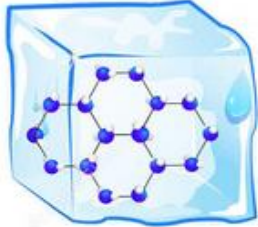


STATO SOLIDO

GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

Stati di aggregazione



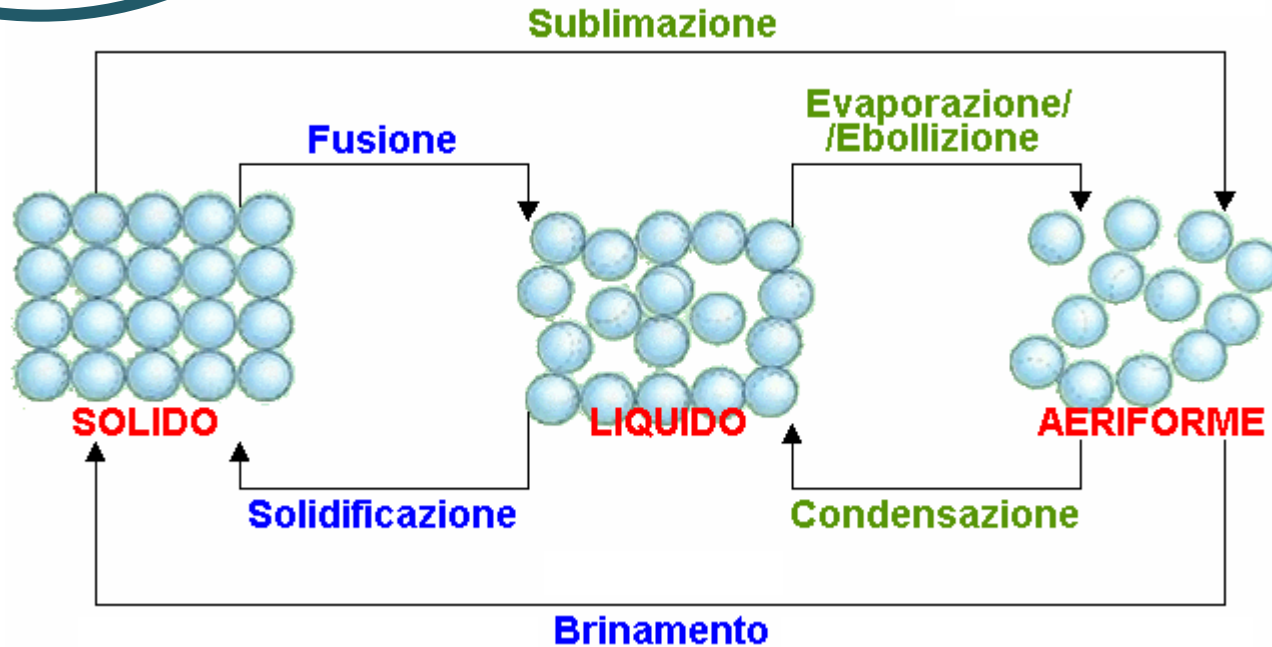
Solido



Liquido



Gassoso



Lo stato solido

- ✓ I solidi hanno forma e volume propri (incomprimibili e rigidi)
- ✓ Particelle strettamente interagenti
- ✓ Libertà di movimento quasi completamente soppressa: sono possibili solo oscillazioni intorno alla posizione di equilibrio
- ✓ Tutte le sostanze si possono trovare allo stato solido, in un intervallo di temperatura che dipende dalle interazioni fra le particelle: più sono deboli le interazioni fra particelle più sarà bassa la temperatura alla quale si avrà il passaggio allo stato liquido

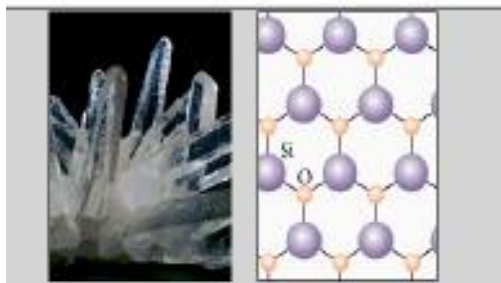
Lo stato solido

struttura

SOLIDI

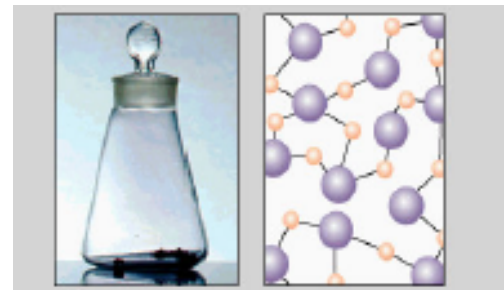
Cristallini

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



Amorfi

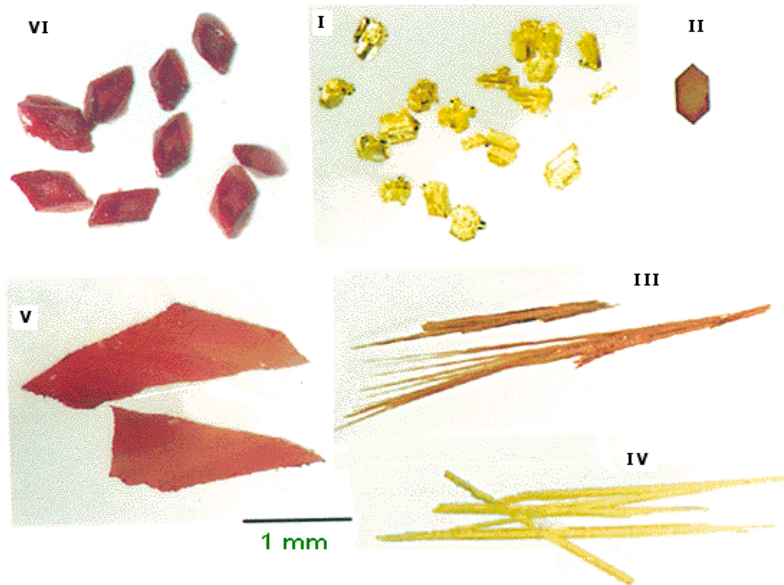
- disposizione disordinata delle particelle (analoga a quella dei liquidi)
- **isotropia**
- punto di fusione non ben definito



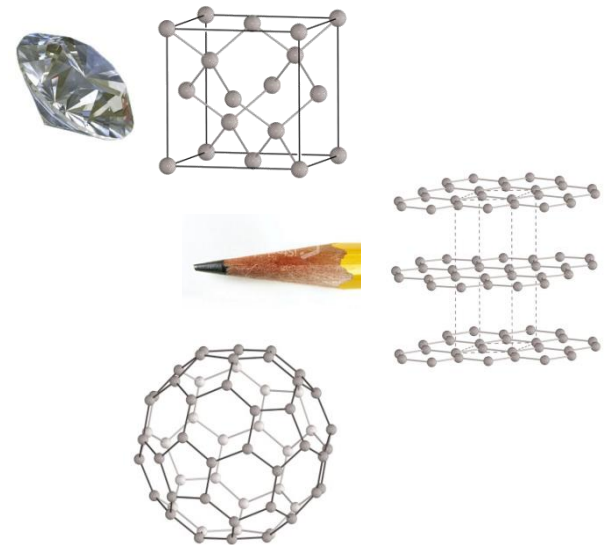
Lo stato solido

polimorfismo, allotropia e isomorfismo

Se una sostanza cristallizzando in condizioni diverse, dà origine a cristalli con struttura reticolare diversa si parla di **polimorfismo**. Se la sostanza che dà origine a cristalli diversi è una specie allo stato elementare si parla più correttamente di **allotropia**.



Forme polimorfiche di un derivato tiofenico



Forme allotropiche che C

Esistono anche casi di sostanze diverse che possono cristallizzare nella stessa forma, dando cristalli simili. Questo fenomeno è detto **isomorfismo**.

Lo stato solido

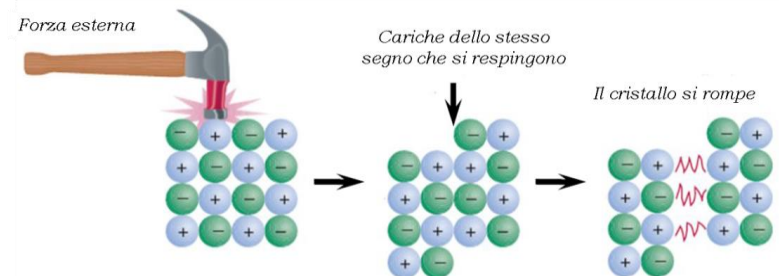
classificazione dei solidi cristallini

- ❖ Solidi ionici
- ❖ Solidi covalenti
- ❖ Solidi molecolari
- ❖ Solidi metallici

Solidi ionici

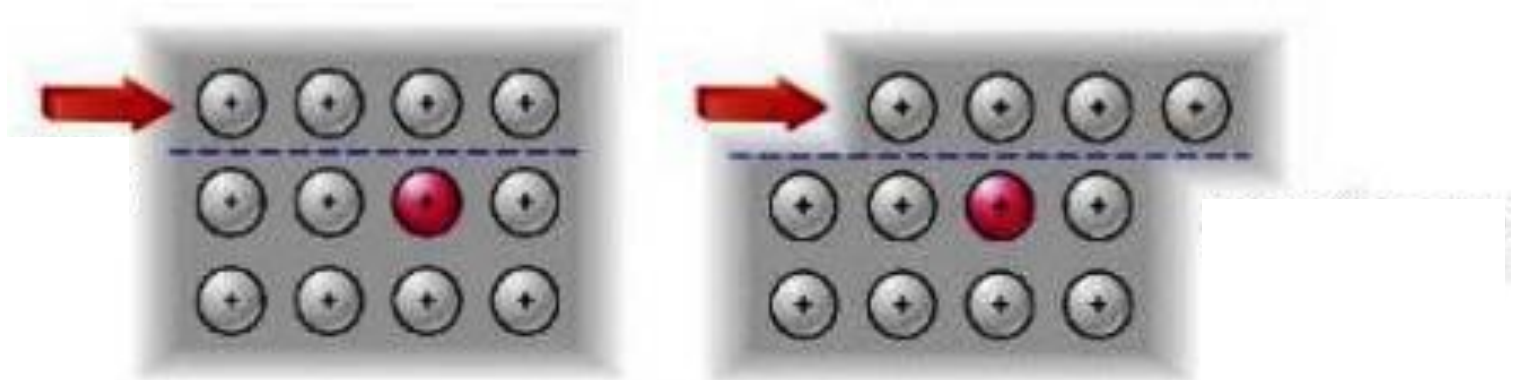
I solidi che si ottengono per formazione di legami ionici hanno caratteristiche comuni:

- Una struttura cristallina in cui, i nodi reticolari sono occupati da ioni positivi e negativi, tra i quali si esercita la forza di attrazione Coulombiana generando dei **legami ionici direzionali, con coordinazione 8 come per il CsCl, 6 come per il NaCl, e 4 come per il ZnS.**
- Sono solidi molto duri ma fragili a causa dell'esistenza di superfici preferenziali di sfaldamento
- Sono molto stabili e questo comporta **temperature di fusione relativamente alte** e **temperature di ebollizione ancora più alte** per cui è veramente difficile farli passare allo stato gassoso.
- Allo stato solido **non sono conduttori di corrente** mentre diventano buoni conduttori allo stato fuso
- Non conducono calore
- Sono solubili in solventi polari come l'acqua



Solidi metallici

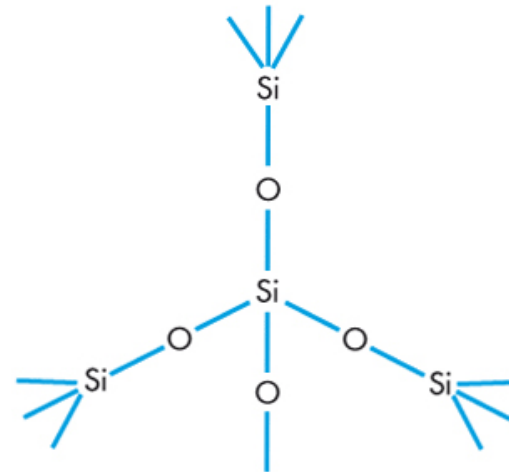
- Sono **buoni conduttori** infatti gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino;
- Sono **duttili**, cioè possono essere trasformati in fili sottili e **malleabili** (cioè possono essere ridotti in lamine) infatti gli elettroni mobili permettono agli ioni positivi del metallo di "scivolare" gli uni sugli altri, senza compromettere la compattezza della struttura.



Solidi covalenti

Tutti gli atomi nei nodi del reticolo cristallino dei solidi covalenti sono legati con legame covalente (silice, diamante, grafite).

- Temperatura di fusione molto alta
- In generale grande durezza
- Isolanti o semiconduttori
- Insolubili in acqua



I legami covalenti sono molto forti e quindi molto difficili da rompere.



Solidi molecolari

Sono costituiti da singole molecole mono- o poliatomiche (Xe, I₂, P₄, S₈ e gran parte dei composti organici) tenute insieme nel reticolo cristallino dalle forze di van der Waals.

- Temperatura di fusione bassa (alcuni si decompongono prima di fondere)
- Teneri
- Molto volatili
- Hanno strutture compatte



Cristalli reali

Un **cristallo ideale** è “infinito” e completamente ripetitivo

Queste condizioni non sono riscontrabili nei cristalli reali; la non-idealità talvolta considerata un disturbo, è spesso all’origine di favorevoli proprietà addizionali, molto utilizzate nella ingegneria dei materiali e nella fisica dello stato solido (drogaggio dei semiconduttori).

Tutti i solidi contengono **difetti** di qualche tipo e spesso questi hanno grande influenza su proprietà come la conduttività elettrica, la resistenza meccanica e la reattività chimica. I difetti possono essere:

- **Difetti puntiformi** : riguardano solo qualche posizione isolata del reticolo
- **Difetti lineari o dislocazioni**: dovuti a piani del reticolo disposti irregolarmente
- **Difetti superficiali**: difetti localizzati in superficie o all’interfaccia di due microcristalli adiacenti orientati in modo diverso

STATO AERIFORME

GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

Stati di aggregazione



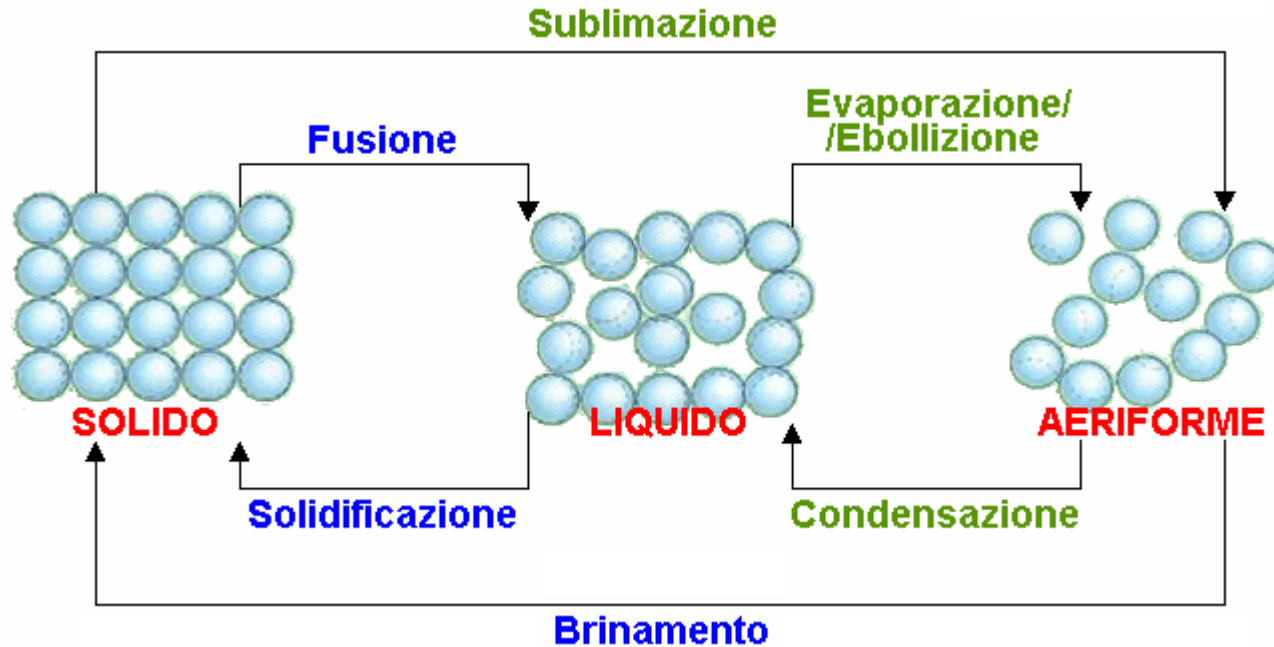
Solido



Liquido



Gassoso



I gas

Le sostanze allo stato gassoso sono caratterizzate da:

- Bassa viscosità
- Mancanza di forma e volume propri
- Alta comprimibilità
- Completa miscibilità tra loro

Le particelle gassose hanno **energia cinetica maggiore dell'energia di attrazione** per cui risultano scarsamente in interazione e libere di muoversi nelle tre direzioni dello spazio. Un gas perciò tende ad occupare tutto il volume che ha a disposizione.

Grandezze fondamentali per la descrizione di un gas

Pressione: misura della tendenza del gas ad espandersi. Dimensionalmente:

$$\frac{\text{forza}}{\text{superficie}} = \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} = Pa \quad (\text{Pascal})$$

L'unità di misura usata in pratica è l'atmosfera (atm)

$$1\text{atm} = 760 \text{ torr (o anche mmHg)} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$$

Volume: misura di una porzione di spazio. Dimensionalmente si usa il m^3 . Nell'uso pratico spesso viene usato il "litro" (1 l è il volume occupato da 1kg di acqua alla temperatura di 4.01°C)

$$1 \text{ l} = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Temperatura: è la misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo (ovvero è la misura del contenuto calorico di un corpo). Si hanno tre scale termometriche:

$^\circ\text{C}$	0	100
K	273.15	373.15
$^\circ\text{F}$	32	210

Il gas ideale

Caratteristiche di un **gas ideale**

1. Il moto delle particelle è costante e regolato dalle leggi del caso
2. Le particelle sono puntiformi e cioè prive di volume
3. Le particelle non interagiscono tra loro
4. Gli urti delle particelle sono elastici e istantanei

La principale differenza fra gas ideali e gas reali risiede nel tipo di urti che subiscono le particelle: in un gas reale gli urti non sono elastici.

Il comportamento di un **gas reale** può essere approssimato a quello di un gas ideale se:

- Le concentrazioni sono molto basse
- La pressione è bassa
- La temperatura è alta

La legge dei gas

Per un gas ideale, o per uno reale in condizioni di idealità, vale la relazione:

$$PV=nRT$$

Dove P: pressione (atm)

V: volume (L)

n: numero di moli (mol)

T: temperatura (K)

R: costante dei gas ($\frac{atm}{K \cdot mol}$)

Il valore di R può essere determinato sperimentalmente, ed è lo stesso indipendentemente dal gas considerato. A seconda delle unità di misura che si sceglie di usare R può assumere diversi valori numerici:

$$R = 0.08206 \frac{lit \cdot atm}{K \cdot mol}$$

$$R = 8.3143 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$R = 1.9872 \frac{cal}{K \cdot mol}$$

Volume molare

Definiamo **volume molare** di un gas il volume occupato da una mole di gas

$$V_m = RT/P$$

In **condizioni standard**, cioè alla temperatura di 0 °C (273,15 K) e alla pressione di 1 atm

$$V_m = 22,4 \text{ L}$$

per ogni gas che si possa considerare ideale

Densità assoluta e densità relativa

L'equazione di stato dei gas permette il calcolo della **densità assoluta** (d) di un gas, di massa molecolare MM :

$$d = \frac{g}{V} \quad \text{densità assoluta}$$

$$PV = nRT \rightarrow PV = \frac{g}{MM} RT \rightarrow \frac{g}{V} = \frac{P MM}{RT} \rightarrow d = \frac{P MM}{RT}$$

Si può inoltre ricavare la **densità relativa** (d_{rel}) di un gas di massa molecolare MM_1 rispetto a quella di un altro gas di massa molecolare MM_2 , nelle stesse condizioni di pressione e temperatura:

$$d_{rel} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{MM_1}{MM_2} \rightarrow MM_2 = MM_1 \frac{d_2}{d_1} = MM_1 d_{rel}$$

La densità relativa è indipendente dalle condizioni di T e P considerate ed è normalmente riferita a quella dell'idrogeno la cui $MM=1$

Miscela gassose

I gas possono essere mescolati fra loro in qualunque proporzione ottenendo sempre una miscela omogenea.

Per le caratteristiche che definiscono il gas perfetto, l'equazione di stato $PV=nRT$ è valida qualunque sia la natura chimica delle particelle gassose

Ad una data temperatura T e per un dato volume V la pressione di un gas è determinata solo dal numero totale di particelle e non dal tipo di gas

*Nelle stesse condizioni di T e P
10 mol di O_2
avranno la stessa pressione di una miscela composta da
5 mol N_2 + 5 mol Cl_2
e di una miscela composta da
3 mol di I_2 + 1 mol di O_2 + 6 mol di CH_4*

Prima legge di Avogadro

Consideriamo due gas diversi (A e B) **nelle stesse condizioni di P e T** possiamo scrivere:

$$\frac{P_A V_A}{RT_A} = n_A$$

$$\frac{P_B V_B}{RT_B} = n_B$$

Essendo $\left(\begin{matrix} P_A = P_B = P \\ T_A = T_B = T \end{matrix} \right)$ abbiamo $\text{cost} = \frac{P}{RT} = K'$

$$K' V_A = n_A$$

$$K' V_B = n_B$$

Lo stesso numeri di moli di due gas diversi nelle stesse condizioni di P e T occupa lo stesso volume

1 mol di qualsiasi gas a $T = 0^\circ\text{C}$ (273.15 K) e alla pressione di $P = 1 \text{ atm}$ occupa un volume di 22.41468 litri

Seconda legge di Avogadro

Consideriamo due gas diversi (A e B) **nelle stesse condizioni di V e T** possiamo scrivere:

$$\frac{P_A V_A}{RT_A} = n_A$$

$$\frac{P_B V_B}{RT_B} = n_B$$

$$\text{Essendo } \begin{pmatrix} V_A = V_B = V \\ T_A = T_B = T \end{pmatrix} \text{ abbiamo cost} = \frac{V}{RT} = K''$$

$$K'' P_A = n_A$$

$$K'' P_B = n_B$$

Lo stesso numero di moli di due gas diversi nelle stesse condizioni di V e T esercita la stessa pressione

Legge di Dalton

In un recipiente di volume V e alla temperatura T consideriamo una miscela di gas. Per questa si può scrivere:

$$P_1 V = n_1 RT, P_2 V = n_2 RT, \dots, P_m V = n_m RT$$

$$N_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + \dots n_m = \frac{P_1 V}{RT} + \frac{P_2 V}{RT} \dots \frac{P_m V}{RT}$$

$$N_{\text{tot}} = (P_1 + P_2 + \dots P_m) \frac{V}{RT}$$

$$N_{\text{tot}} = P_{\text{tot}} \frac{V}{RT}$$

$$P_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^m P_i$$

Legge di Dalton

Per un singolo componente della miscela si può scrivere:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \longrightarrow \frac{RT}{V} = \frac{P_i}{n_i}$$

Ma vale anche:

$$\frac{RT}{V} = \frac{P_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}} \quad \text{per cui si ricava} \quad \frac{P_i}{n_i} = \frac{P_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}} \quad \text{cioè} \quad P_i = P_{\text{tot}} \frac{n_i}{N_{\text{tot}}}$$

Si definisce **frazione molare** il rapporto $x_i = \frac{n_i}{N_{\text{tot}}} \longrightarrow P_i = x_i P_{\text{tot}}$

$$x_i = \frac{n_i}{N_{\text{tot}}} = \frac{P_i}{P_{\text{tot}}} = \frac{V_i}{V_{\text{tot}}}$$

Teoria cinetico-molecolare dei gas

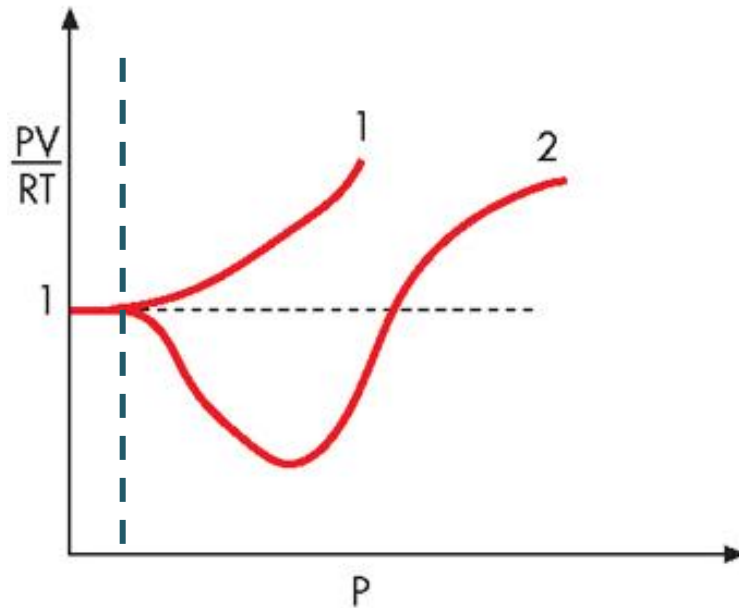
L'equazione di stato dei gas ideali descrive come i gas si comportano, ma non ne spiega il *perché*.

La teoria cinetico-molecolare utilizza le proprietà delle particelle di un gas per spiegarne il comportamento.

Pressione e temperatura vengono spiegate a livello molecolare:

- La **pressione** di un gas è causata dalle collisioni delle particelle di gas con le pareti del recipiente e il valore della pressione è determinato sia dalla frequenza che dalla forza con cui le particelle colpiscono le pareti.
- La **temperatura** assoluta di un gas è la misura dell'*energia cinetica media* delle particelle. Se due gas diversi sono alla stessa temperatura, le loro particelle hanno la stessa energia cinetica media.

I gas reali



Il fattore di comprimibilità è un modo per controllare se un gas si comporta idealmente.

Per una mole di gas ideale

$$\frac{PV}{RT} = 1 \quad \text{sempre.}$$

Per un gas reale, l'andamento è riportato in grafico.

Curva 1: gas incoercibile

Curva 2: gas coercibile che diventa incoercibile

Temperatura di Boyle: passaggio dal comportamento ideale a quello reale

I gas reali

Equazione di van der Waals

Correzione per il volume effettivo : le particelle reali occupano uno spazio pari a circa 4 volte il volume geometrico delle molecole, **covolume**

$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - nb$$

Correzione per la pressione reale: si devono considerare solo le interazioni attrattive che in corrispondenza delle pareti trattengono le particelle che avranno pressione minore di quelle del gas ideale



La pressione esercitata dipenderà dalla densità del gas n/V e dal numero di particelle che circondano ciascuna di quelle che urta la parete, cioè di nuovo da n/V quindi

$$P_{\text{ideale}} = P_{\text{reale}} + \frac{an^2}{V_{\text{reale}}^2}$$

L'equazione di stato per i gas reali è $(V_{\text{reale}} - nb)(P_{\text{reale}} + \frac{an^2}{V_{\text{reale}}^2}) = nRT$