

Stati di aggregazione della materia

L'energia cinetica delle molecole dipende dalla temperatura, aumentando con essa. Se un gas viene raffreddato, la sua temperatura diminuisce e così pure l'energia cinetica delle molecole. **Le forze intermolecolari**, invece, **non dipendono dalla temperatura** e quindi, man mano che il gas viene raffreddato, aumentano di importanza. Quando la temperatura è divenuta sufficientemente bassa da far sì che l'energia cinetica delle molecole non sia più in grado di farle sfuggire alle loro interazioni reciproche, il gas condensa e si trasforma in liquido.

La principale differenza fra un liquido e un gas consiste nella distanza media fra le molecole: in un gas l'energia cinetica delle molecole è tale da consentire loro di muoversi liberamente in tutto lo spazio disponibile; viceversa, in un liquido, le molecole sono "prigioniere" delle reciproche forze attrattive, che impediscono loro di allontanarsi le une dalle altre.

Stati di aggregazione della materia

In un liquido, pur non potendo allontanarsi le une dalle altre, le molecole possiedono comunque una ampia libertà di movimento. La struttura di un liquido rimane ampiamente disordinata.

Se un liquido viene raffreddato, l'energia cinetica delle molecole diminuisce ulteriormente: ciò avviene fino a che l'energia cinetica delle molecole diventa piccola in confronto all'energia dovuta alle forze intermolecolari. A questo punto la libertà di movimento viene drasticamente limitata e le molecole rimangono bloccate in posizioni fisse e regolari dalle forze intermolecolari: il liquido solidifica.

La struttura di un solido presenta un ordine a lungo raggio: le forze intermolecolari determinano una disposizione tridimensionale regolare delle molecole o ioni che lo costituiscono.

Stati di aggregazione della materia

- **solido**: fase caratterizzata da volume e forma propri
- **liquido**: fase caratterizzata da volume proprio, ma non da forma propria (assume la forma del contenitore)
- **gas**: fase priva di volume e forma propri

I gas

Molti elementi e composti sono gassosi a pressione e temperatura ambiente; molte reazioni producono o consumano gas. Lo studio delle proprietà fisiche dei gas è dunque importante.

Le grandezze fisiche utili alla descrizione di un gas sono la **pressione, il volume, la temperatura e il numero di moli del campione.**

La pressione è definita in generale come la forza esercitata per unità di area su una certa superficie in direzione normale ad essa. Quindi, la pressione si ottiene come:

$$P = F/A$$

dove F è il modulo della componente della forza perpendicolare alla superficie di area A

L'unità di misura SI della pressione è il Pascal (Pa). Il Pascal è un'unità di misura derivata:

$$[P] = \frac{[F]}{[A]} = \frac{[ma]}{[l^2]} = \frac{\left[\frac{m}{l} \frac{l}{t^2} \right]}{\left[\frac{m}{l} \frac{l}{t^2} \right]} = \frac{Kg \frac{m}{s^2}}{m^2} = \frac{Kg}{ms^2} = Pa$$

I gas

Un'altra unità di misura molto usata per la pressione è l'atmosfera (atm). L'atmosfera è definita come la pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 760 mm. Tale pressione non dipende dalla sezione della colonna di mercurio, ma è proporzionale alla sua altezza:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{hAd_{\text{Hg}}g}{A} = hgd_{\text{Hg}}$$

Un sottomultiplo molto usato dell'atmosfera è il torricelli (torr) o millimetro di mercurio (mmHg), definito come 1/760 di atmosfera.

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

I gas ideali

I gas ideali sono quei gas che hanno le seguenti caratteristiche:

- le particelle che costituiscono il gas, che possono essere trattate come delle sfere rigide, hanno tutte ugual massa e hanno un volume proprio (covolume) trascurabile rispetto a quello occupato dall'intero gas
- le particelle interagiscono tra loro solo attraverso urti elastici (dove viene conservata l'energia cinetica totale), ovvero si possono ritenere trascurabili le forze di coesione e qualunque tipo di energia delle particelle diversa dall'energia cinetica.

Le quattro grandezze che descrivono completamente un gas (temperatura, pressione, volume e numero di moli) non sono indipendenti, ma esiste una relazione che le lega. Tale relazione prende il nome di **equazione di stato**. Ne segue che, per descrivere lo stato termodinamico di una gas è sufficiente specificare tre sole di esse.

I gas ideali

Si trova sperimentalmente che tutti i gas sono descritti dalla medesima equazione di stato, quando la pressione sia sufficientemente bassa.

Si utilizza pertanto tale relazione per definire un modello di gas, che viene detto **gas ideale**. L'equazione di stato che definisce un gas ideale è:

$$PV = nRT$$

Nell'equazione del gas ideale, P è la pressione, V è il volume, n è il numero di moli e T è la temperatura assoluta. R è una costante detta "costante universale dei gas". Il suo valore numerico dipende dalle unità di misura con cui si esprimono le altre grandezze.

$$R = 0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

I gas ideali

Per un gas ideale in condizioni di equilibrio, una qualsiasi delle quattro grandezze caratteristiche può essere ricavata dall'equazione di stato, note le altre tre.

La legge del gas ideale vale per ogni stato di equilibrio, per cui se un gas ideale compie una trasformazione fra due stati di equilibrio, i valori delle grandezze caratteristiche nei due stati di equilibrio sono correlati:

$$P_1V_1 = n_1RT_1$$

$$P_2V_2 = n_2RT_2$$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{n_1T_1}{n_2T_2}$$

I gas ideali

La legge del gas ideale può essere equivalentemente espressa in funzione della densità (d) di un gas:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = \frac{\frac{G}{M}}{V} RT = \frac{G}{MV} RT = \frac{d}{M} RT$$

Come si vede dalle relazioni su scritte, da misure di P , V e T di una massa nota di gas (G), si può ricavare la sua massa molare M :

$$M = G \frac{RT}{PV}$$

Miscela di gas: legge di Dalton

La legge del gas ideale è completamente indipendente dalla natura del gas (nel senso che è obbedita da qualunque gas, purché la pressione sia sufficientemente bassa). Ne segue che essa rimane valida anche per miscele di più gas: in tal caso, il numero di moli da usare è la somma del numero di moli di tutti i componenti della miscela:

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT = RT \sum_i n_i$$

La pressione totale esercitata da una miscela gassosa può essere suddivisa nei contributi dovuti a ciascun componente:

$$P = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \sum_i P_i$$

Il termine $P_i = n_i RT / V$ è la pressione che il componente i -esimo eserciterebbe se occupasse **da solo** il volume V alla temperatura T : tale pressione si chiama **pressione parziale** del componente i -esimo.

Miscela di gas

Dalla definizione di pressione parziale si ha:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\frac{RT}{V} \sum_i n_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i$$

dove x_i è la frazione molare del componente i-esimo.

Per quanto appena visto, la pressione parziale di un componente in una miscela si ottiene direttamente dalla sua **frazione molare**, nota la pressione totale della miscela:

$$P_i = x_i P$$

Inversamente, la pressione parziale di un gas in una miscela può essere vista come una misura della sua concentrazione

Equazione di Van der Waals

La legge del gas ideale è seguita con buona approssimazione da tutti i gas a pressioni sufficientemente basse. Tuttavia, a pressioni più elevate, si osservano delle deviazioni dal comportamento ideale.

La pressione che un gas esercita sulle pareti del recipiente che lo contiene è dovuta agli urti delle molecole contro le pareti. A basse pressioni, la concentrazione del gas in molecole per unità di volume è bassa ($n / V = P / RT$) e quindi due molecole di gas si incontrano raramente. Ad alte pressioni, l'"affollamento" è maggiore e gli incontri fra le molecole del gas sono più frequenti. Quando due molecole si incontrano, esercitano mutue forze di attrazione intermolecolari: ciò fa sì che per un certo tempo, le due **molecole restino associate**:



La frequenza degli incontri è proporzionale alla concentrazione dei due partners:

$$\text{Frequenza} \propto \text{conc. } X \cdot \text{conc. } X = (n / V)^2$$

Equazione di Van der Waals

Le forze di attrazione intermolecolare **diminuiscono la frequenza degli urti** contro le pareti del recipiente e quindi la **pressione esercitata dal gas risulta minore di quella "ideale"**.

Un altro effetto provocato dalla pressione elevata di un gas è in relazione al volume effettivamente disponibile.

Le molecole del gas hanno un loro volume: tale volume diventa apprezzabile in confronto al volume del recipiente quando la **densità del gas in molecole per unità di volume è elevata** (e ciò si verifica ad alte pressioni: $n/V = P/RT$).

In tali condizioni, il volume disponibile per il gas è in realtà minore del volume geometrico effettivamente disponibile, perché parte di esso è in realtà riempito dalle molecole.

Equazione di Van der Waals

Esistono diverse equazioni di stato dei gas che cercano di tenere conto di questi aspetti di non idealità. Una fra le più note è l'equazione di Van der Waals:

$$\left[P + a \frac{n^2}{V^2} \right] \cdot [V - nb] = nRT$$

Nell'equazione di Van der Waals, la pressione e il volume misurabili vengono corretti per gli effetti appena discussi, in modo che il prodotto della pressione corretta per il volume corretto sia ancora uguale al valore "ideale" (nRT).

Si è detto che ad alte pressioni, la pressione esercitata dal gas reale è minore di quella che eserciterebbe un gas ideale a causa delle forze di attrazione intermolecolari. Per questo motivo, la pressione misurabile viene aumentata della quantità $a(n/V)^2$, dove a è un parametro che dipende dalla natura del gas e il termine $(n/V)^2$ esprime la dipendenza di questo effetto dalla frequenza di incontro fra le molecole del gas.

Equazione di Van der Waals

Ad elevate pressioni, il volume occupato dalle molecole non può essere trascurato: per questo motivo, il volume misurabile ("geometrico") viene diminuito di una quantità proporzionale al numero di molecole del gas (il termine nb). Anche il parametro b dipende dalla natura del gas e può essere interpretato come il volume occupato da una mole di gas. Una stima del parametro b è fornita dalla misura del volume molare del composto allo stato liquido.

Tabella 3E.1

I parametri di van der Waals*

Gas	a/(bar·L ² ·mol ⁻²)	b/(L·mol ⁻¹)	Gas	a/(bar·L ² ·mol ⁻²)	b/(L·mol ⁻¹)
Gas nobili			Gas e vapori organici polari		
elio	0,0346	$2,38 \times 10^{-2}$	ammoniaca	4,225	$3,71 \times 10^{-2}$
neon	0,208	$1,67 \times 10^{-2}$	acqua	5,537	$3,05 \times 10^{-2}$
argon	1,355	$3,20 \times 10^{-2}$	monossido di carbonio	1,472	$3,95 \times 10^{-2}$
cripton	5,193	$1,06 \times 10^{-2}$	solfito di idrogeno	4,544	$4,34 \times 10^{-2}$
xenon	4,192	$5,16 \times 10^{-2}$	Gas e vapori organici apolari		
Alogeni			metano	2,303	$4,31 \times 10^{-2}$
fluoro	1,171	$2,90 \times 10^{-2}$	etano	5,507	$6,51 \times 10^{-2}$
cloro	6,343	$5,42 \times 10^{-2}$	propano	9,39	$9,05 \times 10^{-2}$
bromo	9,75	$5,91 \times 10^{-2}$	benzene	18,57	$11,93 \times 10^{-2}$
Gas inorganici apolari					
idrogeno	0,2452	$2,65 \times 10^{-2}$			
ossigeno	1,382	$3,19 \times 10^{-2}$			
diossido di carbonio	3,658	$4,29 \times 10^{-2}$			

* All'interno di ciascuna categoria le sostanze sono ordinate secondo la massa molare crescente.

Stato solido

In un **solido cristallino**, gli atomi, le molecole o gli ioni sono impaccati assieme in un **arrangiamento ordinato**. Tali solidi presentano tipicamente superfici piane, con angoli tra le facce e un arrangiamento tridimensionale ben definiti.

Ionici – covalenti

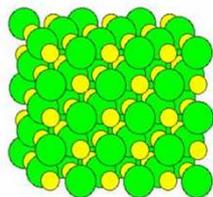
Molecolari - metallici

Esempi di solidi cristallini includono i diamanti e il quarzo cristallino

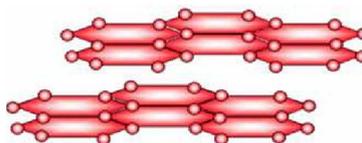
I **solidi amorfi** non sono caratterizzati da una struttura ordinata delle particelle del solido. Non presentano facce, angoli e forme ben definite. Spesso sono costituiti da miscele di molecole non ben impaccate tra loro, o che presentano un'elevata flessibilità nell'impaccamento.

Esempi di solidi amorfi includono il vetro e la gomma

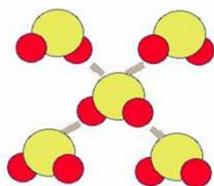
Solidi cristallini



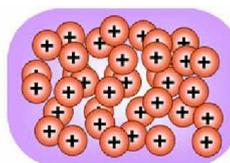
Solidi cristallini ionici: NaCl



Solidi cristallini covalenti: grafite



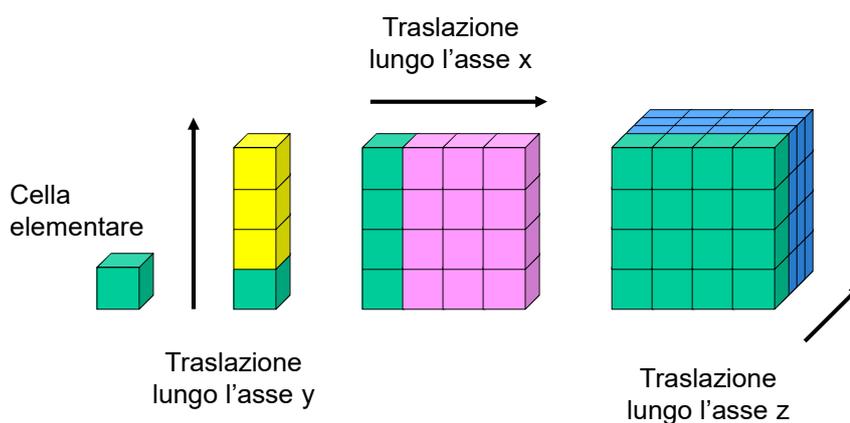
Solidi cristallini molecolari: ghiaccio



Solidi metallici

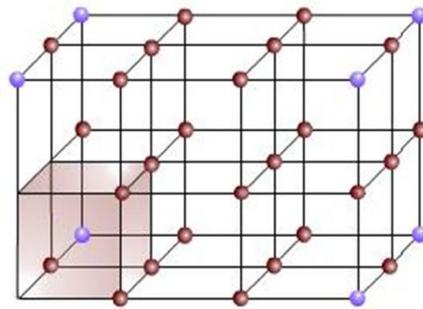
Solidi cristallini

Un solido cristallino può essere costruito a partire da una cella elementare utilizzando operazioni di traslazione

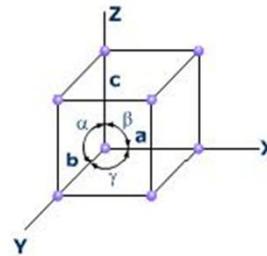


Solidi cristallini

In generale, una celle elementare può essere definita come il più piccolo volume di un solido a partire dal quale tutto il cristallo può essere costruito tramite la ripetizione per traslazione in 3D .



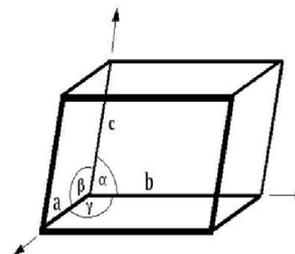
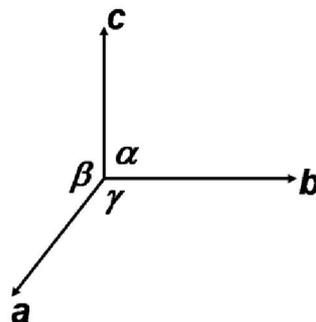
Representation of space lattice and unit cell



Representation of dimensions of a unit cell

Solidi cristallini

In 3D, la cella elementare è un parallelepipedo caratterizzato da 3 vettori base \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} che partono da uno stesso vertice e dagli angoli α , β , e γ , formati tra i vettori (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{c}, \mathbf{a}) e (\mathbf{a}, \mathbf{b}) come mostrato in figura.



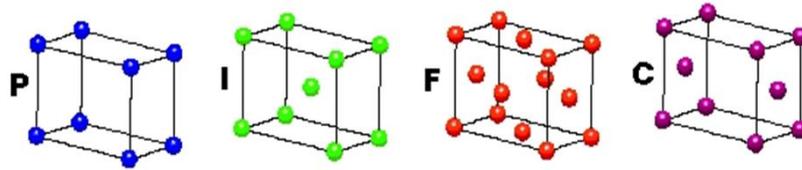
Lattice parameters

a, b, c

α , β , γ

Solidi cristallini

Tipi di celle elementari



P	Simple
I	Body-centred
F	Face-centred
C	Base(side)-centred

Solidi cristallini

RETICOLO CRISTALLINO

Un reticolo è definito come una ripetizione ordinata di punti.

Va osservato che nella definizione di reticolo non vengono considerati atomi o altro elemento fisico, ma solamente punti nello spazio. Un reticolo fornisce solamente una «ricetta» che determina come le unità atomiche o molecolari vengono ripetute nello spazio per formare la struttura cristallina.

Sono state individuate 7 classi di reticoli cristallini, che differiscono per la simmetria e l'orientazione nello spazio dei vettori base. La combinazione tra le 7 classi di reticoli e i tipi di celle elementari hanno portato all'individuazione di 14 reticoli fondamentali, detti reticoli di Bravais.

No.	Crystal class	Intercepts on Axes	Angles between Axes	Bravais space lattice
1	Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, body-centred, face-centred
2	Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, body-centred
3	Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, body-centred, face-centred, Base(side)-centred
4	Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple
5	Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple
6	Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple, base-centred
7	Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple

The 14 possible BRAVAIS LATTICES

{note that spheres in this picture represent lattice points, not atoms!}

