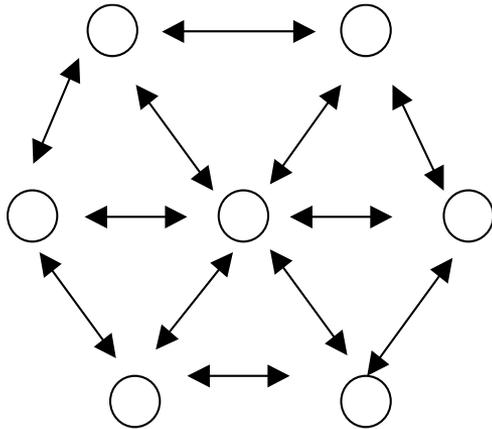
Gas	T_C (°C)	P_C (atm)
He	-268	2,3
H ₂	-240	12,8
N ₂	-147	33,5
O ₂	-119	49,7
CH ₄	-82,8	45,6
CO ₂	31	72,8
NH ₃	132,6	111,5
H ₂ O	374	217,7

Proprietà dei liquidi

- ⇒ **Hanno volume proprio**
- ⇒ **Ordine a corto raggio e disordine a lungo raggio**
- ⇒ **Densità leggermente minore dei corrispondenti solidi**
- ⇒ **Sono poco comprimibili**
- ⇒ **Si espandono all'aumentare di T**
- ⇒ **Diffondono l'uno nell'altro (quando hanno energia di coesione confrontabile)**
- ⇒ **Sono isotropi**
- ⇒ **Viscosità dipende dalla massa e dalla forma molecolare**



⇒ **Tendono ad avere la minima superficie possibile**



Definizione: La tensione superficiale è il lavoro che occorre spendere per aumentare la superficie di una unità.

⇒ **Bagnano la superficie con cui vengono a contatto solo se si spargono su di essa sotto forma di film sottile**



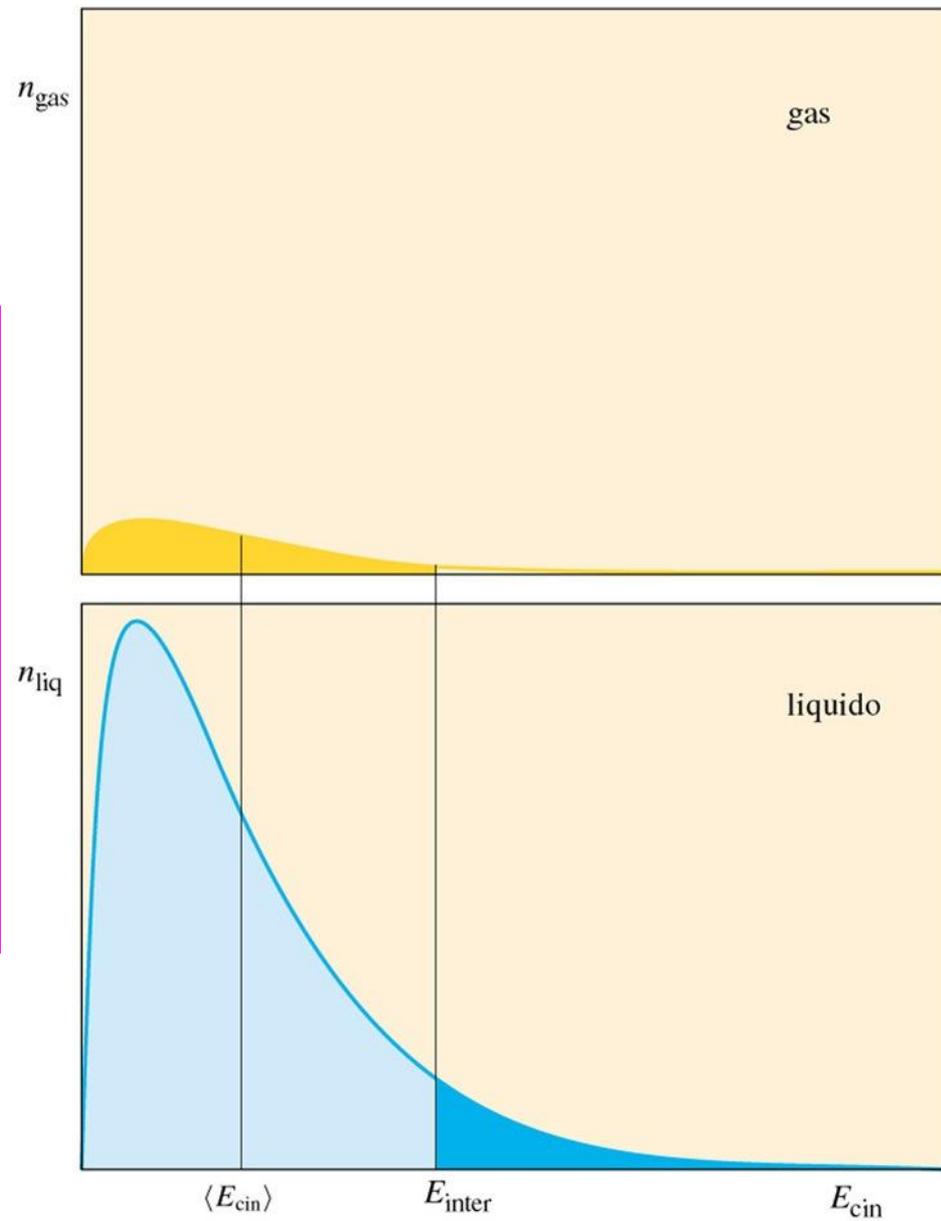
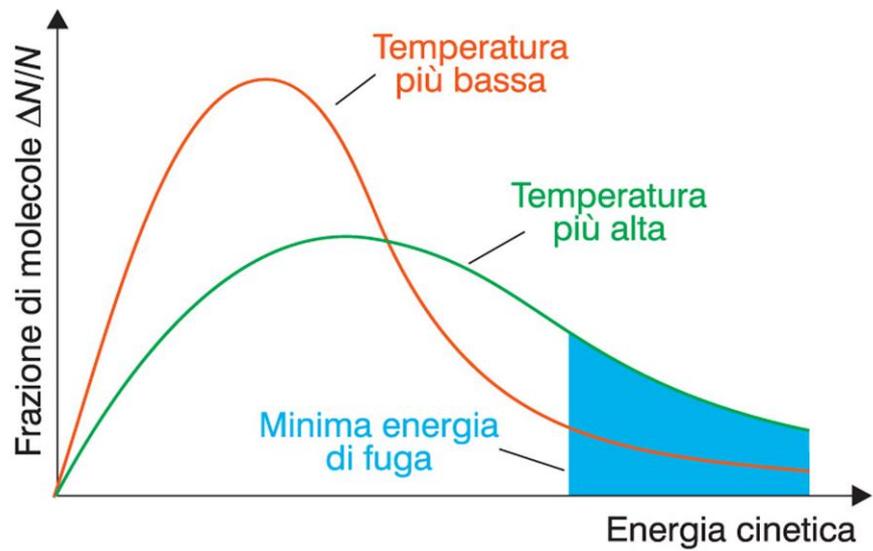
Evaporazione

Entalpia molare di evaporazione (o di vaporizzazione): ΔH_{vap} , energia che occorre fornire a una mole di liquido perché evapori a temperatura costante.

	ΔH_{vap} (kJ mol ⁻¹)
Acqua, H ₂ O	41,67
Alcol etilico, C ₂ H ₅ OH	35,58
Benzene, C ₆ H ₆	30,75
Tetracloruro di carbonio, CCl ₄	30,00
Cloroformio, CHCl ₃	29,37
Etere etilico, (C ₂ H ₅) ₂ O	25,98

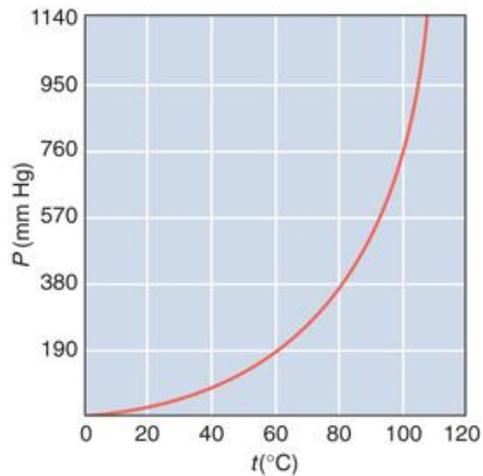
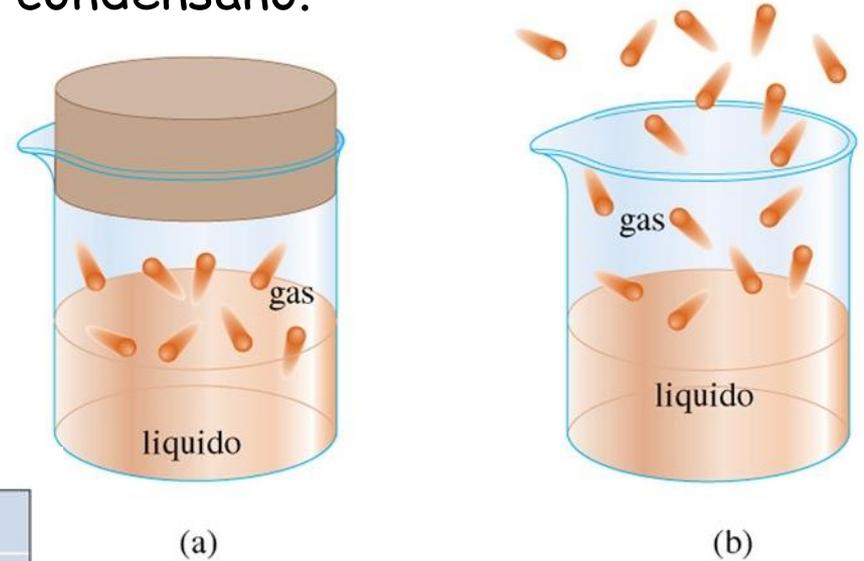


Liquido \longrightarrow vapore *evaporazione* (si raffredda)
Vapore \longrightarrow liquido *condensazione* (si riscalda)

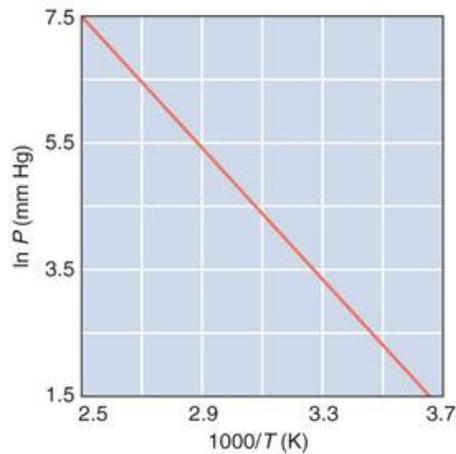


In un recipiente chiuso si instaura un equilibrio tra particelle che evaporano e particelle che condensano.

La pressione (P) esercitata dal vapore in equilibrio dinamico con il suo liquido è detta *tensione di vapore*



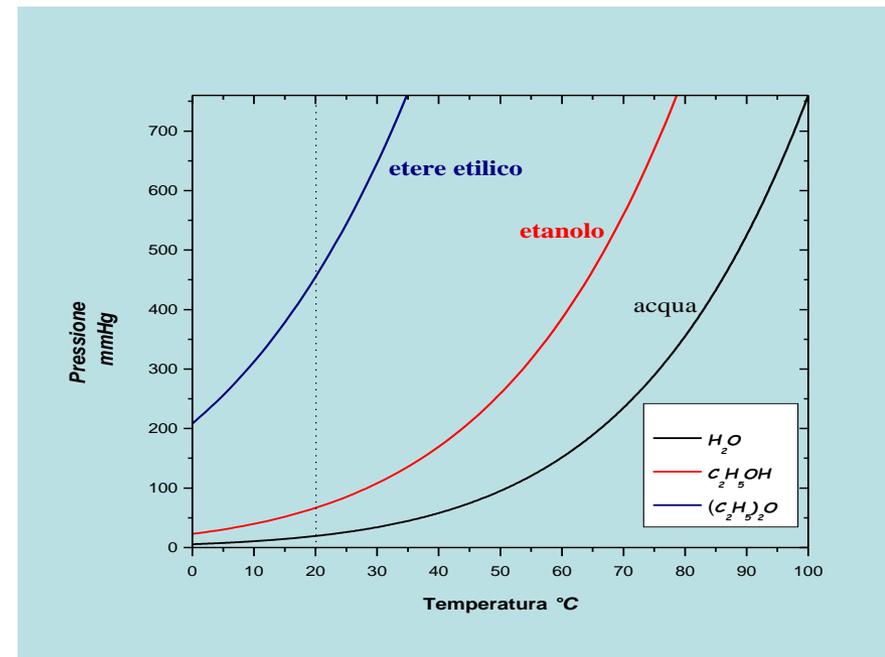
(a)



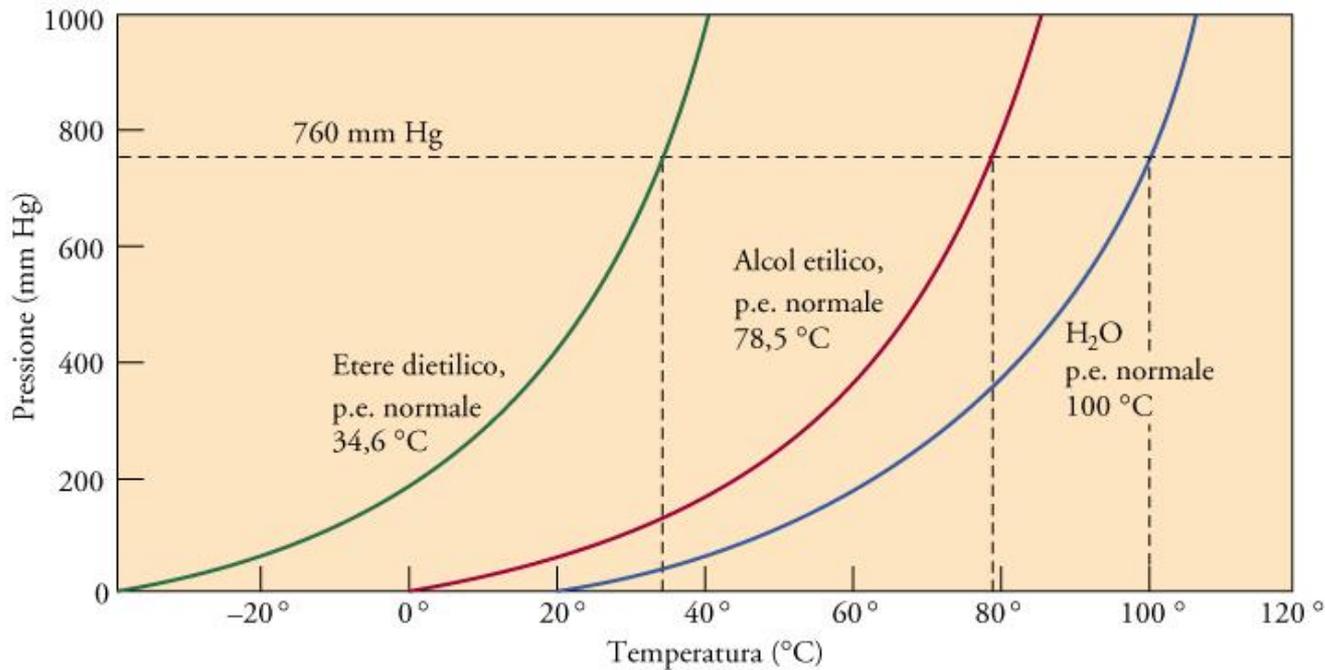
(b)

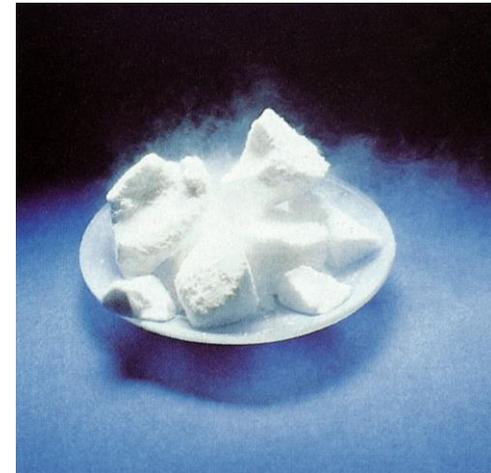
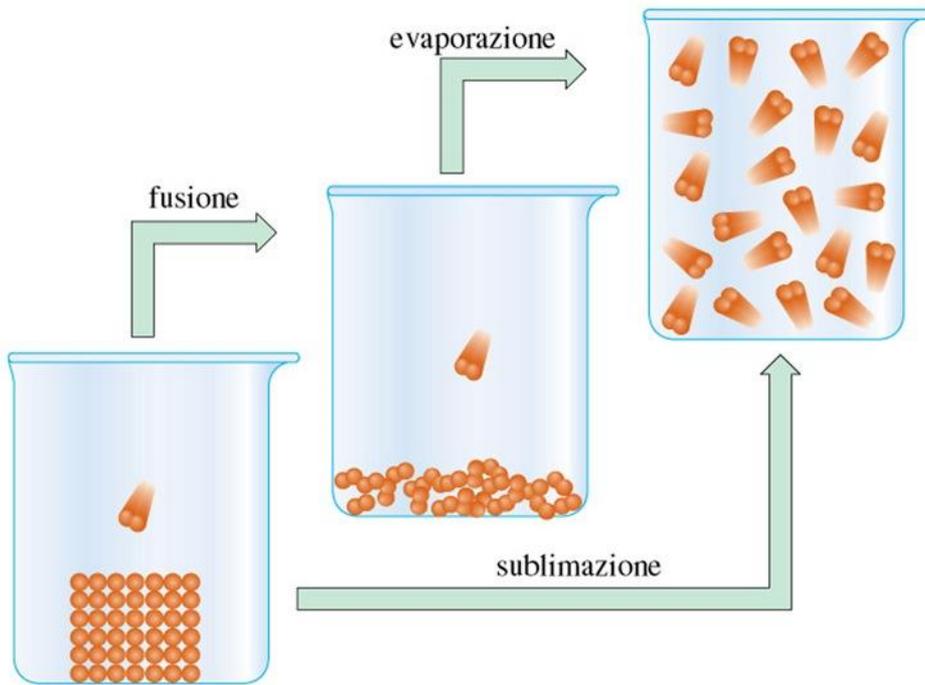
$$P = C e^{-(\Delta H_{vap} / RT)}$$

C = cost.



Ebollizione

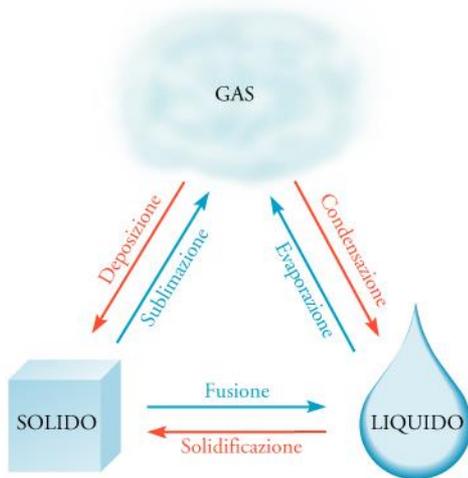


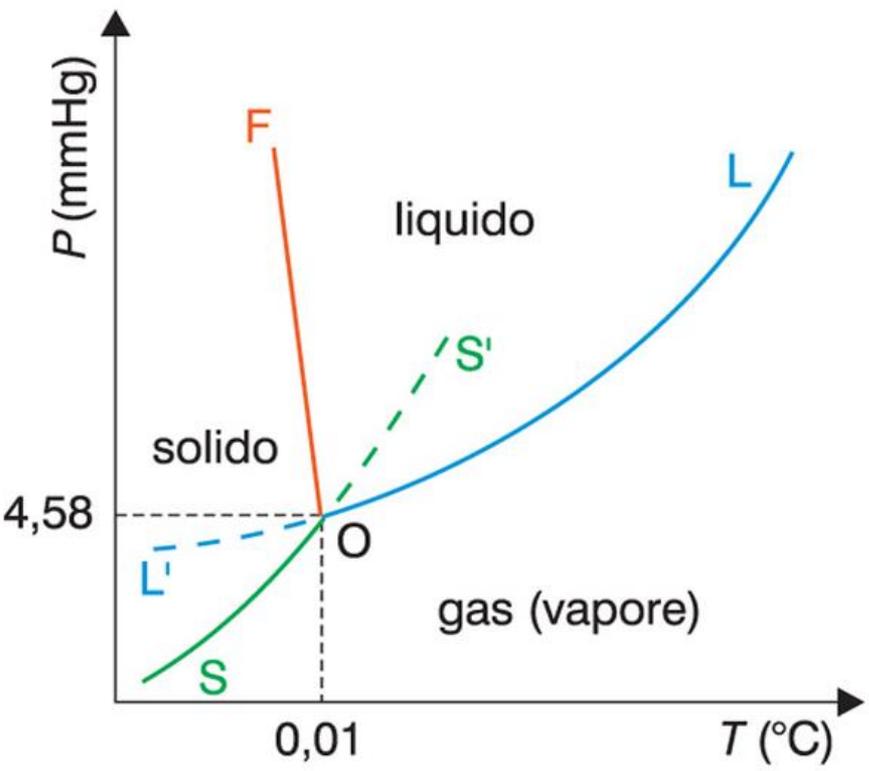


$$P = C e^{-(\Delta H_{sub} / RT)}$$

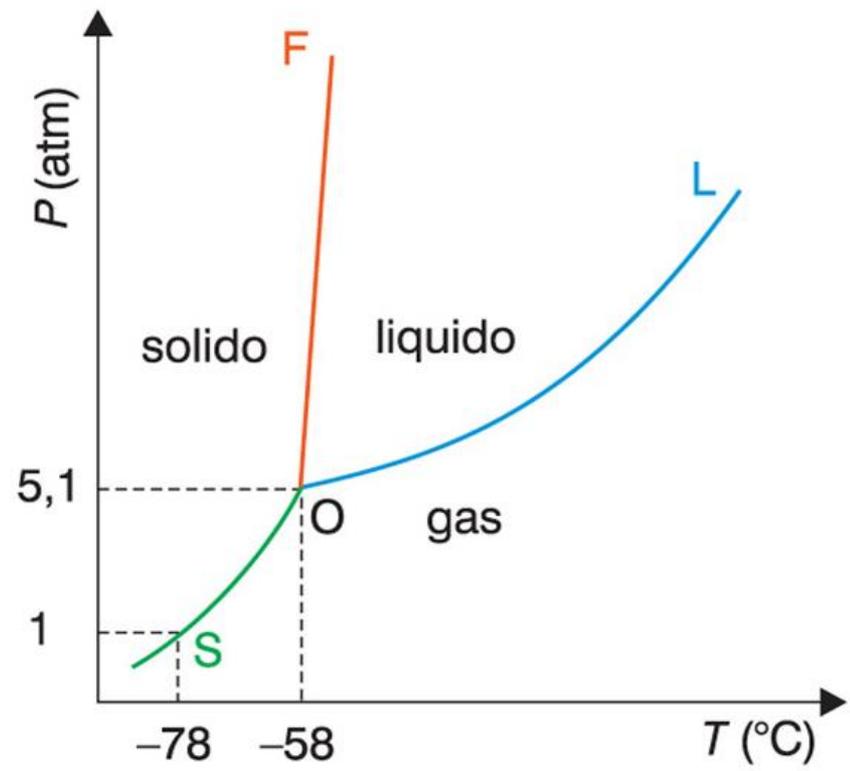
ΔH_{sub} = entalpia molare di sublimazione

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$





H_2O



CO_2

