# Chimica





prof. Angelo Agostino



# Solidi, Liquidi, Gas



### Stato solido

#### Solidi cristallini

#### Solidi ionici

Composti da ioni legati da forti forze elettrostatiche (es. cloruro di sodio, NaCl). Tendono ad avere punti di fusione elevati e sono fragili.



Composti da atomi legati tramite legami covalenti in una rete tridimensionale (es. diamante, silicio). Sono molto duri e hanno punti di fusione estremamente elevati.

#### Solidi metallici

Composti da atomi di metallo in un reticolo metallico, con elettroni liberi che creano un "mare di elettroni" (es. ferro, rame). Hanno elevata conducibilità elettrica e termica e sono malleabili.

#### Solidi molecolari

Composti da molecole tenute insieme da forze intermolecolari deboli (es. ghiaccio, zucchero).

Tendono ad avere punti di fusione più bassi e sono spesso isolanti.



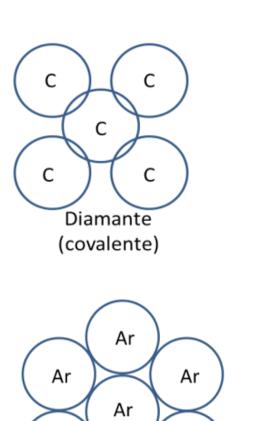






### Stato solido

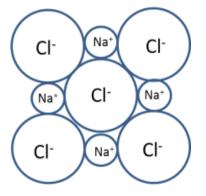
#### Solidi cristallini



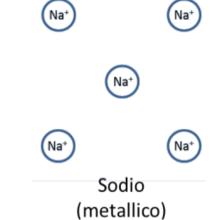


Ar

Ar



Cloruro di sodio (ionico)







### Stato solido

#### Solidi amorfi

#### Mancanza di struttura ordinata

A differenza dei solidi cristallini, nei solidi amorfi non esiste un ordine a lungo raggio: gli atomi o molecole sono disposti in modo casuale. Esiste solo un *ordine a breve raggio*, ovvero gli atomi vicini sono disposti in modo ordinato, ma questa organizzazione non si estende oltre pochi strati atomici.

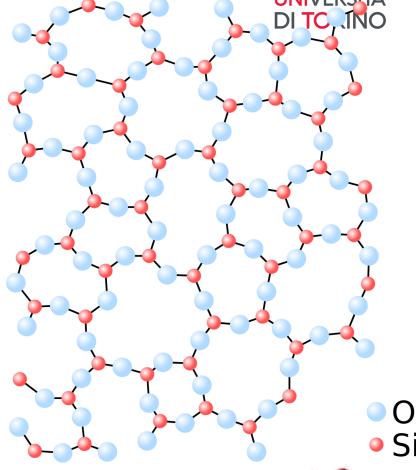
#### > Assenza di punti di fusione definiti

I solidi amorfi non hanno un punto di fusione preciso. Invece, si ammorbidiscono gradualmente con l'aumentare della temperatura, passando dallo stato solido a uno stato più fluido in modo continuo. Questo fenomeno è noto come *transizione vetrosa*.

#### Proprietà meccaniche e ottiche diverse

A causa della mancanza di struttura ordinata, i solidi amorfi tendono a essere più fragili e meno resistenti rispetto ai solidi cristallini. Inoltre, presentano caratteristiche ottiche uniche, come la trasparenza nei vetri. Isotropia.

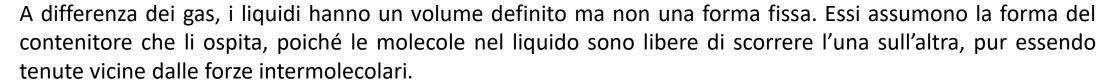






### Proprietà

#### Volume definito e forma variabile.

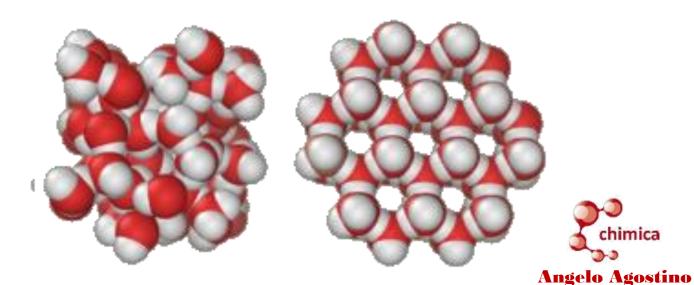




#### Incomprimibilità.

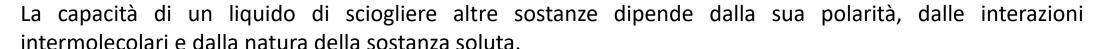
I liquidi sono poco comprimibili rispetto ai gas. Le molecole sono ravvicinate e occupano quasi tutto lo spazio disponibile, per cui esercitare pressione su un liquido non porta a una riduzione significativa del volume.





#### Diffusione e dissoluzione.

I liquidi possono dissolvere solidi, altri liquidi o gas, permettendo il trasferimento di sostanze.





La diffusione nei liquidi avviene più lentamente rispetto ai gas, ma è facilitata dall'aumento della temperatura.

La diffusione è il processo attraverso cui le molecole si spostano da una regione a concentrazione maggiore a una a concentrazione minore.

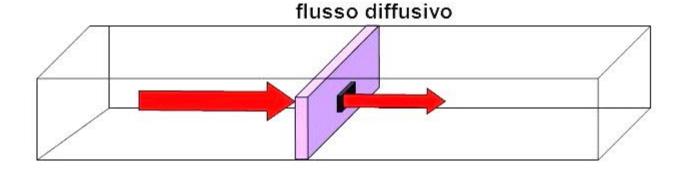
Legge di Fick:

$$J = -D\frac{dC}{dx}$$

J è il flusso diffusivo (mol/m²·s)

D è il coefficiente di diffusione (m²/s)

 $\frac{dC}{dx}$  è il gradiente di concentrazione (mol/m<sup>4</sup>)



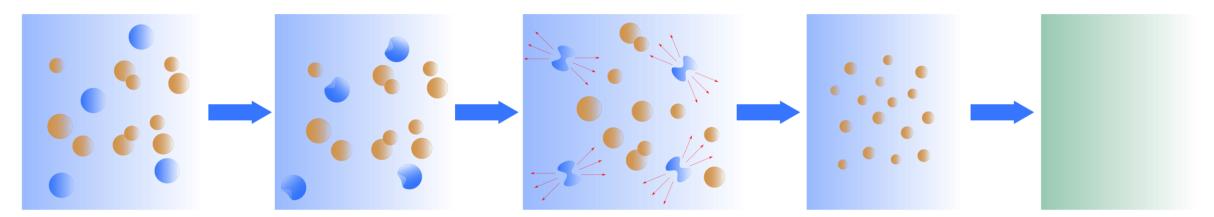


#### Diffusione e dissoluzione.

L'equazione generale per la diffusione in un mezzo omogeneo è data dalla seconda legge di Fick:



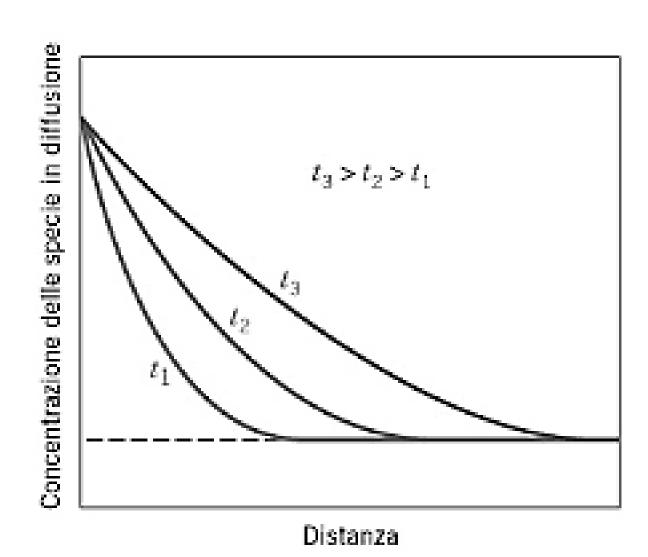
$$rac{\partial C}{\partial t} = Drac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$



Questa legge esprime come la concentrazione **C** varia nel tempo **t**, in funzione del coefficiente di diffusione e del gradiente di concentrazione.



Diffusione e dissoluzione.







#### Diffusione e dissoluzione.

La dissoluzione è il processo in cui un soluto si disperde in un solvente per formare una soluzione omogenea. È regolata dalla legge di Nernst-Noyes-Whitney, che descrive la velocità di dissoluzione:



**Angelo Agostino** 

$$rac{dC}{dt} = rac{DA(C_s-C)}{h}$$

 $\frac{dC}{dt}$  è il gradiente di concentrazione (mol/L·s)

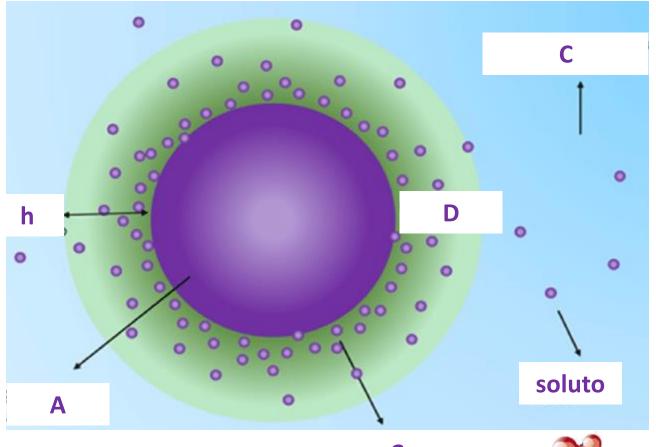
**D** è il coefficiente di diffusione (m²/s)

A è l'area superficiale del soluto (m²)

**C**<sub>s</sub> è la concentrazione di saturazione del soluto

C è la concentrazione attuale nel liquido,

**h** è lo spessore dello strato di diffusione.



### Tensione superficiale

È la tendenza delle molecole sulla superficie di un liquido a contrarsi per minimizzare l'area superficiale, portando alla formazione di **gocce sferiche** e a fenomeni come la **capillarità**.



La tensione superficiale dipende dalle forze intermolecolari e diminuisce con l'aumento della temperatura.

La tensione superficiale ( $\gamma$ ) è una proprietà dei liquidi che descrive la forza per unità di lunghezza necessaria per aumentare l'area della superficie di un liquido.

$$\gamma = rac{F}{L}$$

**γ** = tensione superficiale [N/m]

**F** = forza applicata [N]

**L** = lunghezza della superficie su cui agisce la forza [m]

La tensione superficiale si può anche esprimere come l'energia richiesta per aumentare l'area della superficie del liquido:



$$\gamma = rac{dW}{dA}$$

dW è il lavoro necessario per aumentarel'area della superficiedA è la variazione di area superficiale



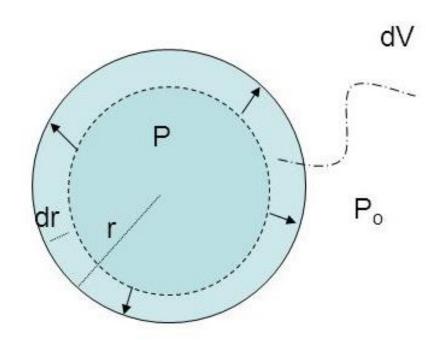
### Tensione superficiale

La differenza di pressione tra l'interno e l'esterno di una goccia sferica o di una bolla è data dalla legge di Laplace:



$$\Delta P = rac{2\gamma}{r}$$

 $\Delta P = rac{2\gamma}{r}$   $\Delta P$  è la differenza di pre r è il raggio della goccia ΔP è la differenza di pressione tra interno ed esterno della goccia γ è la tensione superficiale del liquido





Tensione superficiale

	Sostanza	Formula Chimica	Tensione Superficiale
1	Acqua	H₂O	72.8
2	Etanolo	C₂H₅OH	22.0
3	Metanolo	CH₃OH	22.6
4	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28.9
5	Glicerina	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	63.0
6	Acetone	C₃H <sub>6</sub> O	23.7
7	Etere dietilico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	17.0
8	Olio d'oliva	-	32.0
9	Mercurio	Hg	485.0
10	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	28.5

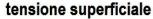


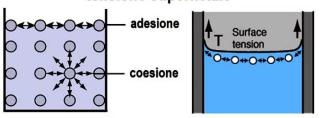


### Tensione superficiale

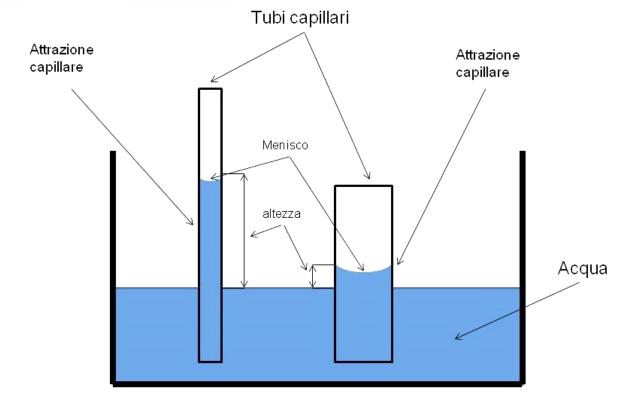
La tensione superficiale è responsabile della **capillarità**, descritta dalla **formula di Jurin** per l'innalzamento di un liquido in un tubo capillare:







$$h=rac{2\gamma\cos heta}{
ho gr}$$



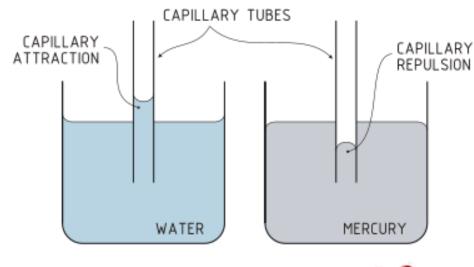
h è l'altezza della colonna di liquido nel capillare

 $\theta$  è l'angolo di contatto tra il liquido e la superficie

**ρ** è la densità del liquido

g è l'accelerazione di gravità

r è il raggio interno del capillare





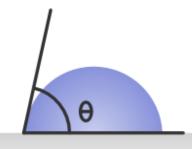
### Angolo di contatto

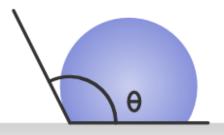
L'angolo di contatto è l'angolo formato tra la superficie di un liquido e la superficie solida su cui esso si appoggia, misurato all'interno della fase liquida. È un parametro fondamentale per descrivere il grado di bagnabilità di un solido da parte di un liquido.

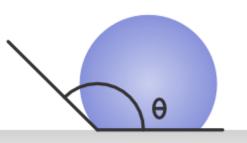


θ<90°	(bagnabilità elevata)
θ>90°	(bagnabilità ridotta)
θ=0°	(bagnabilità totale)
θ>150°	(superidrofobicità)

- → Il liquido si sparge sulla superficie (es. acqua sul vetro).
- → Il liquido tende a formare gocce più sferiche (es. mercurio su vetro).
- → Il liquido si diffonde completamente sulla superficie.
- → Il liquido forma gocce quasi perfette (es. foglie di loto).







Contact angle
< 90°</p>
Hydrophilic
material

> 90°
Hydrophobic
material

Contact angle > 150° Superhydrophobic material.

#### equazione di young

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos{ heta}$$

 $\gamma_{sv}$  = Tensione superficiale tra solido e vapore

 $\gamma_{SL}$  = Tensione superficiale tra solido e liquido

 $\gamma_{LV}$  = Tensione superficiale tra liquido e vapore

 $\theta$  = Angolo di contatto

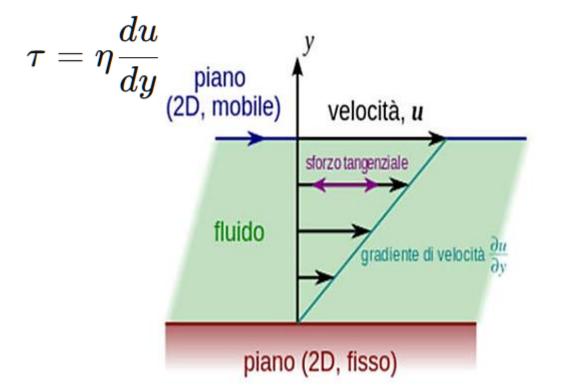


### Viscosità (Fluidità)

I liquidi possono scorrere e muoversi, una proprietà che li distingue dai solidi.

Grazie alla disposizione relativamente libera delle molecole, i liquidi sono in grado di fluire e diffondersi attraverso i contenitori, una proprietà che dipende dalla loro viscosità.

La viscosità è la misura della resistenza di un fluido al moto, ossia la sua tendenza a opporsi allo scorrimento. Nei fluidi newtoniani, la relazione tra lo sforzo tangenziale ( $\tau$ ) e il gradiente di velocità segue la **legge di Newton della viscosità**:



$$\mu = \frac{F}{A} * \frac{y}{u} = \tau \frac{y}{u}$$

F: forza [N]

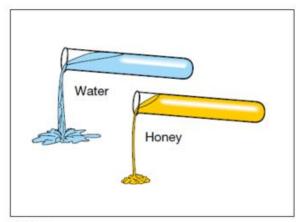
A: Area [m<sup>2</sup>]

u: velocità [m/s²]

y: distanza [m]

τ: sforzo tangenziale o shear stress

μ è definita come il coefficiente di viscosità o viscosità



Viscosity



**UNIVERSITÀ** 

**DI TORINO** 

### Viscosità (Fluidità)

Per un fluido viscoso in un tubo cilindrico, la portata volumetrica (Q) è descritta dalla legge di Poiseuille:



$$Q=rac{\pi r^4\Delta P}{8\eta l}$$

$$\eta = rac{\pi r^4 \Delta P}{8Ql}$$

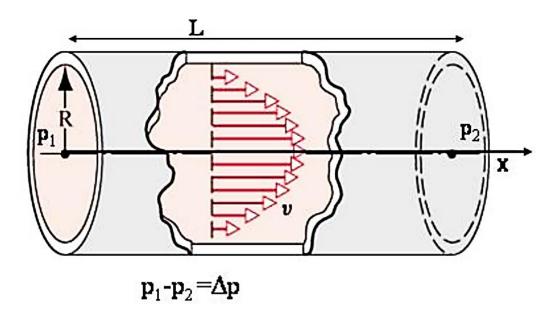
Q è la portata volumetrica del fluido (m³/s)

r è il raggio interno del tubo (m)

ΔP è la differenza di pressione tra le due estremità del tubo (Pa)

η è la viscosità dinamica (Pa·s)

I è la lunghezza del tubo (m)





Viscosità (Fluidità)

Fluido	Temperatura ( <sup>0</sup> C)	Viscosità (Pa·s)
Acqua	0	1,79·10 <sup>-3</sup>
Acqua	20	1,00.10-3
Acqua	100	$0.30 \cdot 10^{-3}$
Alcool etilico	20	1,20.10 <sup>-3</sup>
Mercurio	20	$1,55\cdot10^{-3}$
Olio di oliva	20	$8,1\cdot10^{-2}$
Sangue	37	0,23
Pece	20	$2,3\cdot10^8$
Aria	0	$1,70\cdot10^{-5}$
Aria	10	1,75·10 <sup>-5</sup>
Aria	20	1,80·10 <sup>-5</sup>





equazione di Clausius-Clapeyron

### Tensione di vapore

T=25°C

T=50°C

Rappresenta la pressione esercitata dal vapore di una sostanza quando si trova in equilibrio con la sua fase liquida a una data temperatura. Rappresenta la tendenza di un liquido a evaporare ed è una misura della volatilità di una sostanza.

**P** = tensione di vapore (Pa)

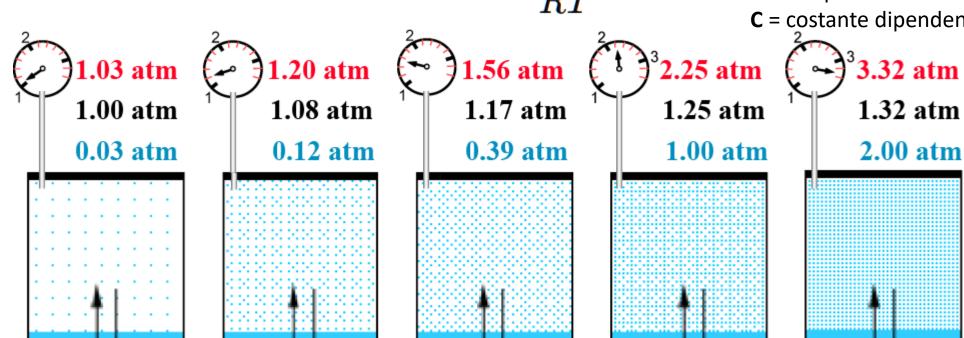
 $\Delta H_{vap}$  = entalpia di vaporizzazione (J/mol)

R = costante dei gas (8.314 J/mol K)

T = temperatura assoluta (K)

T=120°C

**C** = costante dipendente dalla sostanza



T=75°C

T=100°C



**UNIVERSITÀ DI TORINO** 

### Tensione di vapore

Aumenta con la temperatura → Più un liquido è caldo, più le sue molecole acquistano energia cinetica sufficiente per passare allo stato gassoso.



Dipende dalla natura della sostanza → Sostanze con legami intermolecolari forti (es. acqua, H<sub>2</sub>O) hanno bassa tensione di vapore, mentre quelle con interazioni deboli (es. etere, acetone) evaporano facilmente.

Raggiunge il valore della pressione atmosferica al punto di ebollizione → Quando la tensione di vapore uguaglia la pressione esterna, il liquido bolle.

Sostanza	Tensione di Vapore (mmHg)	Volatilità
Acqua	23.8	Bassa
Etanolo	59	Media
Acetone	230	Alta
Etere dietilico	440	Molto alta



### Proprietà

#### Comprimibilità

I gas sono altamente comprimibili, poiché le molecole sono molto distanti tra loro e vi è molto spazio vuoto tra di esse.



#### Bassa densità.

Rispetto ai solidi e ai liquidi, i gas hanno una densità molto bassa perché le molecole sono disperse e occupano un volume maggiore per unità di massa. La densità dei gas può variare con la pressione e la temperatura.

#### Pressione.

La pressione di un gas è il risultato delle collisioni delle sue molecole con le pareti del contenitore. La pressione è proporzionale alla frequenza e all'intensità delle collisioni, che dipendono dalla velocità delle molecole e dalla temperatura.

#### Relazione tra temperatura e energia cinetica.

Nei gas, la temperatura è direttamente proporzionale all'energia cinetica media delle molecole.



### Teoria cinetica dei gas

La legge di Boltzmann descrive la distribuzione della probabilità di occupazione degli stati energetici di un sistema in equilibrio termico. Si basa sulla statistica di Boltzmann e viene espressa nella forma:



$$N_i = N e^{-E_i/k_B T}$$

oppure, in termini di probabilità:

$$P_i = rac{e^{-E_i/k_BT}}{Z}$$

N<sub>i</sub> è il numero di particelle nello stato con energia E<sub>i</sub> N è il numero totale di particelle

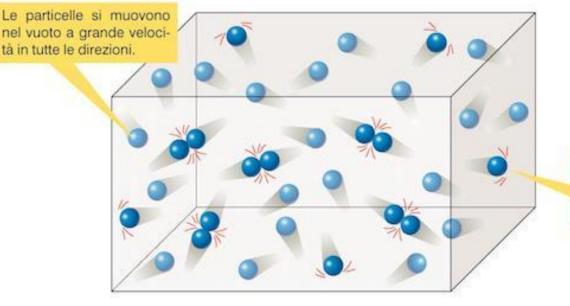
P<sub>i</sub> è la probabilità che una particella si trovi nello stato i

 $\mathbf{k_B}$  è la costante di Boltzmann (1.38×10<sup>-23</sup> J/K)

**T** è la temperatura assoluta in Kelvin

**Z** è la funzione di partizione

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$



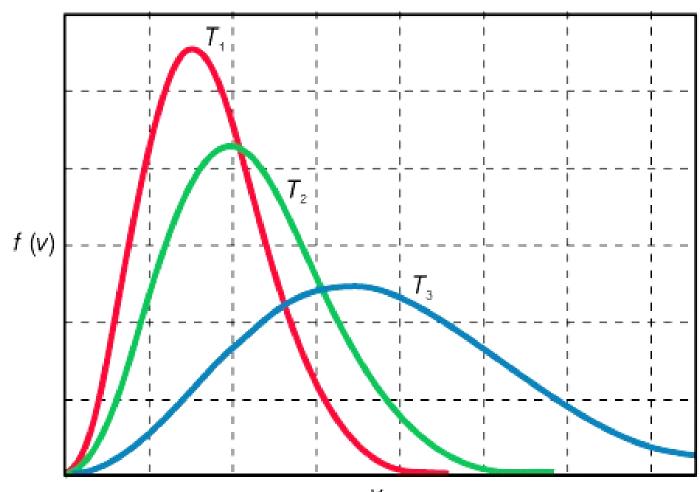
Il moto delle particelle è interrotto dagli urti tra di esse e con le pareti del contenitore.



### Teoria cinetica dei gas

Descrive la distribuzione energetica delle particelle in un sistema in equilibrio termico. Spiega la distribuzione delle velocità nei gas e la popolazione degli stati quantici in fisica atomica e molecolare.







### Teoria cinetica dei gas

#### Legge di Boyle (1662)

Descrive la relazione tra pressione e volume a temperatura costante per una quantità fissa di gas.





Se la <u>temperatura è costante</u>, il volume di un gas è inversamente proporzionale alla sua pressione.

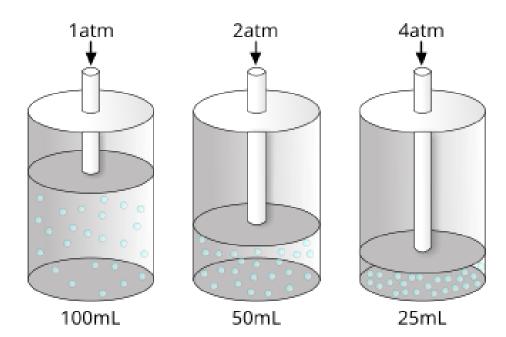
$$[P \cdot V]_{\mathsf{T}} = \mathsf{k} \; (\mathsf{T})$$

$$[P \cdot V]_{\mathsf{T}} = \mathsf{k} \; (\mathsf{T})$$

$$P1 \cdot V1 = P2 \cdot V2$$

Proporzionalità Inversa

Se si raddoppia la pressione, il volume si dimezza e viceversa.



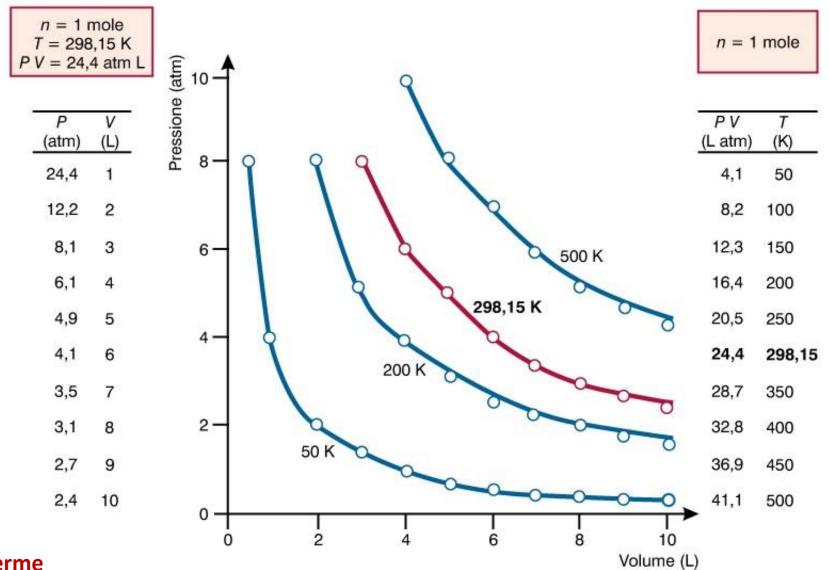


**Robert Boyle** 



### Teoria cinetica dei gas







### Teoria cinetica dei gas

#### Legge di Charles (1787)

descrive la relazione tra il volume e la temperatura di un gas a pressione costante.





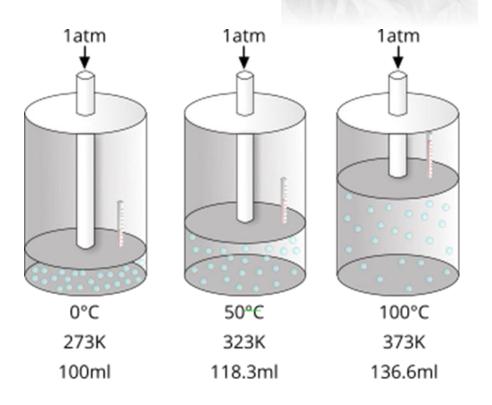
$$rac{V_1}{T_1} = rac{V_2}{T_2}$$
 Proporzionalità Diretta

A pressione costante, il volume di una quantità fissa di gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta (in kelvin).





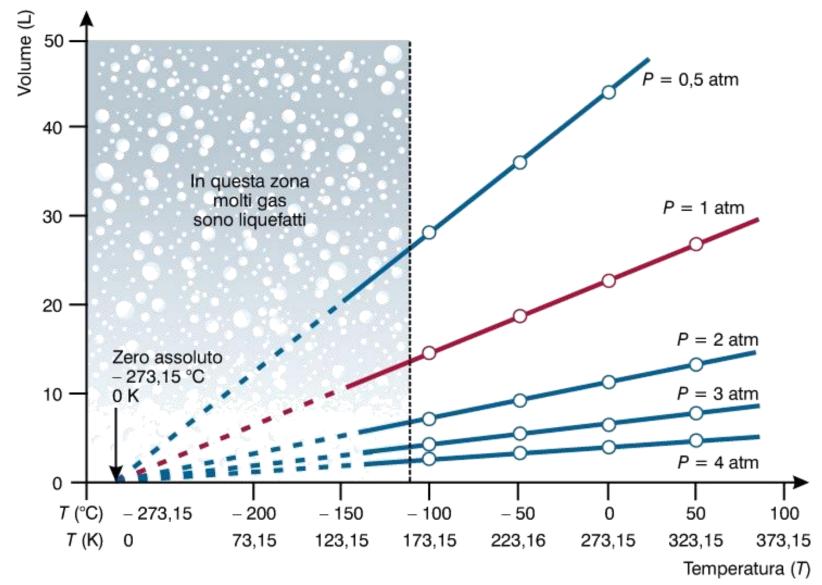






### Teoria cinetica dei gas





### Teoria cinetica dei gas

#### Legge di Gay-Lussac (1802)

Descrive la relazione tra pressione e temperatura a volume costante per una quantità fissa di gas.

UNIVERSITÀ DI TORINO

P/T = costante

Se il volume è costante, la pressione di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta.

oppure

P1/T1=P2/T2

**Proporzionalità Diretta** 

2.5atm 2.96atm 3.42atm

0°C 50°C 100°C

274K 323K 373K

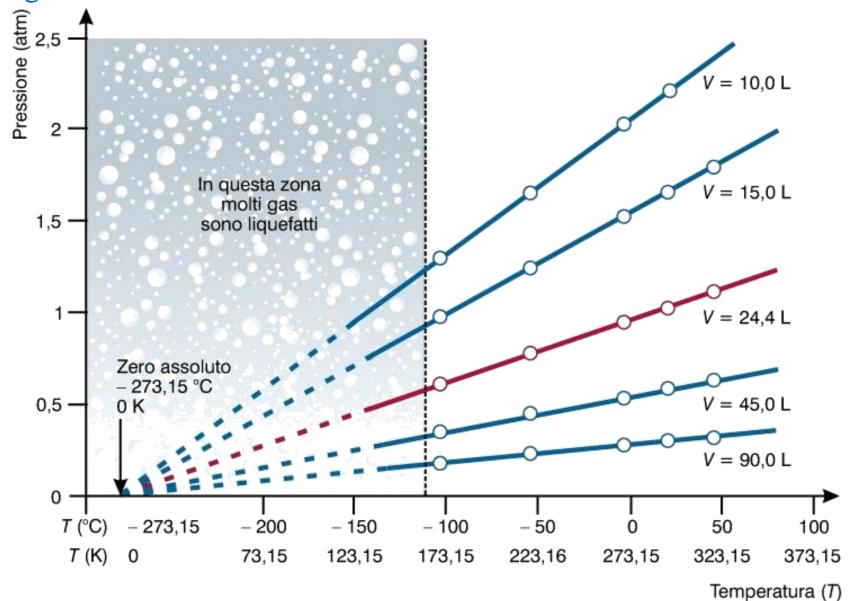


Aumentando la temperatura, aumenta la pressione.



Teoria cinetica dei gas





### Teoria cinetica dei gas

#### Principio di Avogadro (1811)

Descrive la relazione tra volume e quantità di gas (in moli) a pressione e temperatura costanti.

V/n = costante

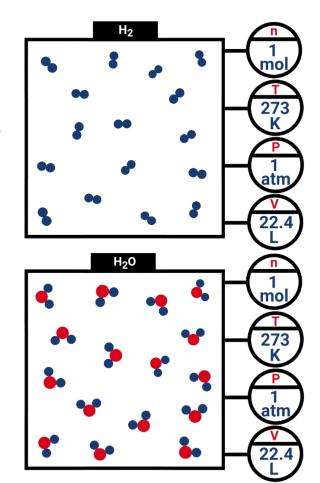
oppure  $V_1/n_1=V_2/n_2$  Proporzionalità Diretta

A pressione e temperatura costanti, il volume di un gas è direttamente proporzionale al numero di moli.

Maggiore è la quantità di gas, maggiore è il volume occupato.

1 mole di gas ha sempre un volume di 22.414 L

volume molare



La stessa quantità di gas, anche se costituiti da una quantità di atomi differenti, come l'idrogeno gassoso ed il vapore acqueo, in condizioni uguali di temperatura e di pressione, occupano lo stesso volume



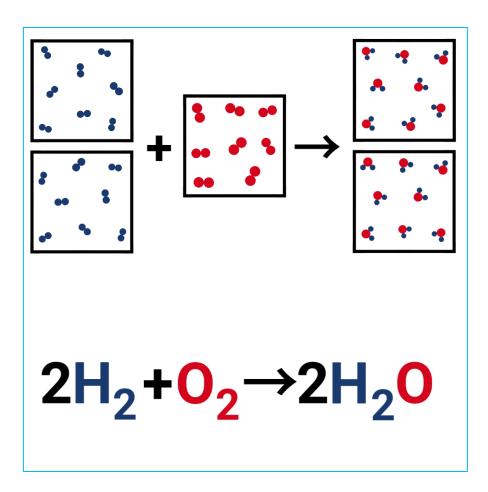


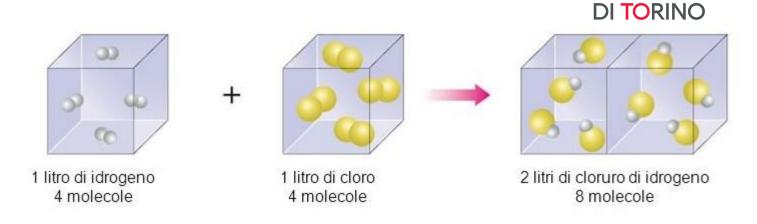
Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro

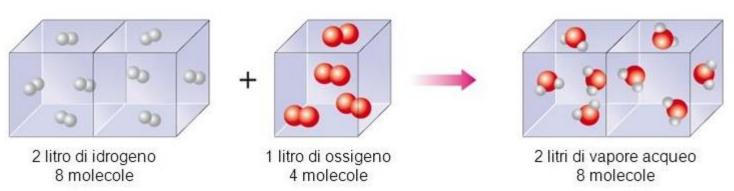


### Teoria cinetica dei gas

Applicazioni del principio di Avogadro









**UNIVERSITÀ** 

#### Gas ideali

La legge dei gas perfetti è il risultato della combinazione di tre leggi sperimentali:

• **Legge di Boyle** (pressione-volume, T costante):

PV = costante → La pressione è inversamente proporzionale al volume

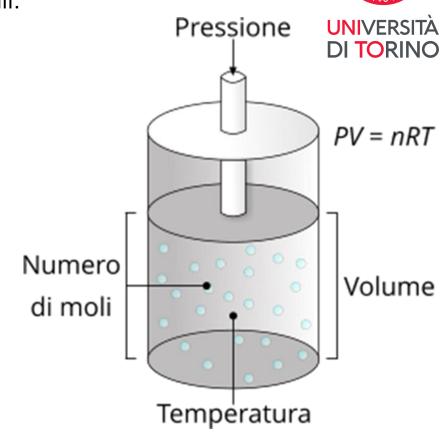
• **Legge di Charles-Gay-Lussac** (volume-temperatura, P costante):

 $V \propto T \rightarrow II$  volume è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta

• **Legge di Avogadro** (volume-moli, P,T costanti):

 $V \propto n \rightarrow II$  volume è direttamente proporzionale al numero di moli.

$$V \propto \frac{nT}{P}$$



Costante di Regnault (o dei gas ideali)

Legge dei gas perfetti

PV=nRT

R = costante universale dei gas ideali (0.0821 L·atm/mol·K)

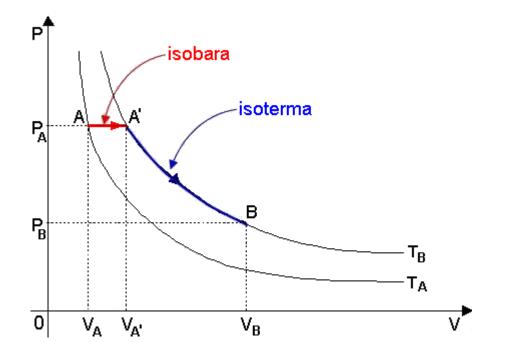


#### Gas ideali

Un gas ideale è un modello teorico di gas in cui le particelle (atomi o molecole) seguono le seguenti ipotesi semplificative:



- Le particelle del gas sono puntiformi → Hanno volume trascurabile rispetto al volume totale del recipiente.
- Non ci sono interazioni intermolecolari → Nessuna forza attrattiva o repulsiva tra le particelle.
- Le collisioni tra le particelle e con le pareti sono elastiche → Non c'è perdita di energia nelle collisioni.
- Il moto delle particelle è casuale e obbedisce alla teoria cinetica dei gas.
- L'energia cinetica media delle particelle dipende solo dalla temperatura.





#### Gas ideali

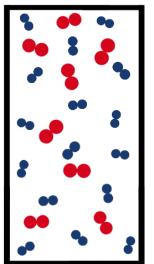
#### Legge di Dalton delle pressioni parziali (1801)

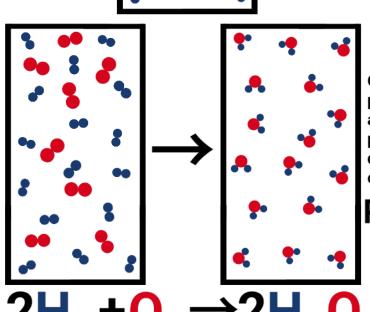
Stabilisce che la pressione totale di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali dei singoli componenti.

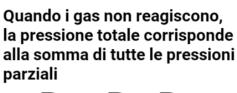
$$P_{\text{totale}} = P_1 + P_2 + \cdots + P_n$$

Ogni gas in una miscela esercita la propria pressione come se fosse da solo nel contenitore.

La pressione totale è quindi la somma delle pressioni di ciascun gas.







$$P_{\text{TOT}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2}$$

Quando i gas reagiscono, la pressione totale corrisponde alla somma di tutte le pressioni parziali dei prodotti, quindi bisogna considerare i coefficienti stechionetrici

$$P_{TOT} = P_{H_2O} = P_{H_2} = 2 \cdot P_{O_2}$$





John Dalton



#### Gas non ideali

La legge dei gas non ideali (equazione di Van der Waals) modifica quella dei gas ideali per tenere conto delle deviazioni osservate nel comportamento dei gas reali, soprattutto a basse temperature e alte pressioni.

Nei gas reali, infatti, le molecole occupano volume e si attraggono tra loro, cosa che l'equazione dei gas ideali non considera.

$$P_{ ext{ideale}} = P + rac{a}{V^2}$$

$$P+arac{n^2}{V^2}\left(V-nb
ight)=nRT$$

equazione di Van der Waals

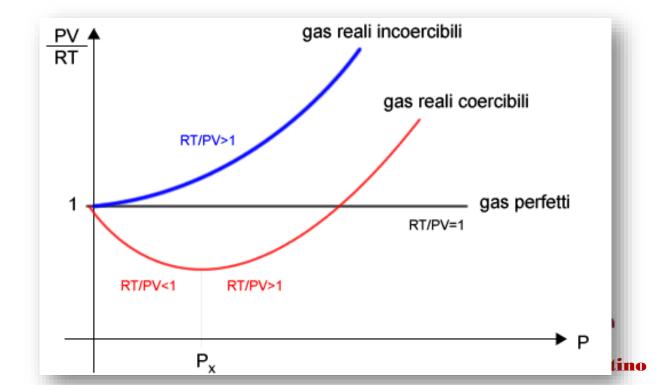
 $R \rightarrow costante (0,0821 L \cdot atm/mol \cdot K)$ 

a → parametro correttivo che tiene conto delle interazioni intermolecolari

 $b \rightarrow covolume$ 

Gas	a (atm L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )	b (L mol <sup>-1</sup> )
Не	0,034	0,0237
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,345	0,0322
Kr	2,318	0,0398
$H_2$	0,244	0,0266
$N_2$	1,390	0,0391
$O_2$	1,360	0,0318
$CO_2$	3,600	0,0430
$Cl_2$	6,490	0,0560
H <sub>2</sub> O	5,464	0,0305
NH <sub>3</sub>	4,170	0,0371
$CH_4$	2,253	0,0418



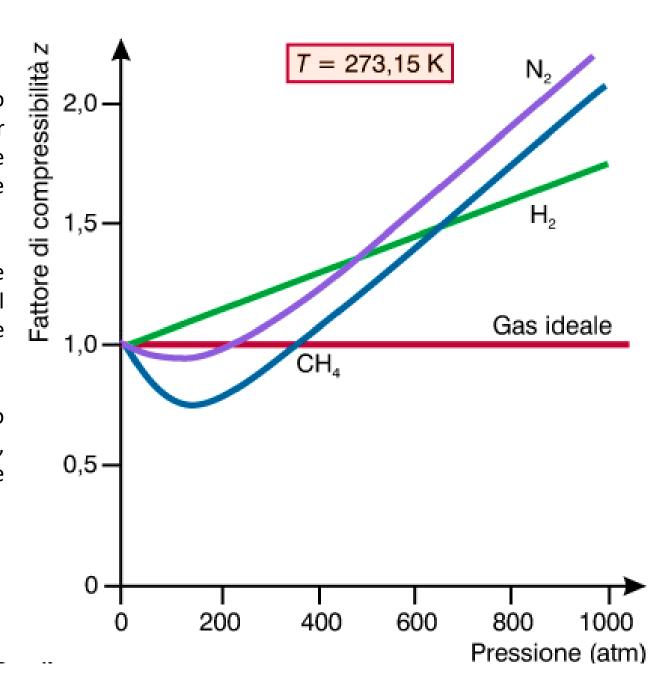


#### Gas non ideali

Il covolume è un termine introdotto nell'equazione di Van der Waals per correggere l'equazione dei gas ideali e tenere conto del volume proprio delle molecole di un gas reale.

Nel modello del gas ideale, si assume che le particelle siano puntiformi, quindi il volume disponibile per il movimento delle molecole sia esattamente V.

Nei gas reali le molecole hanno dimensioni finite e occupano uno spazio, riducendo il volume effettivamente disponibile.



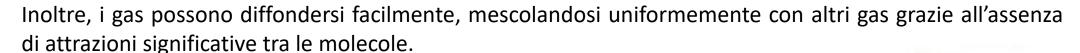




### Espansione e diffusione

I gas si espandono per occupare tutto il volume del contenitore in cui sono confinati.

Questa proprietà è dovuta al moto rapido e casuale delle molecole di gas, che si muovono liberamente in tutte le direzioni.





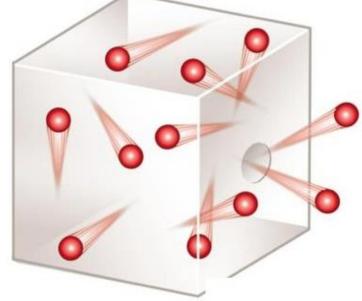
#### Legge effusione di Graham

$$\frac{\text{velocità di diffusione di A}}{\text{velocità di diffusione di B}} = \sqrt{\frac{\text{massa molare di B}}{\text{massa molare di A}}}$$

La legge di Graham implica che gas con masse molari minori si diffondono più rapidamente rispetto ai gas con masse molari maggiori.

**Diffusione**: È il processo mediante il quale le molecole di un gas si mescolano con quelle di un altro gas.

Effusione: È il processo in cui un gas passa attraverso una piccola apertura.





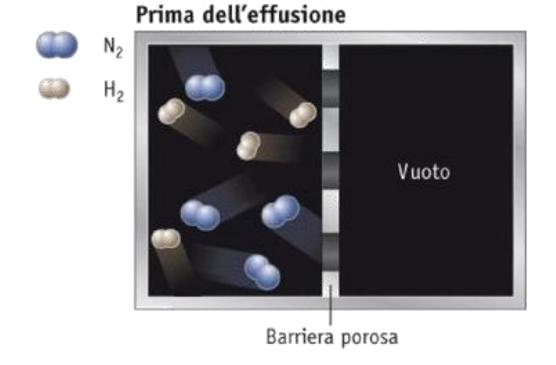
#### Effusione

Secondo la teoria cinetica dei gas, l'energia cinetica media delle particelle di un gas è proporzionale alla temperatura assoluta e può essere descritta dall'equazione

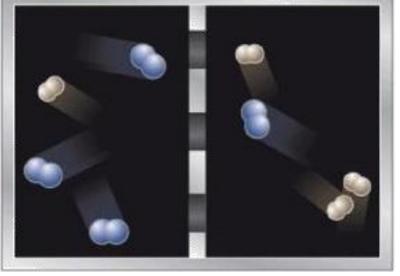


$$E_c=rac{1}{2}mv^2=rac{3}{2}k_BT$$

dove  $\mathbf{m}$  è la massa di una singola molecola,  $\mathbf{v}$  la velocità della particella,  $\mathbf{k}_{\mathrm{B}}$  la costante di Boltzmann e  $\mathbf{T}$  la temperatura assoluta.



#### **Durante l'effusione**





#### Effusione



$$v_{
m rms} = \sqrt{rac{3k_BT}{m}}$$

velocità quadratica media

$$m=rac{M}{N_A}$$
  $v_{
m rms}=\sqrt{rac{3k_BT}{M/N_A}}=\sqrt{rac{3RT}{M}}$  costante dei gas  $R=k_BN_A$ 

Secondo la legge di Graham, la velocità di effusione di un gas attraverso un foro di dimensioni ridotte, in assenza di collisioni tra le molecole, è proporzionale alla velocità quadratica media:

$$r \propto v_{
m rms} = \sqrt{rac{3RT}{M}}$$
  $ightharpoonup rac{r_1}{r_2} = rac{\sqrt{rac{3RT}{M_1}}}{\sqrt{rac{3RT}{M_2}}}$   $ightharpoonup rac{r_1}{r_2} = \sqrt{rac{M_2}{M_1}}$  legge di Graham



