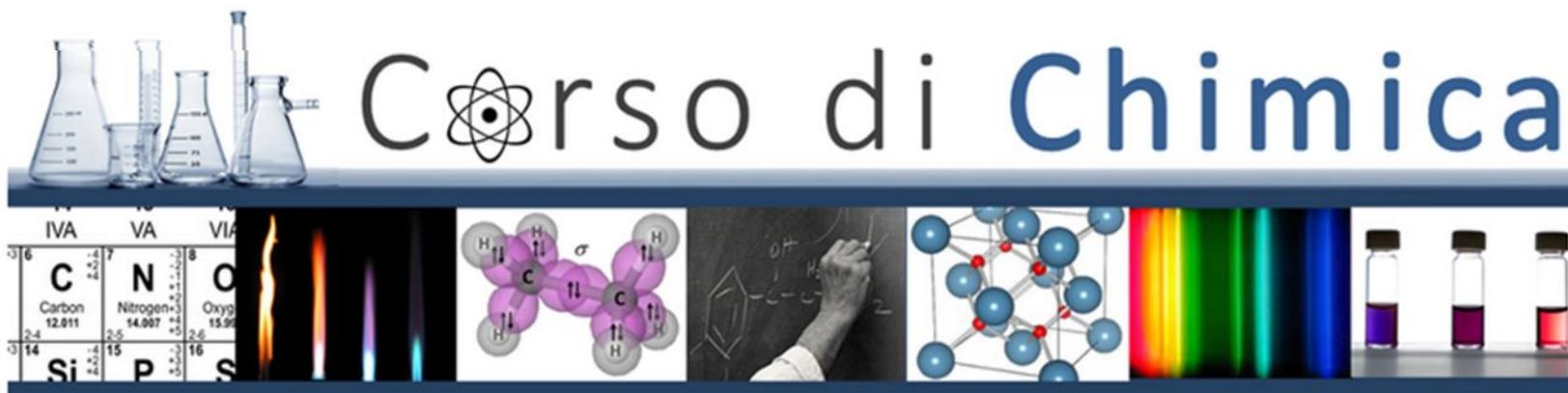




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

Alois Bonifacio

(abonifacio@units.it)

Stati di aggregazione e transizioni di fase

A. A.
2020-21
Università di Trieste

lo stato gassoso



stato gassoso o aeriforme

stato di aggregazione della materia nel quale atomi e molecole sono legati da forze molto deboli, caratterizzato dall'assenza di volume e forma propri.

definito da

p, V, T, n

gas

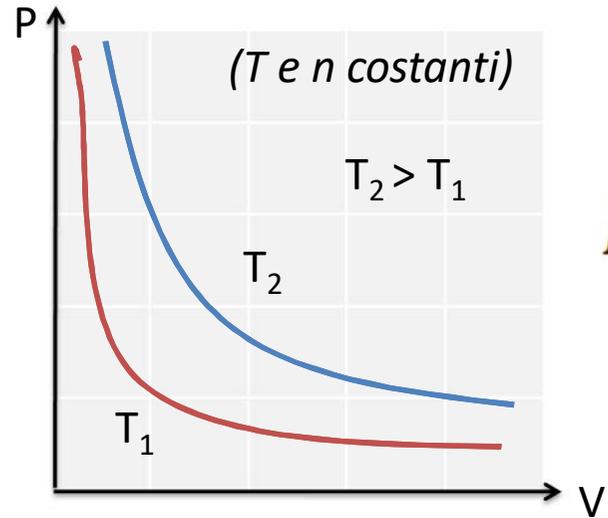
sostanza che si trova allo stato gassoso a T e p ordinarie

vapore

stato gassoso di una sostanza che si trova nello stato liquido o solido a T e p ordinarie



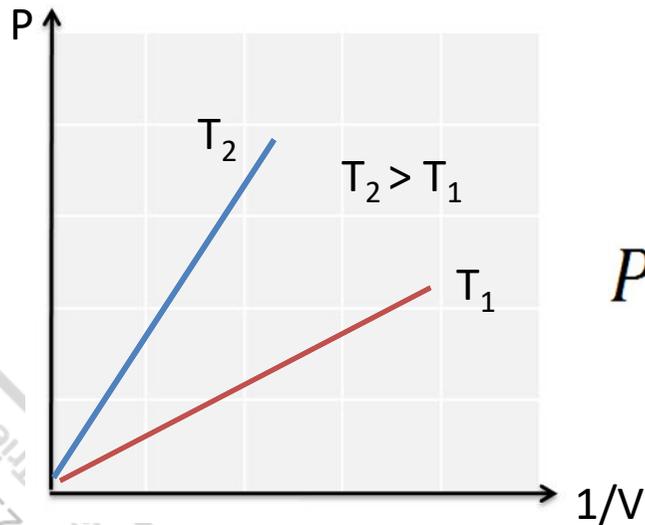
la legge di Boyle



$$PV = \text{costante}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

R. Boyle



$$P = \text{costante} \cdot \frac{1}{V}$$

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Università
2020-21
A. A.
Trieste

la legge di Charles

“a pressione costante, il volume di una data quantità di gas varia linearmente con la temperatura”

$$V = \text{costante} \cdot T \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

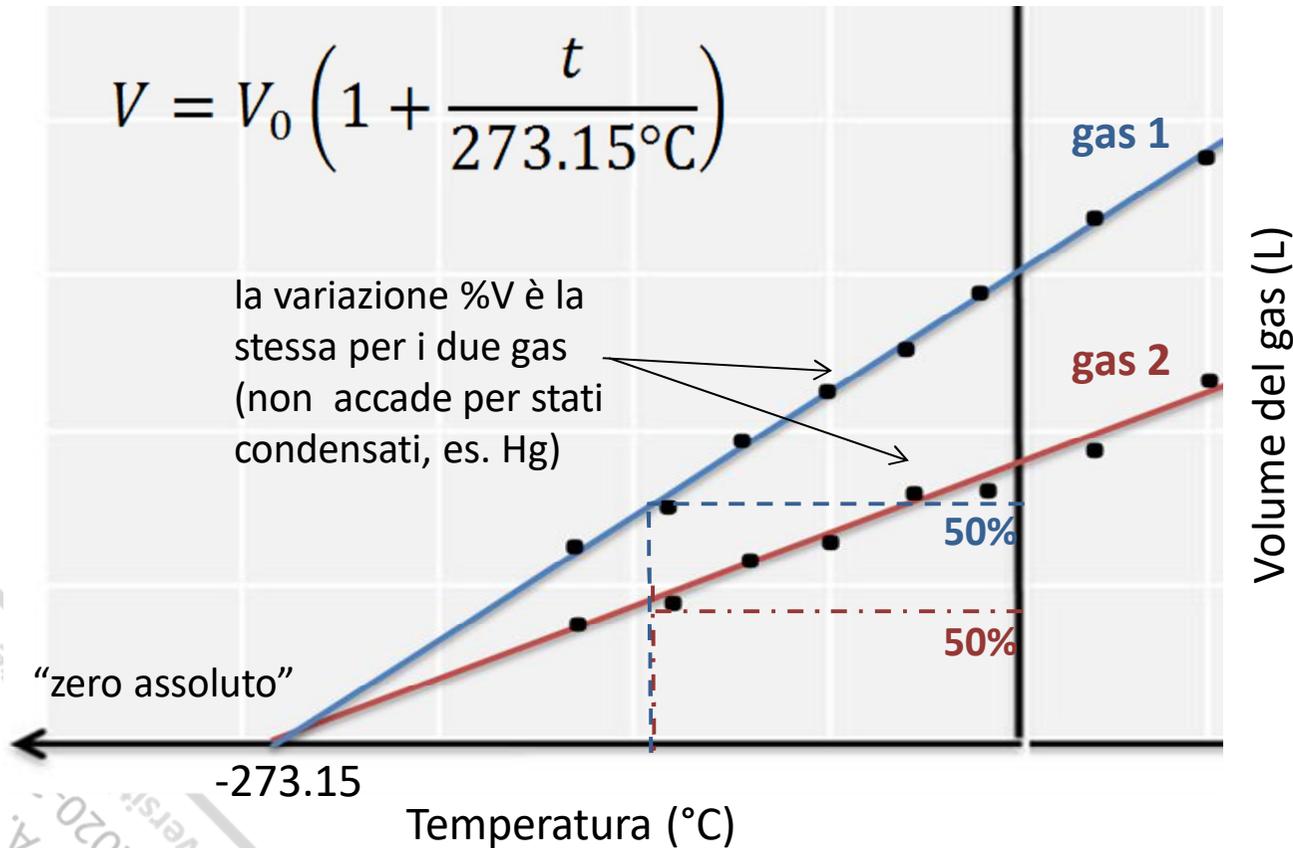
J. A. C. Charles



slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15^\circ\text{C}} \right)$$

la variazione %V è la stessa per i due gas (non accade per stati condensati, es. Hg)



A.A. -
2020 -
Università

la legge di Avogadro

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

ipotesi di Avogadro

“Volumi uguali di gas diversi, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle”

legge di Avogadro

“il volume di un gas, in determinate condizioni di temperatura e pressione, è direttamente proporzionale alla quantità del gas”



$$V = \text{costante} \cdot n$$

Università di Trieste
2020-21
A. A.

la legge dei gas "ideali" (o "perfetti")

(equazione di stato dei gas ideali o perfetti)

Legge di Boyle

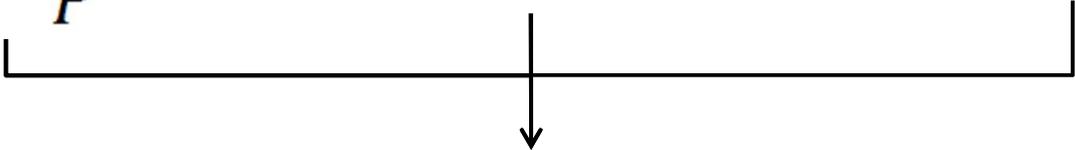
$$V \propto \frac{1}{P}$$

Legge di Charles

$$V \propto T$$

Legge di Avogadro

$$V \propto n$$


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

$$V = R \frac{nT}{P}$$

limiti di validità

vale per tutti i gas a temperature e pressioni vicine a quelle ambiente, ma non per alte pressioni o basse temperature

costante universale dei gas

$$R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$PV = nRT$$

le equazioni di stato

$$PV = nRT$$

● — ● **equazione di stato**

relazione matematica tra due o più funzioni (o variabili) di stato di un sistema materiale

funzione (o variabile) di stato ●

grandezza fisica o proprietà di un sistema che dipende solamente dal suo stato attuale, e non dal particolare cammino seguito per arrivarvi (es. p , V , T)

$$PV = nRT$$

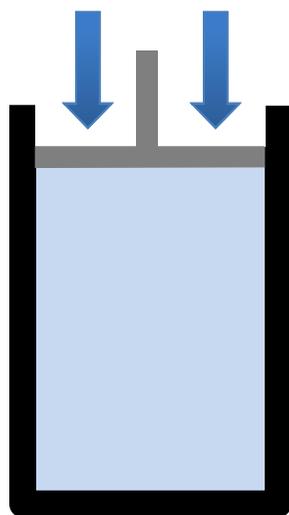
$$P = (nRT) \frac{1}{V}$$

$$V = \left(\frac{nR}{P}\right) T$$

$$P = \left(\frac{nR}{V}\right) T$$

P costante

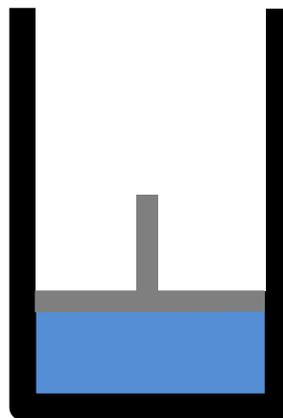
V costante



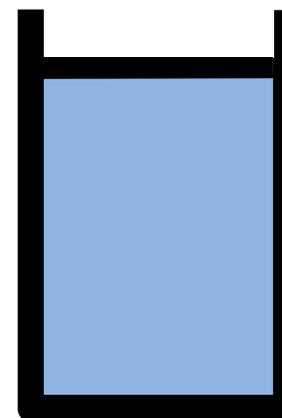
pressione



T costante



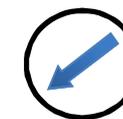
temp.



temp.



press.



condizioni convenzionali



condizioni normali (c.n.)

0°C (273.15 K), 1 atm

condizioni standard (t.p.s.)

25°C (298.15 K), 1 atm



densità dei gas

$$PV = nRT \quad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad \frac{m}{VM} = \frac{P}{RT} \quad d = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT}$$

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

miscela di gas (legge di Dalton)

pressione parziale

“la pressione che un gas eserciterebbe se fosse da solo nel recipiente”

$$P_A = n_A \frac{RT}{V}$$

$$P_{totale} = P_A + P_B + P_C + (\dots) = \sum_i P_i$$

“la pressione totale di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali dei singoli gas”

$$P_{tot} = n_{tot} \frac{RT}{V}$$

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_{tot}} \quad \text{“frazione molare”}$$

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

descrizione macroscopica

in termini di grandezze fisiche osservabili

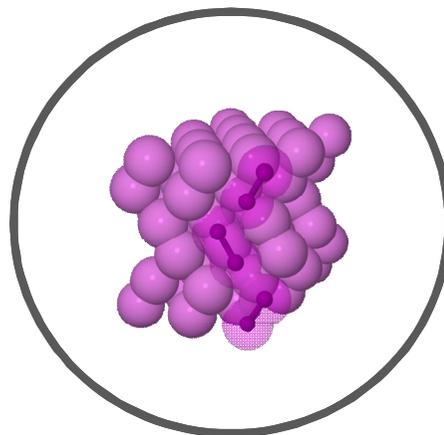
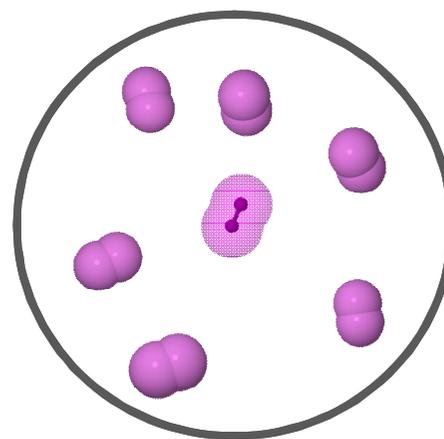


descrizione microscopica

in termini atomico-molecolari

$$PV = nRT$$

P, V, T



teoria cinetica dei gas (1857-1871)

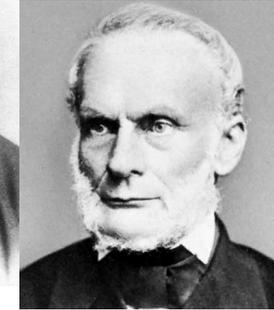
J. C. Maxwell



L. Boltzmann



R. Clausius



slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

1. un gas puro consiste in un grande numero di molecole identiche separate da distanze che sono grandi rispetto alle loro dimensioni (puntiformi, massa non nulla)
2. le molecole del gas sono costantemente in moto, in direzioni casuali e con una distribuzione di velocità
3. le molecole non esercitano forze tra di esse, ed in assenza di collisioni si muovono in linea retta con velocità costante
4. le collisioni con le pareti del contenitore sono elastiche

la pressione del gas è dovuta alle collisioni delle
particelle con le pareti del contenitore

si può dimostrare che:

numero di
particelle

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

velocità
quadratica
media

massa di
una particella

$pV = nRT$

$$\frac{1}{3} N m \overline{v^2} = nRT$$

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{N_A} \left(\frac{1}{3} N_A m \overline{v^2} \right)$$

$$\overline{K} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{N_A} RT = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\frac{1}{3} N_A m \overline{v^2} = RT$$

$$\frac{3}{2} k_B T$$

energia cinetica media
di una singola particella

temperatura

$$\overline{K} = \frac{3}{2} k_B T$$

relazione tra energia e T

(definizione “microscopica”)

*la temperatura è una misura
dell' **energia cinetica***

(per una mole di gas)

$$R = k_B \cdot N_A$$

$$\overline{K} = \frac{3}{2} RT$$

velocità
quadratica
media

temperatura

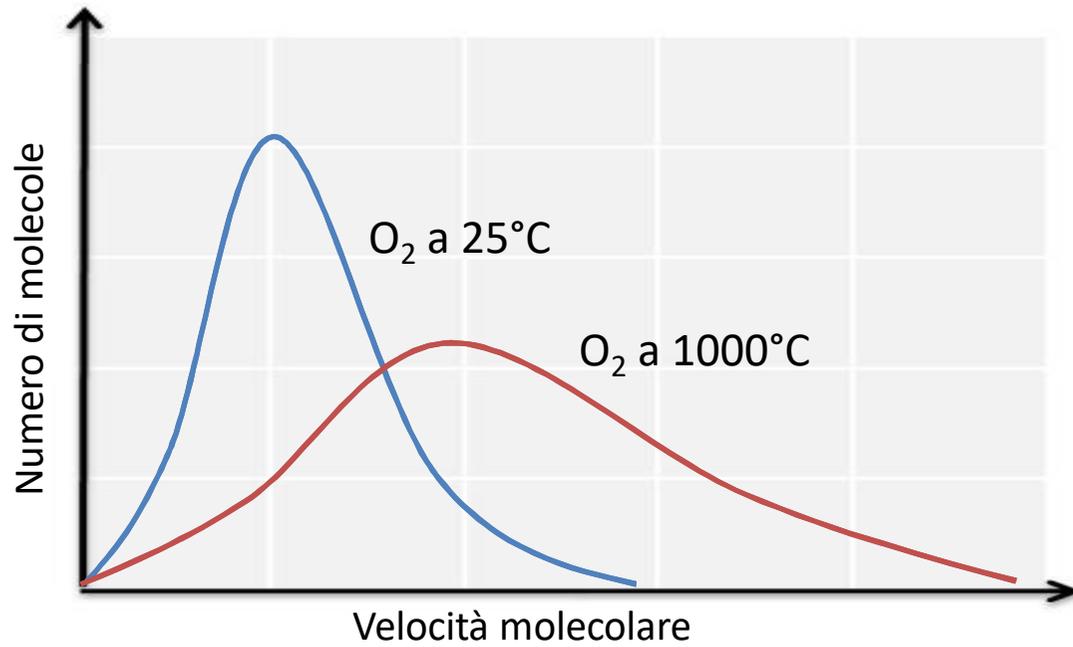
$$\frac{1}{3} N_A m \overline{v^2} = RT$$

relazione tra velocità molecolare e T

(definizione “microscopica”)

*la temperatura è correlata alla
velocità molecolare*

che velocità hanno le particelle del gas?

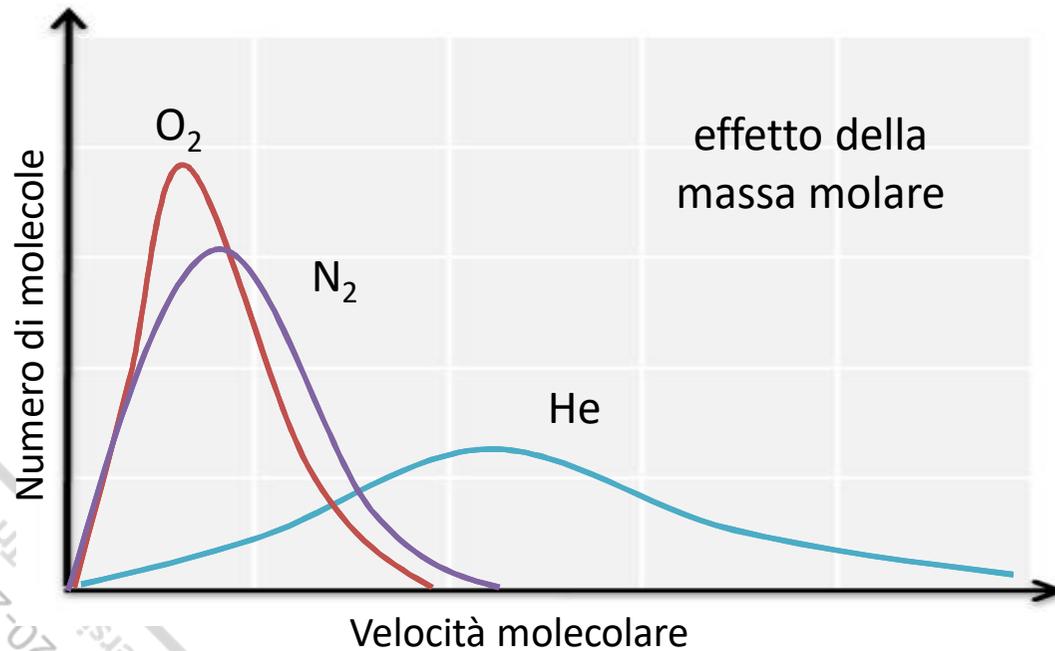


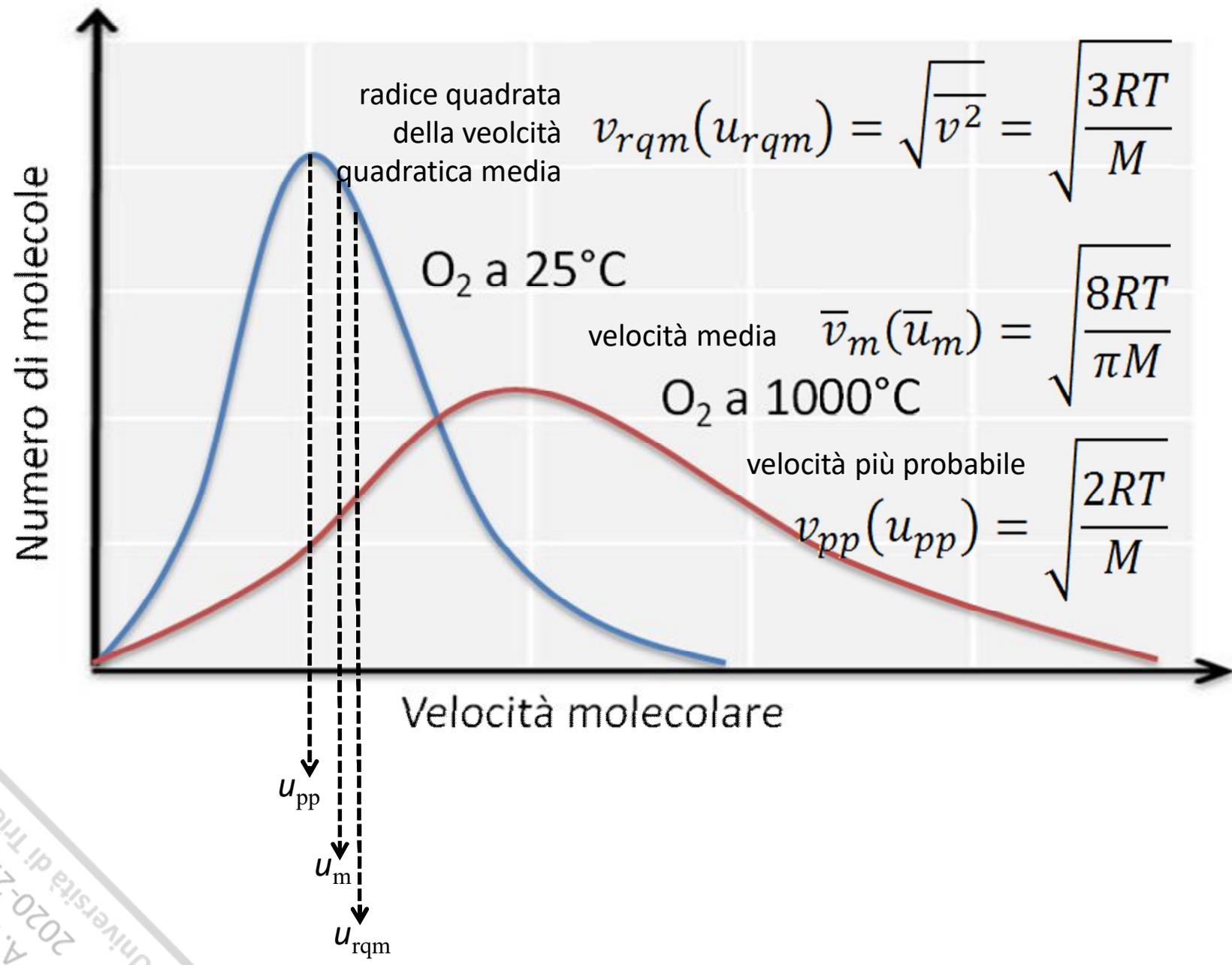
distribuzione delle
velocità molecolari di
Maxwell - Boltzmann

velocità media

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

↑
massa molare





*che fatti spiega
la teoria cinetica?*

1. COMPRIMIBILITA'

2. BOYLE

minore volume
maggiore densità
più collisioni
più pressione

3. CHARLES

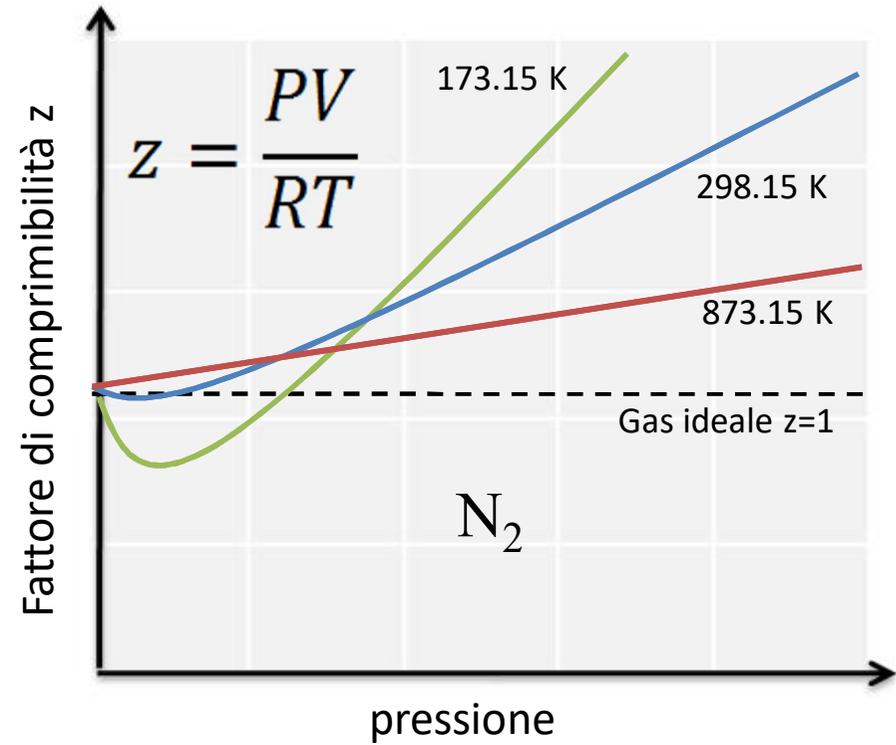
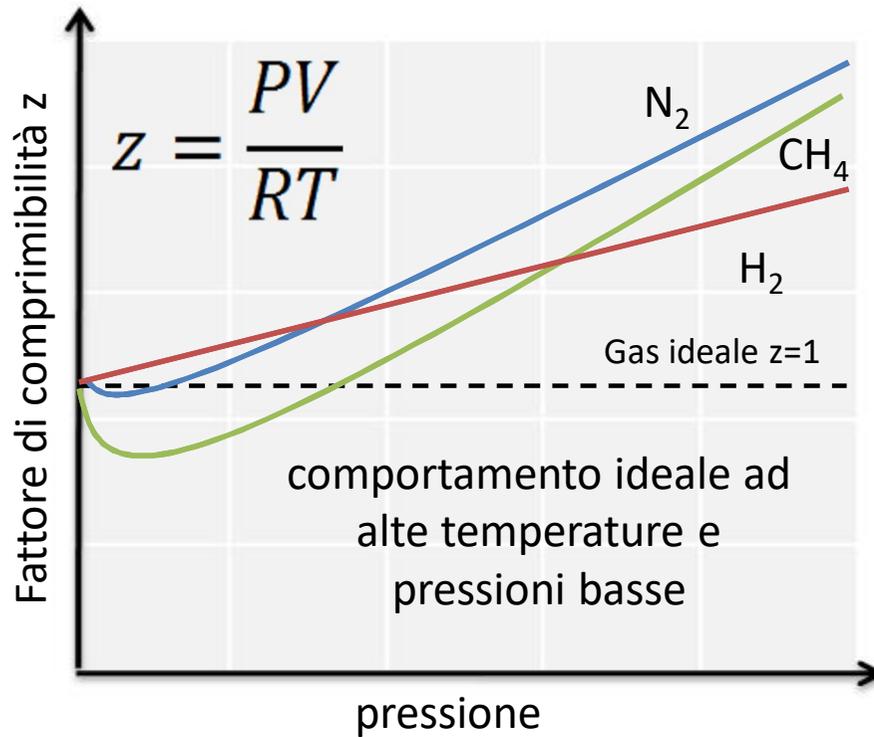
minore temperatura
minore velocità
meno collisioni
meno pressione

4. AVOGADRO

più molecole
più collisioni
più pressione
espansione

gas "ideali" e gas "reali"

slides
delle lezioni
A. BONI



gas ideale *gas che obbedisce all'equazione di stato $PV=nRT$ (IUPAC)*

gas reale *gas che NON obbedisce all'equazione di stato $PV=nRT$*

A. A.
2020-21
Università di Trieste

equazione di van der Waals

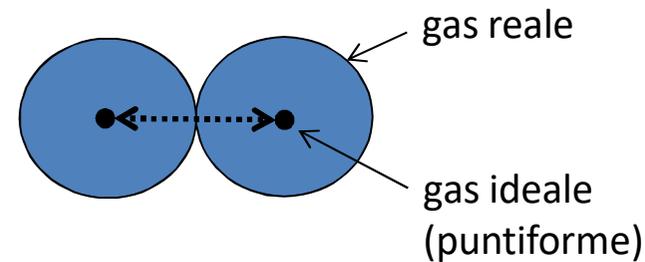
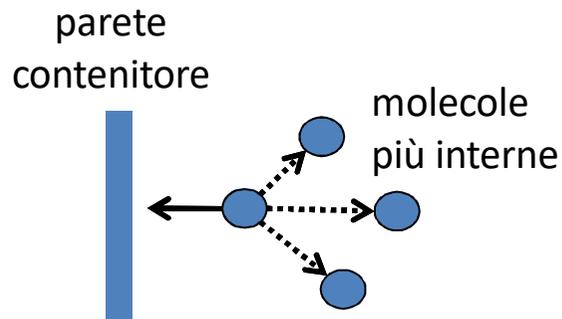
$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$P_{reale} = P_{ideale} - a(n/V)^2$$

termine dovuto alla presenza di
forze intermolecolari
*la pressione è minore a causa
dell'attrazione tra molecole*

$$V_{reale} = V_{ideale} + nb$$

termine dovuto al
volume non-nullo occupato
dalle molecole
(b, "volume escluso" o "covolume")
*il volume è maggiore a causa delle
dimensioni molecolari*



stato solido

*stato della materia nella quale i corpi hanno
forma e volume propri*

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

solidi classificabili in base a **3 criteri**

natura del
legame chimico

grado di ordine
strutturale

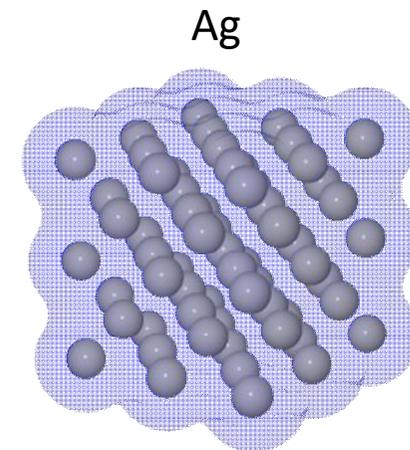
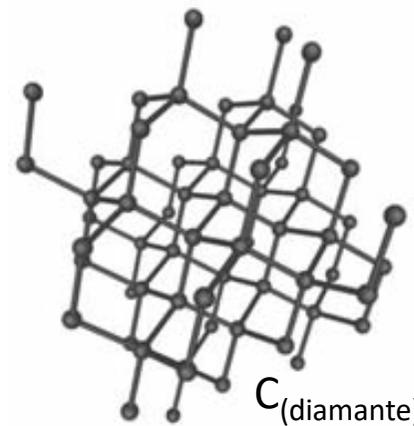
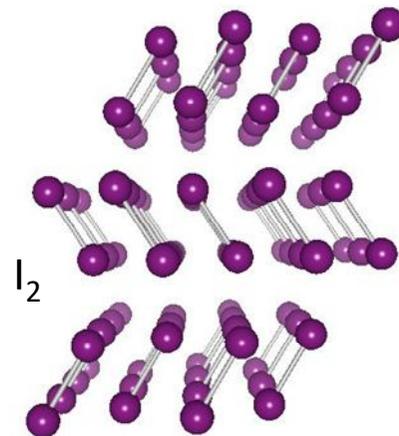
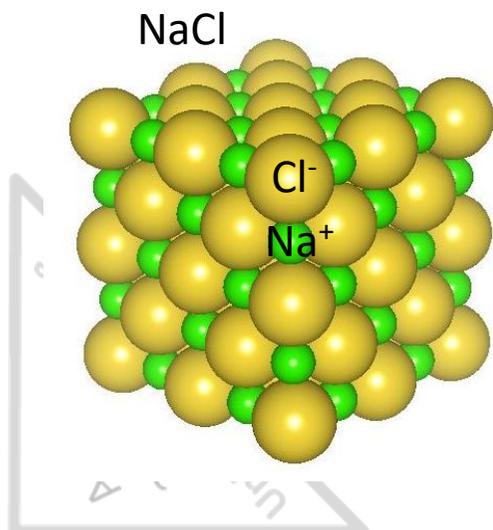
stechiometria

A. A.
2020-21
Università di Trieste

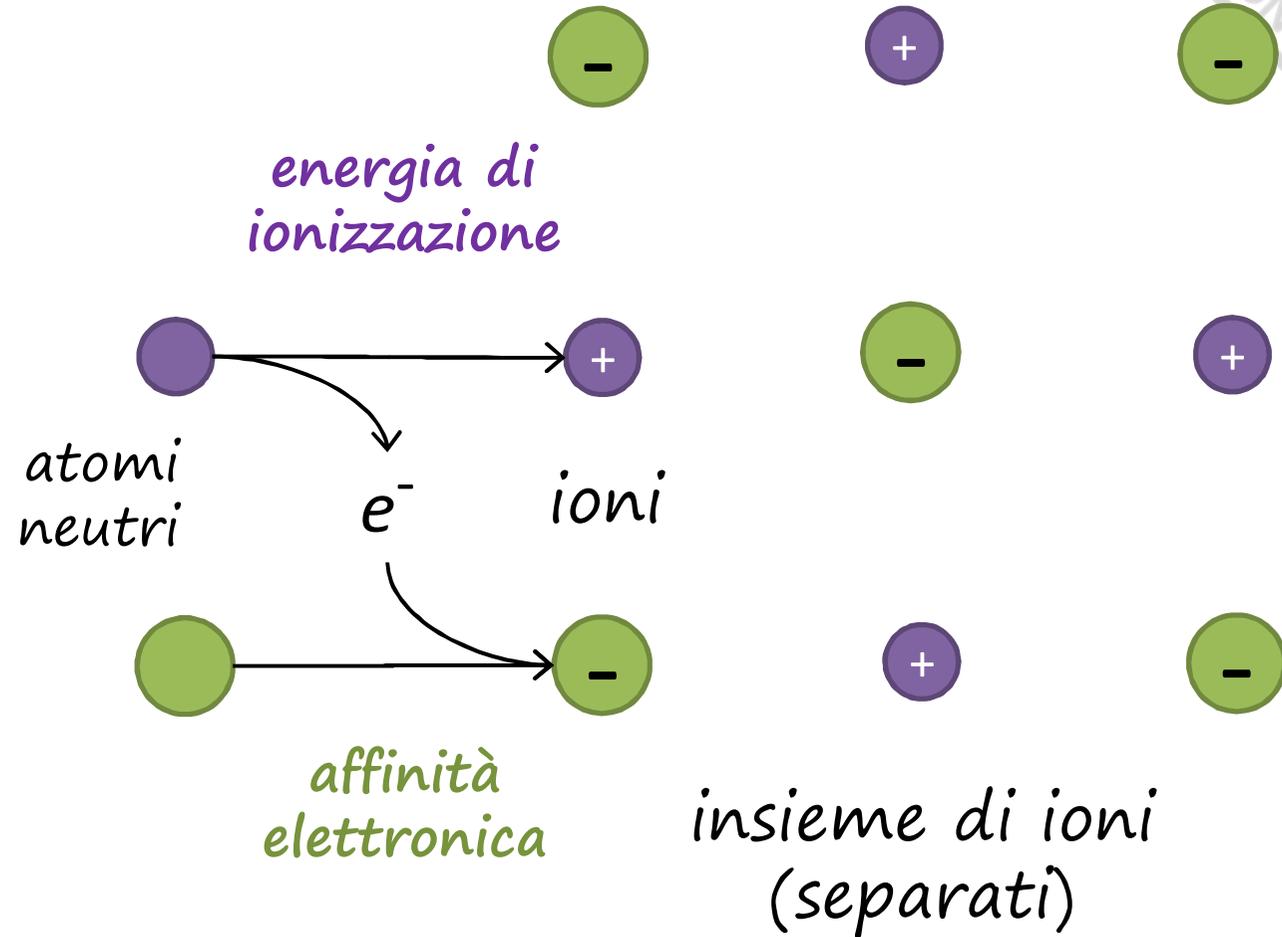
(1) natura del legame chimico

slides
delle lezioni
A. BONIFAZI

Tipo di solido	Particelle in un solido	Forze tra le particelle	Proprietà fisiche	Esempi
Ionico	Cationi e anioni	Attrazioni elettrostatiche	Duri e lucenti, alto punto di fusione, bassa conducibilità di calore ed elettricità	NaCl, CaO, MgBr ₂
Molecolare	Atomi o molecole	Forze di London, dipolo-dipolo, e/o legame idrogeno	Leggermente teneri, punto di fusione basso o medio, bassa conducibilità di calore ed elettricità	CH ₄ , C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucosio), H ₂ O, Kr
Struttura covalente	Atomi	Legame covalente	Molto duri, punto di fusione elevato, bassa conducibilità di calore ed elettricità	C (diamante), SiO ₂ (quarzo), SiC, BN
Metallico	Atomi	Legame metallico	Teneri o duri, da basso ad alto punto di fusione, buona conducibilità del calore ed elettrica	Na, Fe, Au, Ag, Al



i solidi ionici

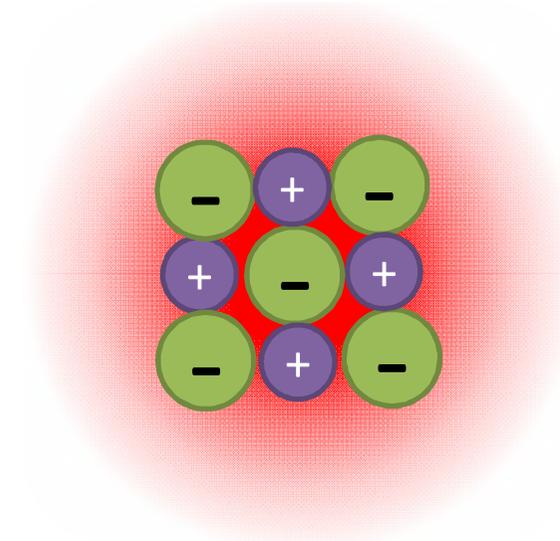


fattori coinvolti
nel legame ionico

i solidi ionici

energia reticolare

energia liberata nel
processo di formazione
del reticolo cristallino
solido a partire dagli ioni
isolati allo stato gassoso



equazione di
Born-Landè

$$E_{retic} = - \frac{N_A M |z^+| |z^-| e^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

costante di Madelung (pointing to M)
cariche ioni (pointing to $|z^+|$ and $|z^-|$)
distanza reciproca (pointing to r_0)
esponente di Born (pointing to n)

i solidi ionici

energia reticolare

energia liberata nel processo di formazione del reticolo cristallino solido a partire dagli ioni isolati allo stato gassoso

energia reticolare aumenta con cariche ioni

	M	n	r_0	E_{retic}
Na ⁺ Cl ⁻	1.74	9.1	2.82 Å	-787 kJ/mol
Mg ²⁺ O ²⁻	1.74	9.1	2.10 Å	-4113 kJ/mol

equazione di Born-Landè

r_0, M, n

determinati
sperimentalmente

$$E_{\text{retic}} = - \frac{N_A M |z^+| |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

costante di Madelung

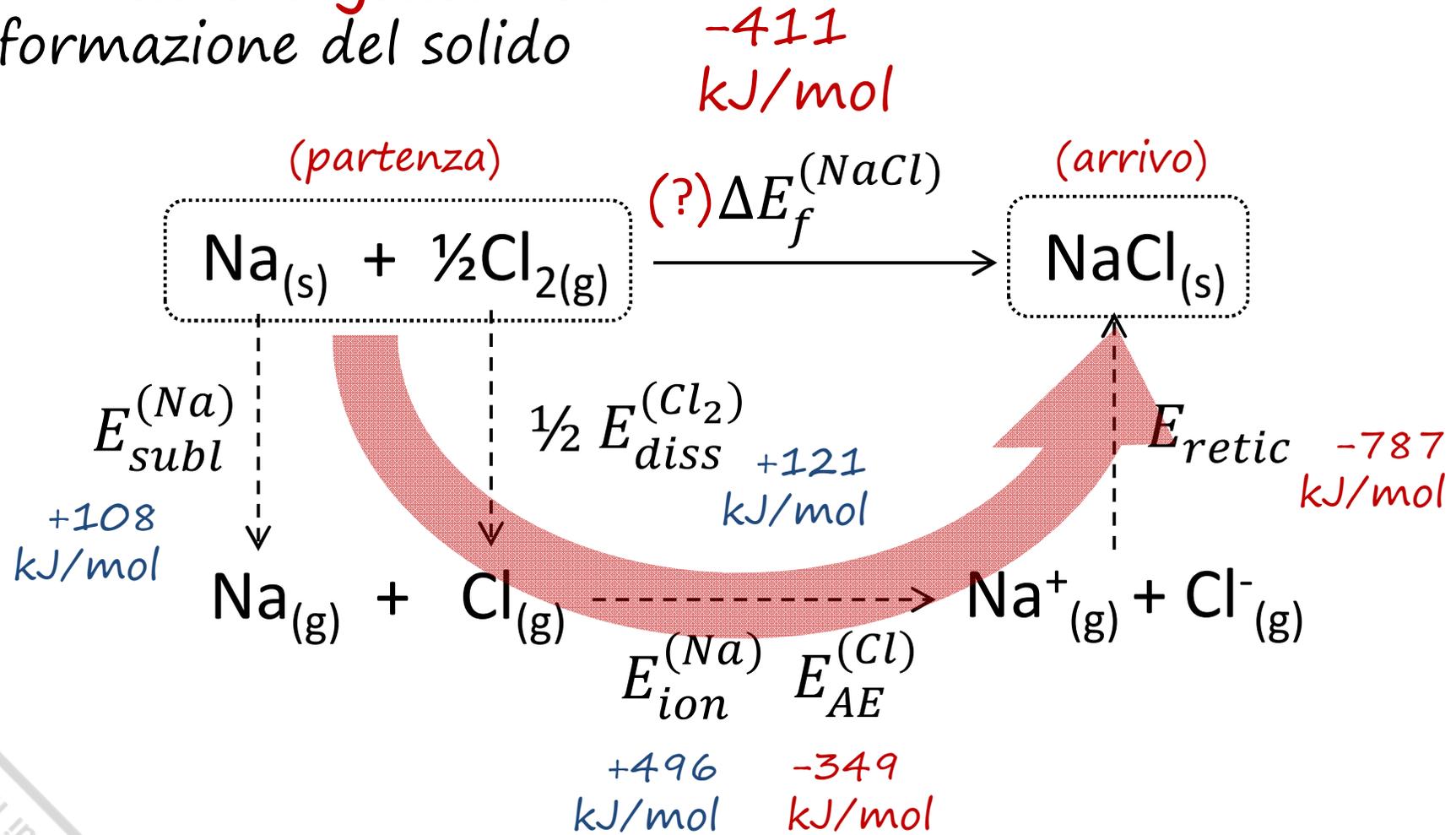
cariche ioni

distanza reciproca

esponente di Born

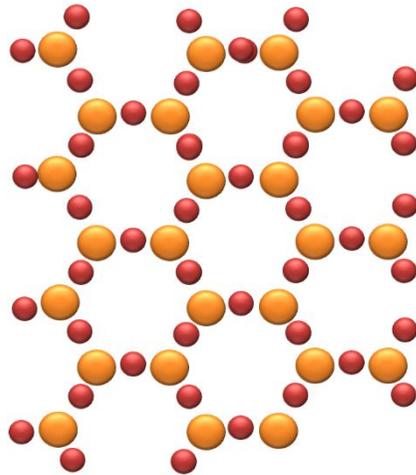
i solidi ionici – il ciclo di Born-Haber

bilancio energetico della
formazione del solido



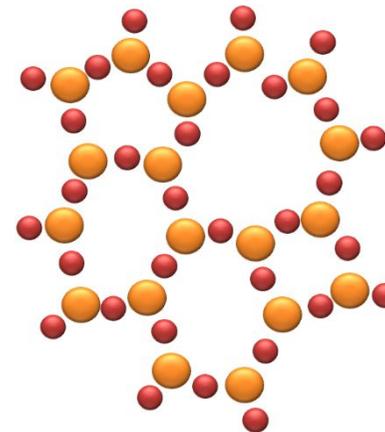
(2) grado di ordine strutturale

Quarzo
(struttura ordinata)

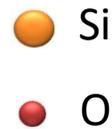


SiO_2 cristallino

Vetro
(struttura disordinata)



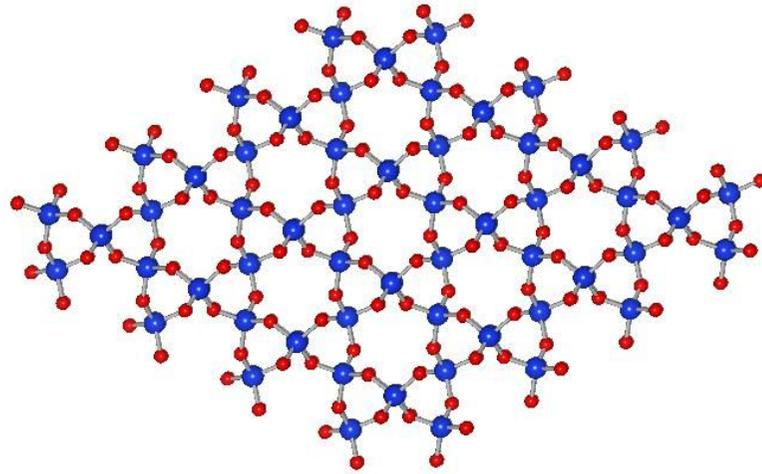
SiO_2 amorfo



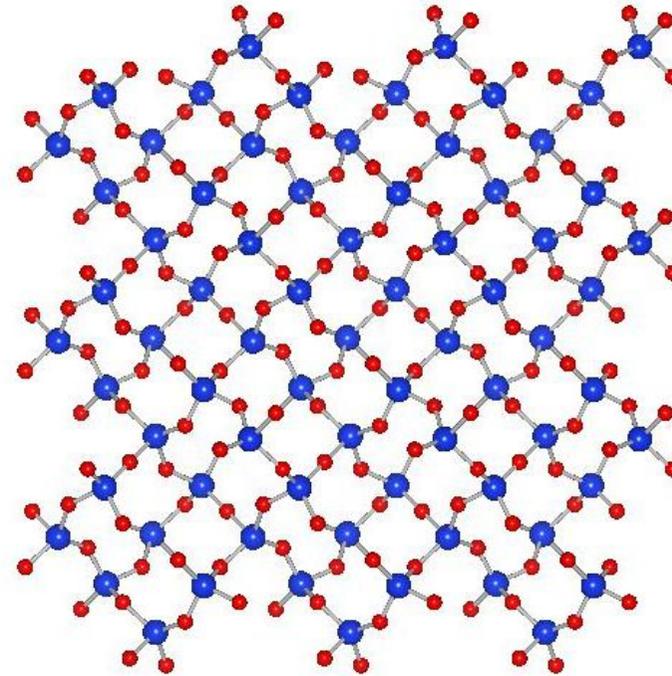
SOLIDI CRISTALLINI e AMORFI

polimorfismo

*abilità di un composto di poter assumere
più di una forma cristallina*



quarzo



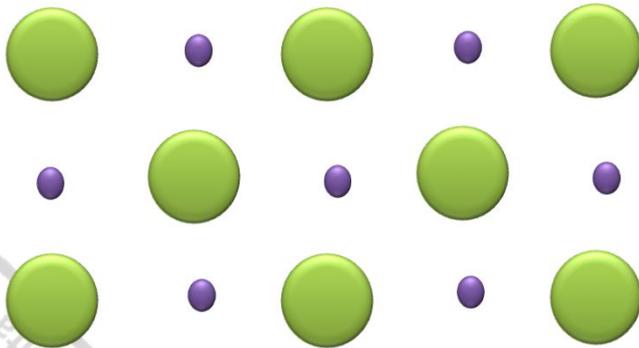
cristobalite

(3) stechiometria

composti
stechiometrici

*composizione elementare rispetta le
leggi delle proporzioni definite e
multiple,
formula chimica in termini di rapporti
tra numeri interi*

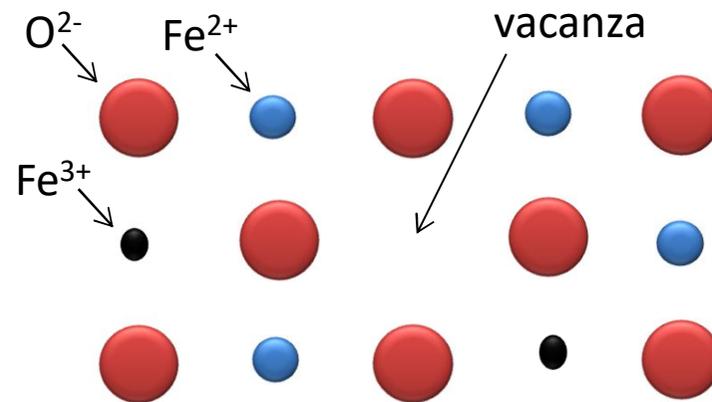
NaCl



composti
non-stechiometrici

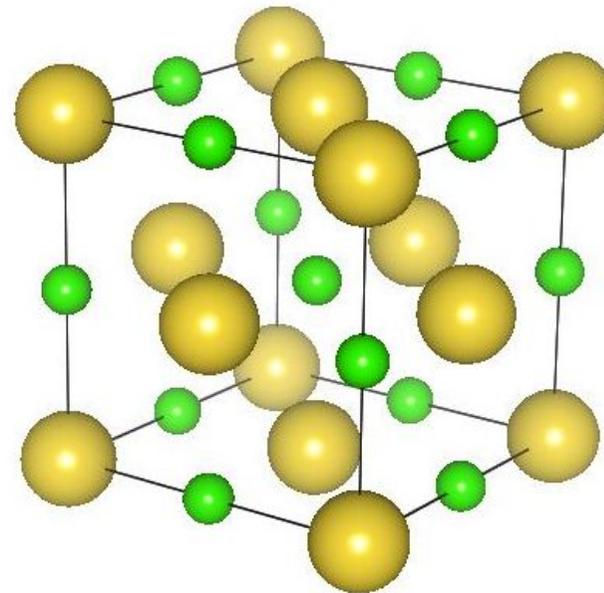
*composizione elementare NON
rispetta le leggi delle proporzioni
definite e multiple,
formula chimica NON può essere
rappresentata in termini di rapporti tra
numeri interi*

FeO Fe_(1-x)O 0.05 < x < 0.12



crystallo o solido cristallino

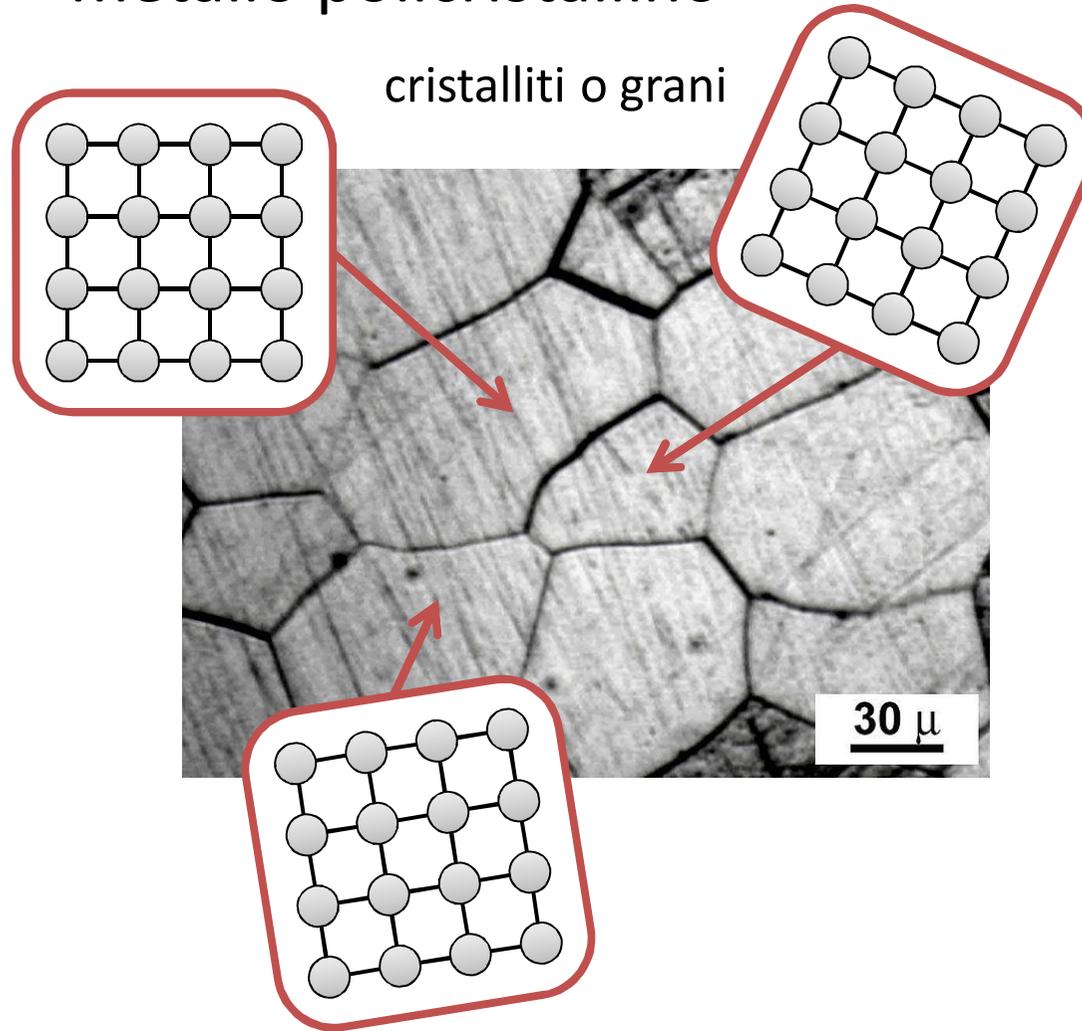
porzioni di materia solida ed omogenea di forma poliedrica regolare a cui corrisponde una struttura atomico-molecolare regolare



solidi policristallini

metallo policristallino

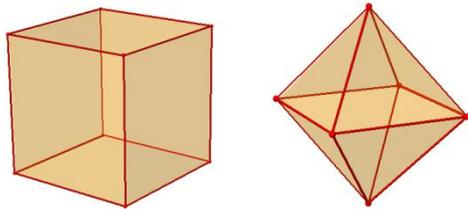
cristalliti o grani



solidi cristallini

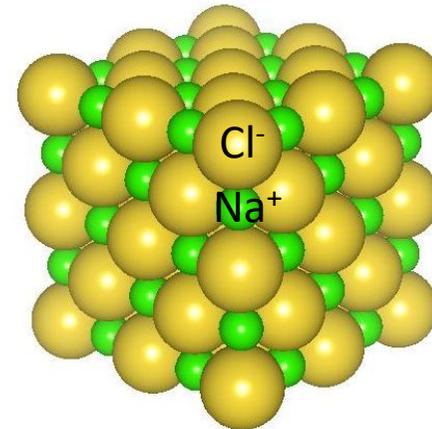
descrizione macroscopica

*aspetto esterno (macroscopico) del
cristallo → ABITO CRISTALLINO*



*uno stesso composto può presentare
diversi abiti cristallini
ma gli angoli tra le facce del cristallo
rimangono uguali*

descrizione microscopica

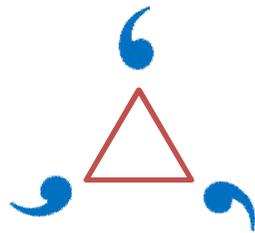


*l'abito cristallino dipende
dalla disposizione spaziale
degli atomi o molecole nella
struttura cristallina*

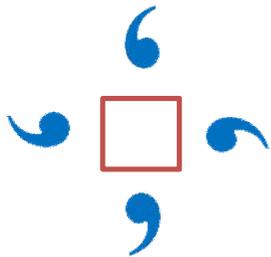
elementi ed operazioni di simmetria



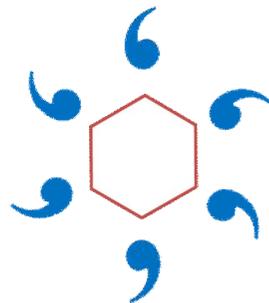
asse binario



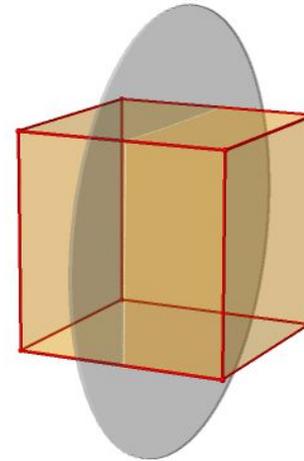
asse ternario



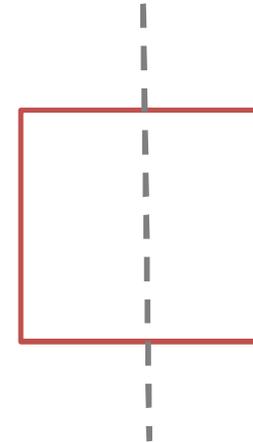
asse quaternario



asse senario



piano di riflessione



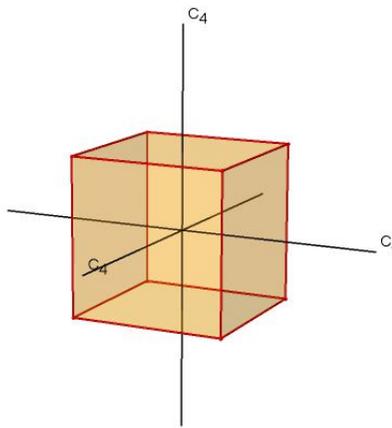
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*la “regolarità” della forma dei solidi
cristallini si può descrivere con la teoria
matematica della simmetria*

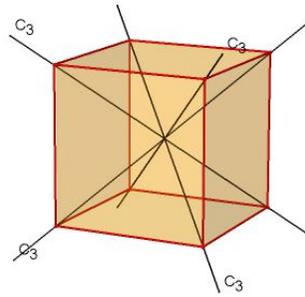
A. A.
2020-21
Università di Trieste

elementi di simmetria

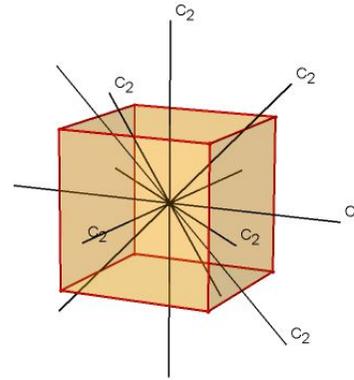
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



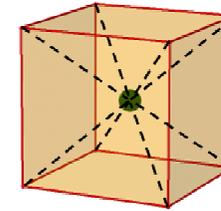
3 assi quaternari



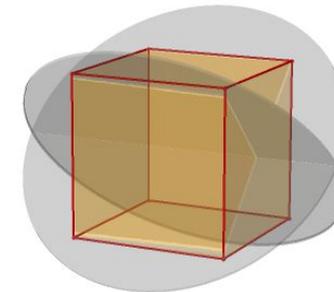
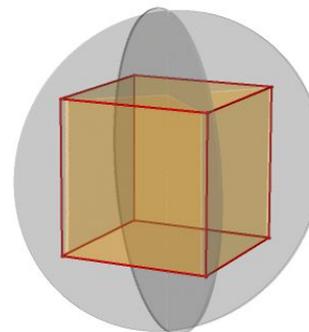
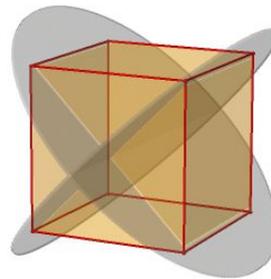
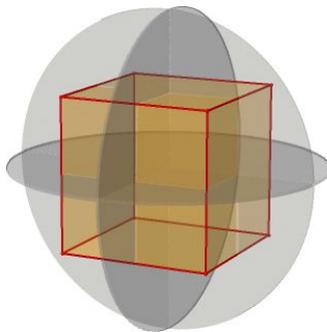
4 assi ternari



6 assi binari



1 centro di
inversione



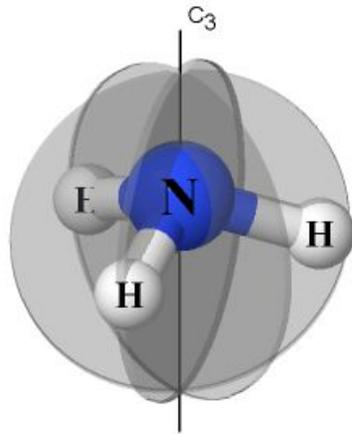
9 piani di riflessione

A. A.
2020-21
Università di Trieste

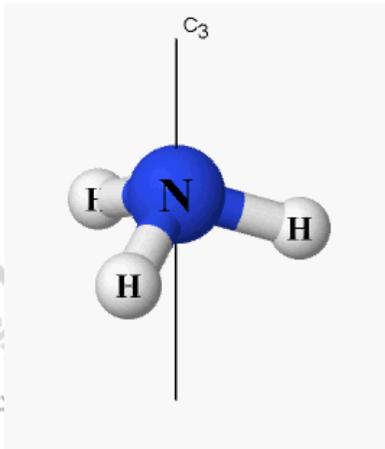
elementi ed operazioni di simmetria

*la teoria della simmetria si può applicare
anche alle strutture molecolari*

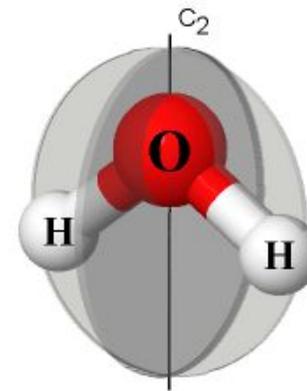
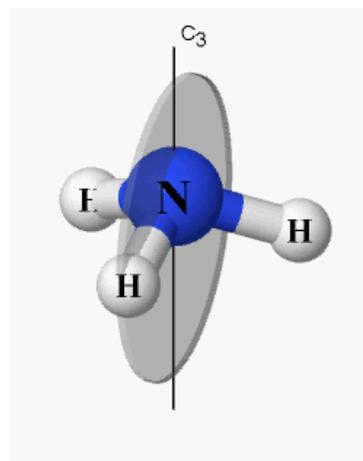
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



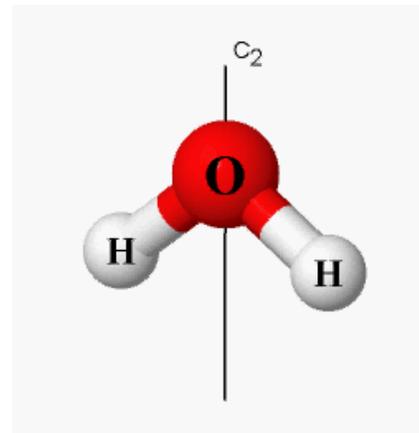
asse rotazione C3



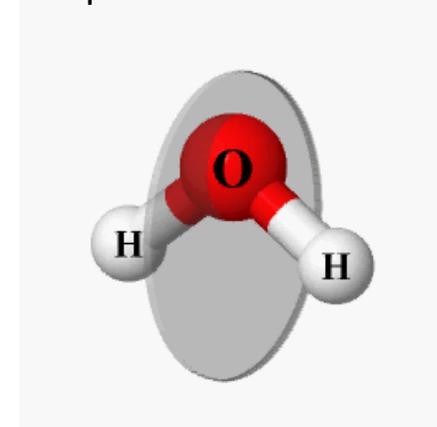
piano di riflessione



asse rotazione C2

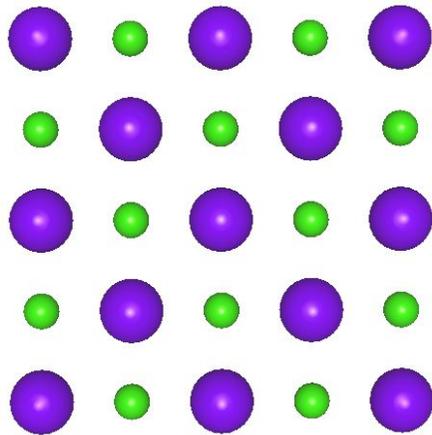


piano di riflessione

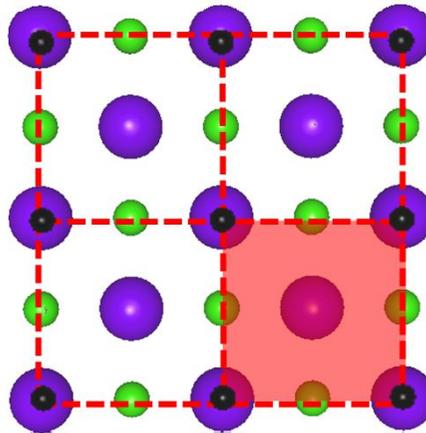


Univer
2021
A. A.
reste

descrizione microscopica: reticolo cristallino

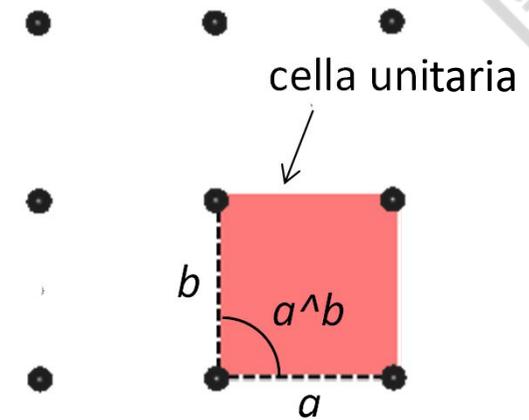


*disposizione regolare
atomi o molecole
nello spazio*



*ad ogni punto del
cristallo con lo stesso
"intorno" è associato
un punto del reticolo*

a, b, a^b costanti di cella

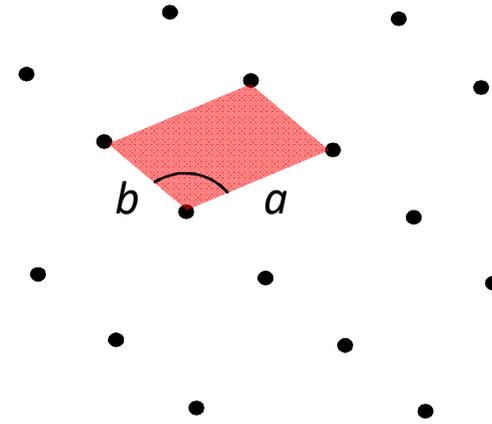
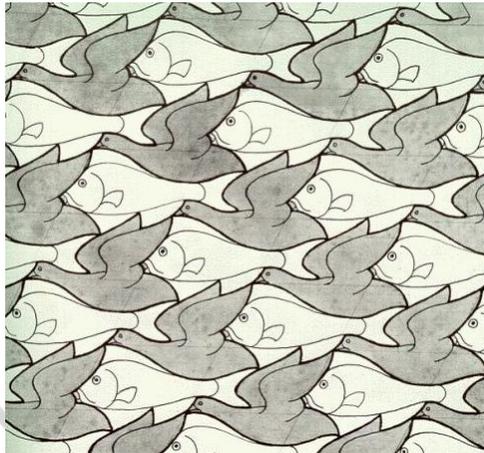
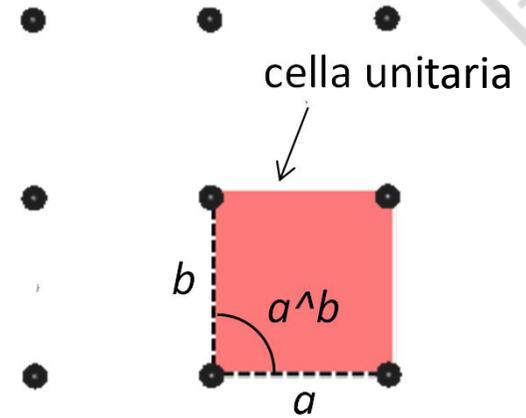
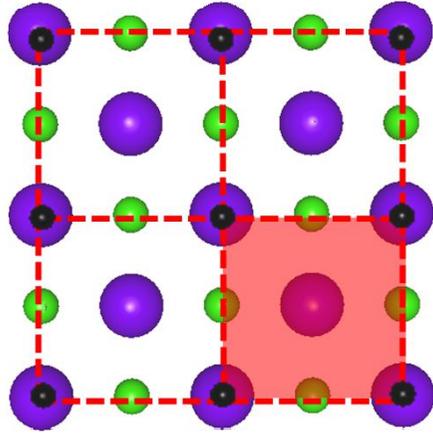
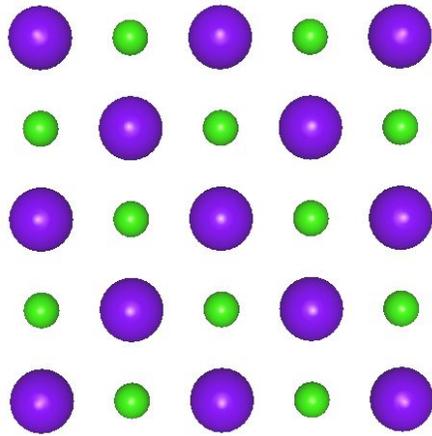


*reticolo cristallino;
insieme di punti che
esprime lo schema di
ripetizione presente
nel cristallo*

cella unitaria: rappresenta l'intero cristallo
l'intero reticolo (cristallo) può essere
ottenuto dalla cella unitaria per traslazione

descrizione microscopica: reticolo cristallino

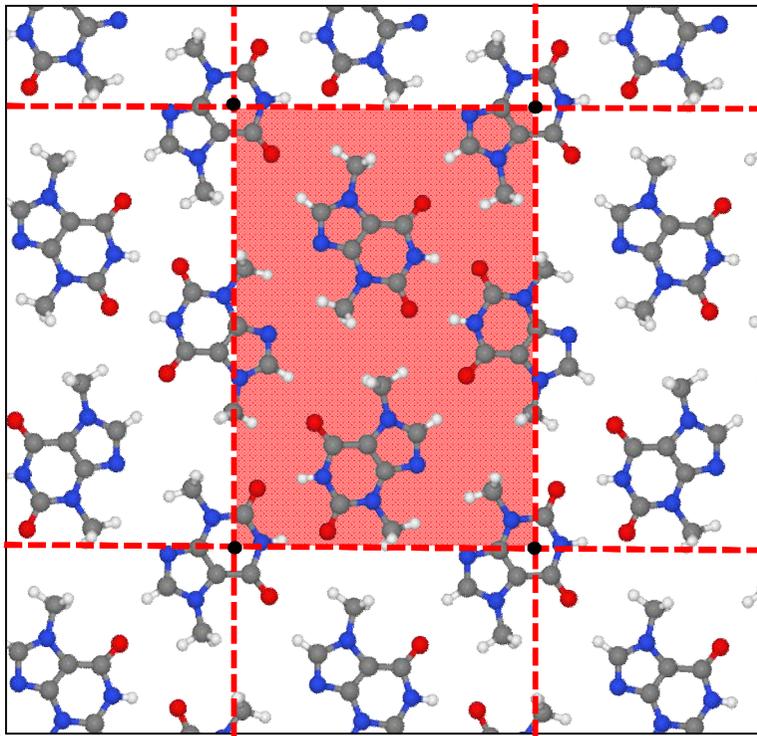
slides
delle lezioni
UNIFACIO



Università di Trieste
2020-21
A. A.

descrizione microscopica: reticolo cristallino

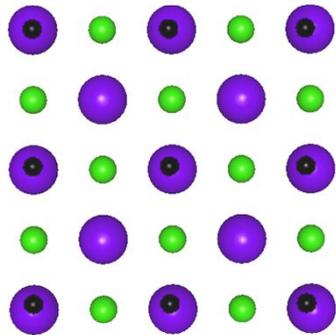
i punti del reticolo non corrispondono necessariamente ad atomi, ed anche molecole asimmetriche possono dare luogo a reticoli molto regolari (es. cristalli molecolari)



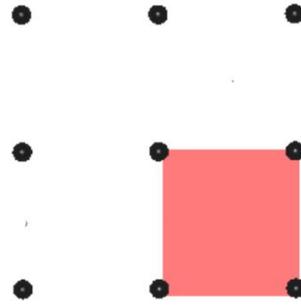
reticolo cristallino e cella unitaria

per un dato reticolo sono possibili *infinte* celle unitarie

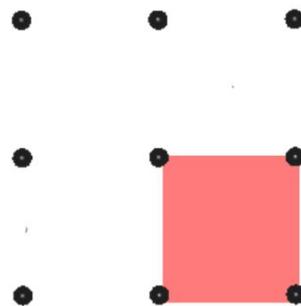
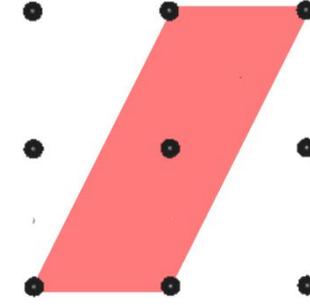
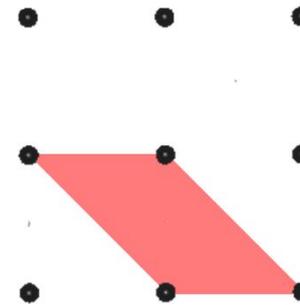
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



celle "primitive"



cella "non primitiva"

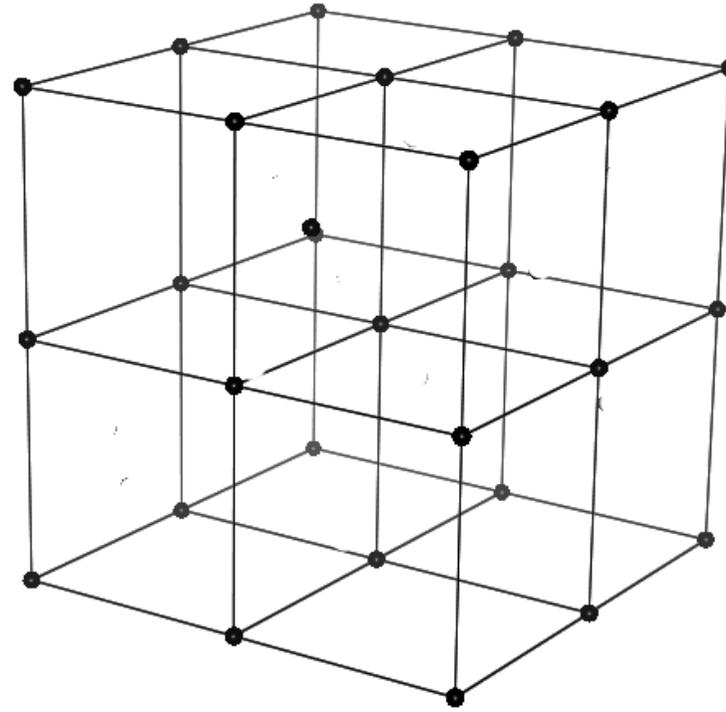
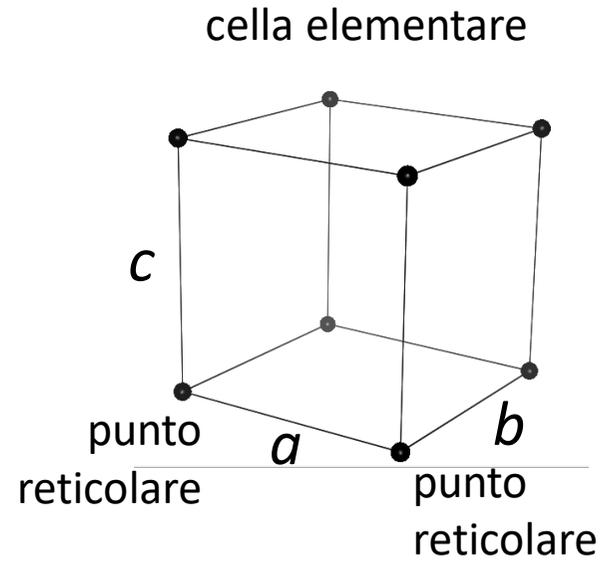


- si sceglie quella con
- ✓ *volume minore*
 - ✓ *stessi elementi di simmetria del reticolo*

A. A.
2020-21
Università di Trieste

reticolo cristallino tridimensionale

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

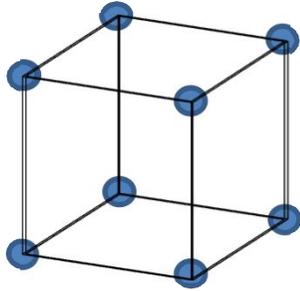


6 costanti o parametri di cella
 $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$

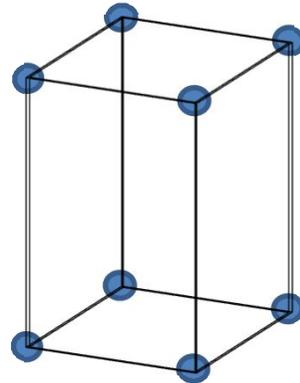
A. A.
2020-21
Università di Trieste

i sette sistemi cristallini

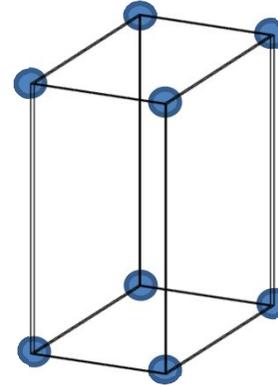
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



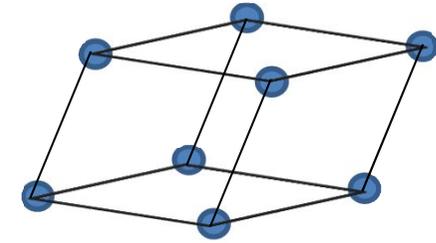
cubico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



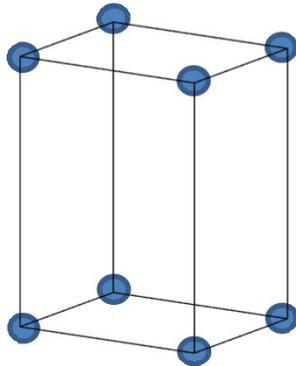
tetragonale
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



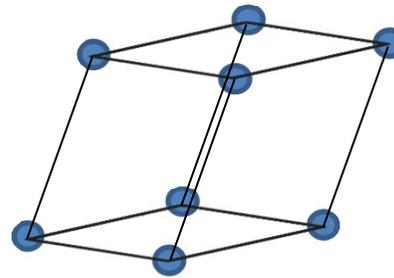
ortorombico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



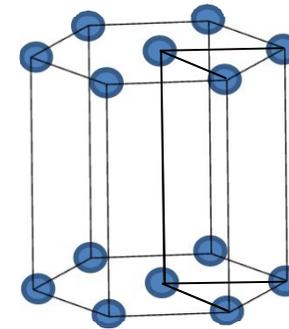
trigonale o romboedrico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



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



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



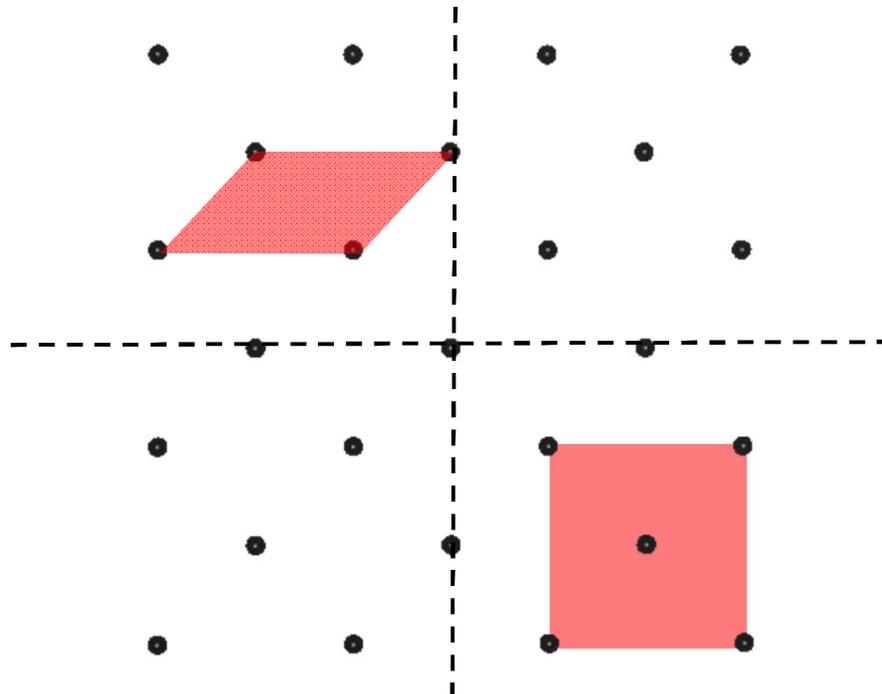
esagonale
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

reticolo cristallino e cella unitaria

in alcuni casi la cella più piccola che soddisfa il criterio di simmetria contiene più di un punto reticolare

il reticolo ha due assi di simmetria

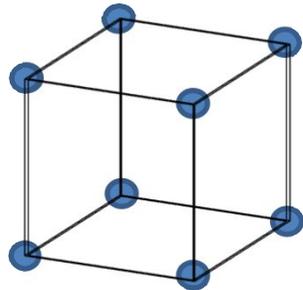


la cella non primitiva ha anche due assi di simmetria

tipi di celle unitarie non-primitive

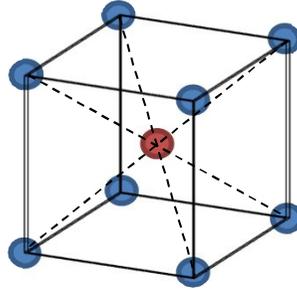
(esempio per sistema cubico)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

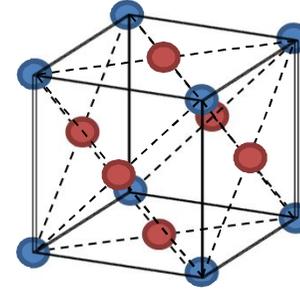


primitiva
(P)

bcc *fcc*
(body-centered cubic) (face-centered cubic)

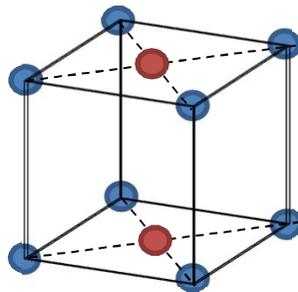


corpo centrato
(I)



a facce centrate
(F)

3 tipi di celle unitarie non-primitive



a basi centrate

A. A.
2020-21
Università di Trieste

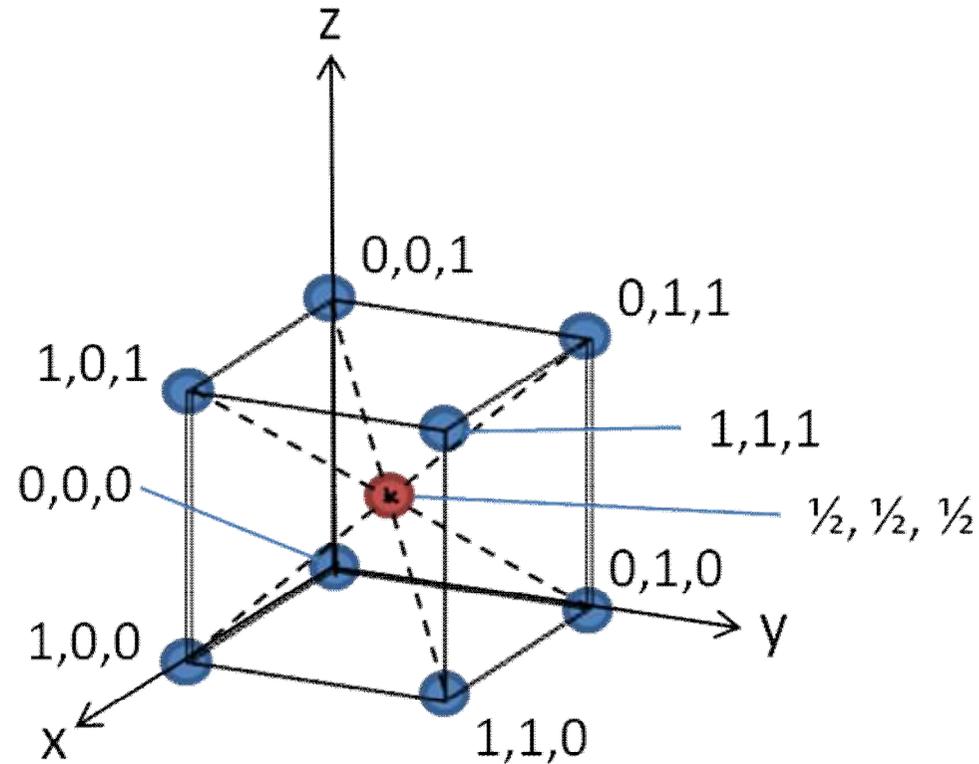
i 14 reticoli di Bravais

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

	cubico	tetragonale	ortorombico	monoclino	triclino	romboedrico (o trigonale)	esagonale
semplice							
a corpo centrato							
a facce centrate							
a basi centrate							

A. A. 2020-21
Università Trieste

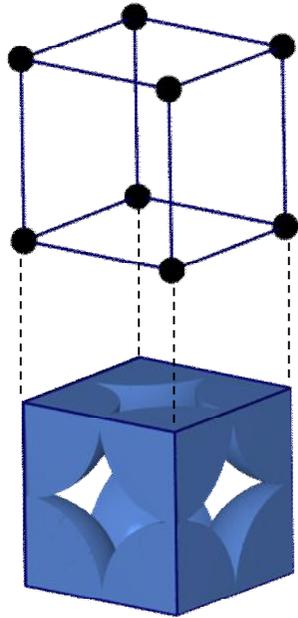
coordinate frazionarie



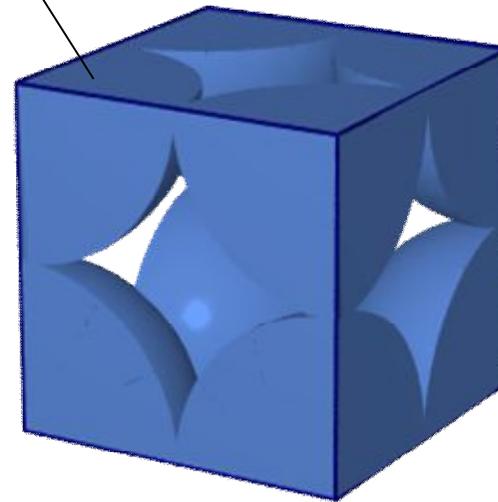
*definiscono la posizione di un atomo
o di un punto reticolare all'interno
della cella cristallina*

punti reticolari e celle unitarie

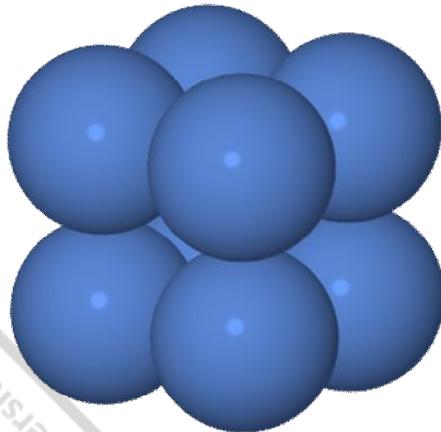
cubico primitivo



1/8 di punto
reticolare su 8 angoli

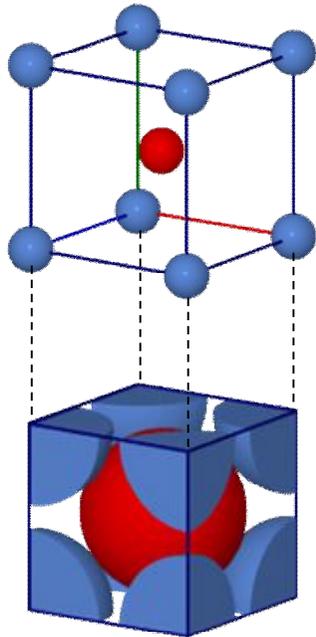


$$1/8 \times 8 = 1 \text{ punto reticolare}$$

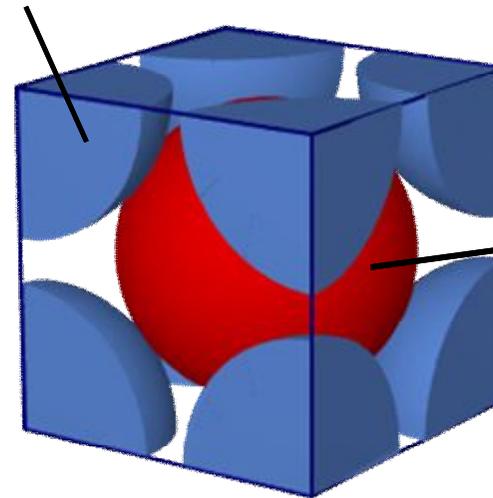


punti reticolari e celle unitarie

cubico a corpo centrato

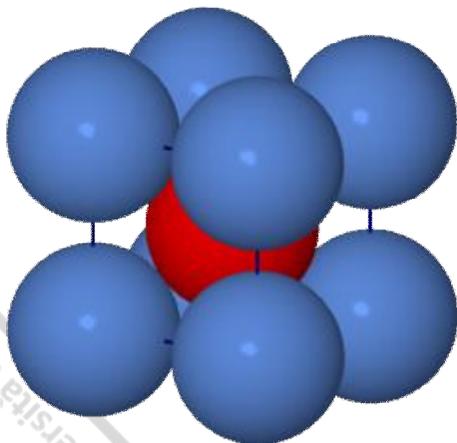


1/8 di punto
reticolare su 8 angoli



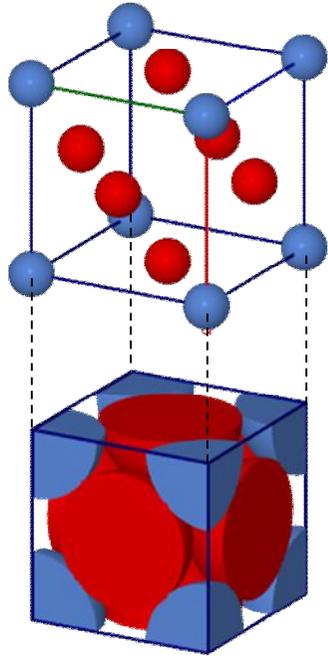
1 punto al
centro

$$(1/8 \times 8) + 1 = 2 \text{ punti reticolari}$$



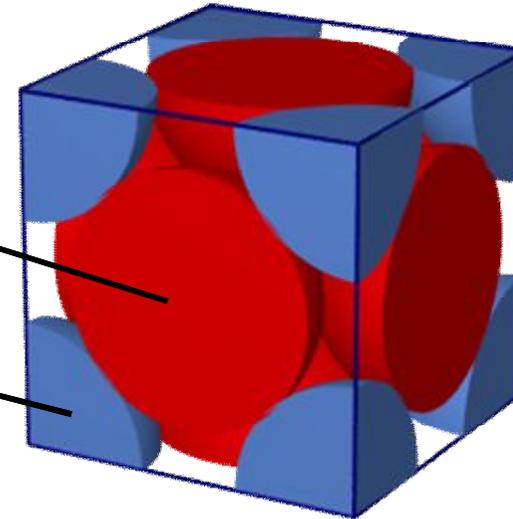
punti reticolari e celle unitarie

cubico a facce centrate

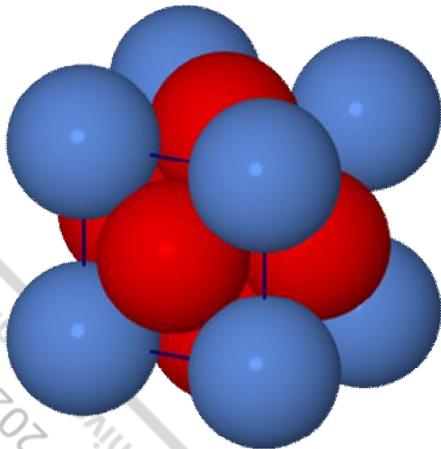


1/2 punto su
6 facce

1/8 di punto
reticolare su 8 angoli



$$(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4 \text{ punti reticolari}$$

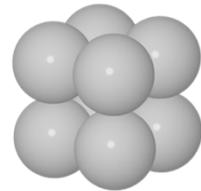


esempi di strutture cristalline: metalli

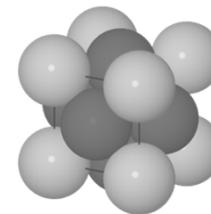
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*strutture semplici: ogni
punto reticolare
corrisponde ad un atomo*

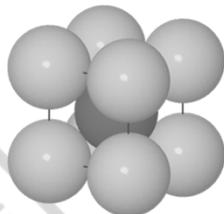
1 1A	1 H Hydrogen 1.01	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
2	3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.01											5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.01	7 N Nitrogen 14.01	8 O Oxygen 16.00	9 F Fluorine 19.00	10 Ne Neon 20.18
3	11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.31	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 9B	10 10B	11 11B	12 2B	13 Al Aluminum 26.98	14 Si Silicon 28.09	15 P Phosphorus 30.97	16 S Sulfur 32.07	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.95
4	19 K Potassium 39.10	20 Ca Calcium 40.08	21 Sc Scandium 44.96	22 Ti Titanium 47.87	23 V Vanadium 50.94	24 Cr Chromium 52.00	25 Mn Manganese 54.94	26 Fe Iron 55.85	27 Co Cobalt 58.93	28 Ni Nickel 58.69	29 Cu Copper 63.55	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.72	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.90	36 Kr Krypton 83.80
5	37 Rb Rubidium 85.47	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.91	40 Zr Zirconium 91.22	41 Nb Niobium 92.91	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29
6	55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57 La Lanthanum 138.91	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)									



Cubico primitivo



Cubico a facce centrate
(cubico compatto)



Cubico a corpo centrato



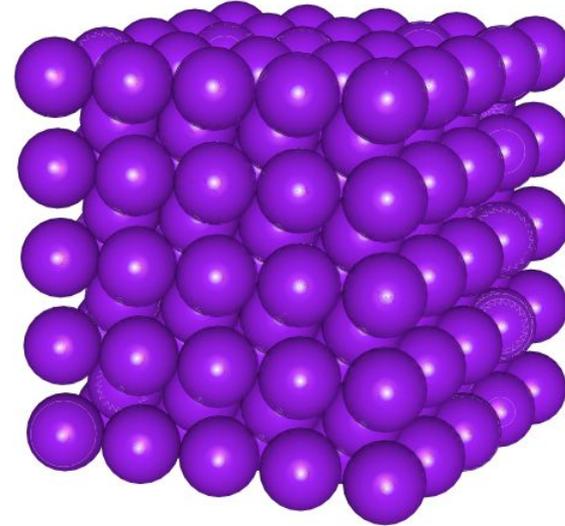
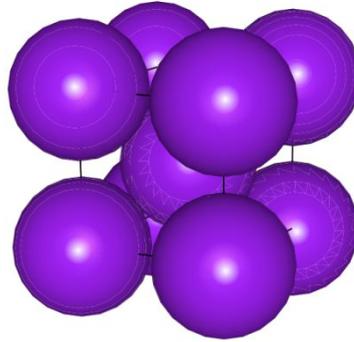
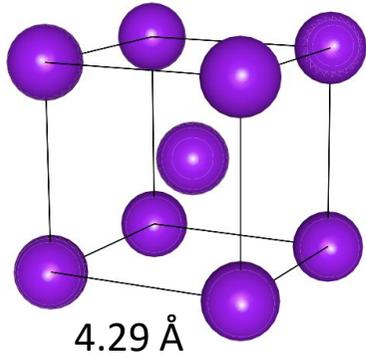
Esagonale compatto

Università di Trieste
2020-21

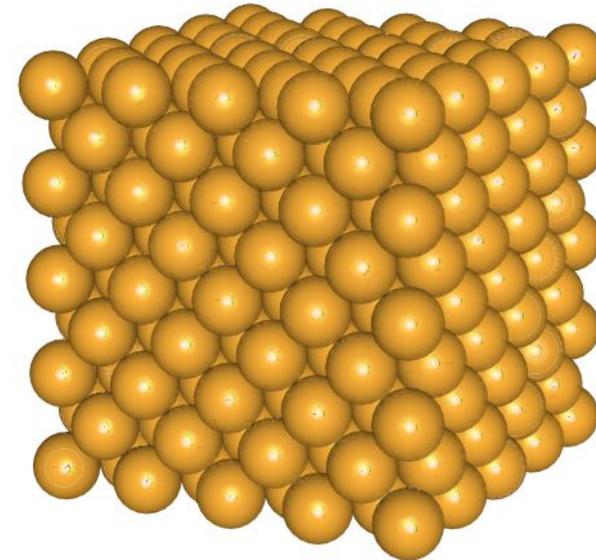
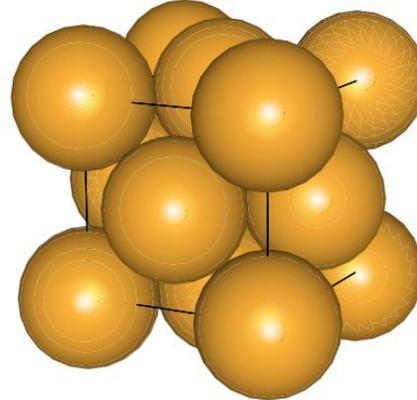
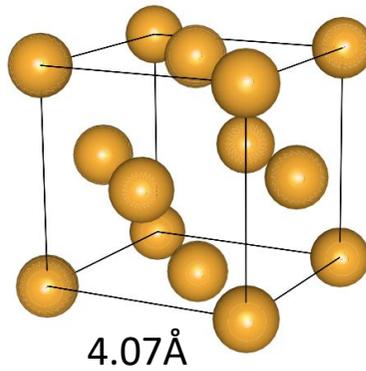
esempi *bcc* e *fcc*: metalli

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Na



Au

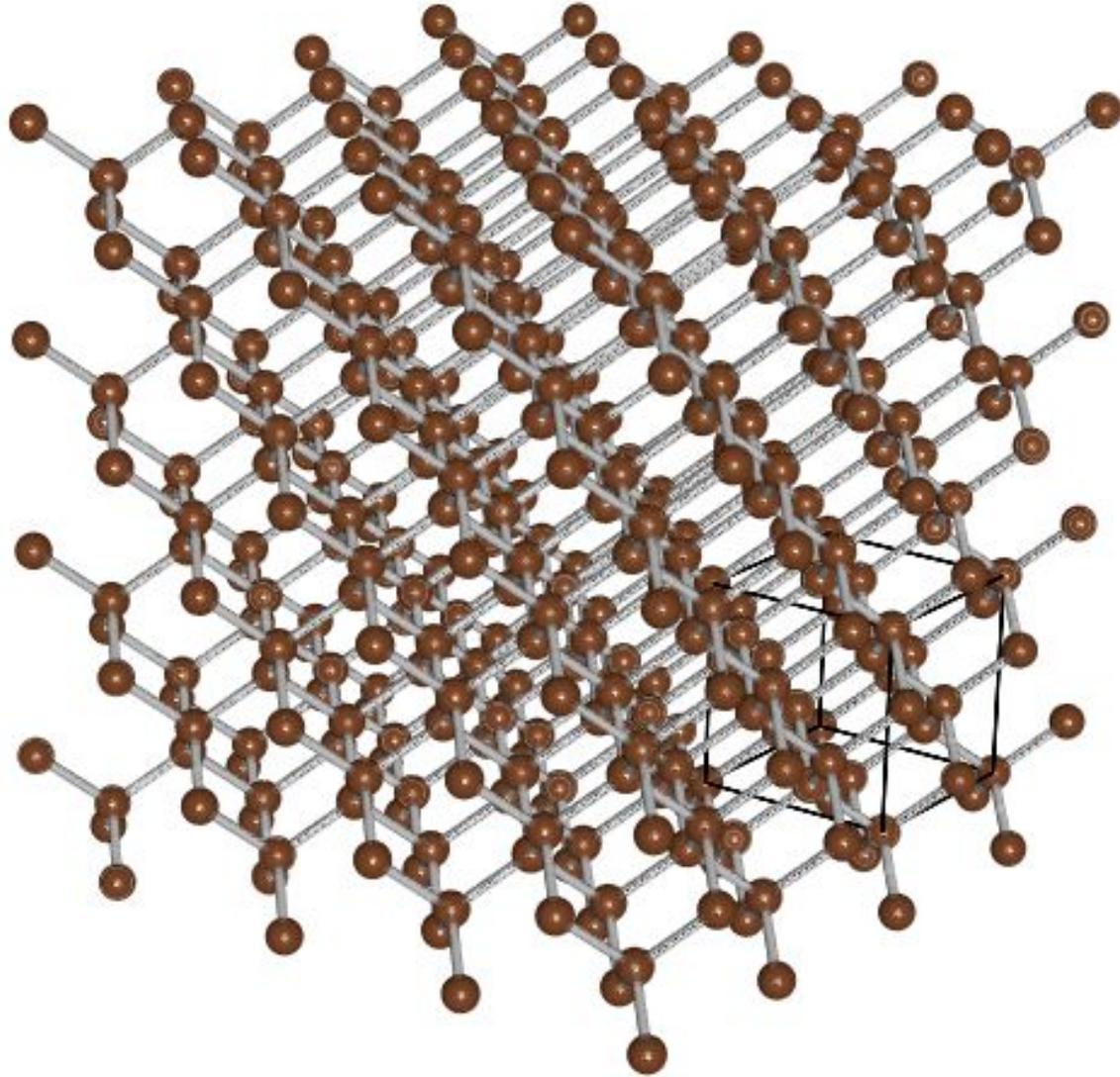
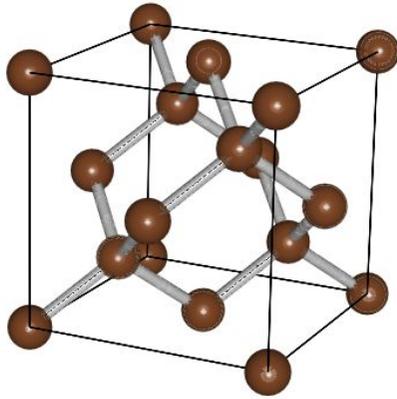


A. A.
2020-21
Università di Trieste

esempi cristalli altri elementi

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

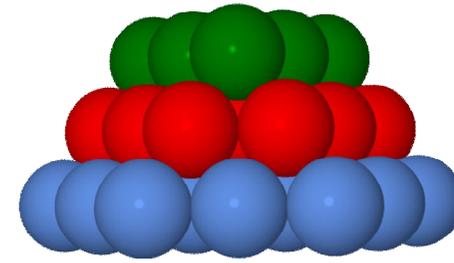
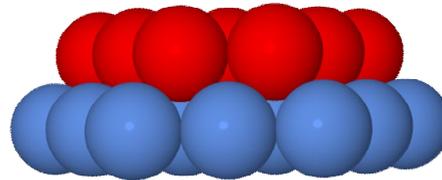
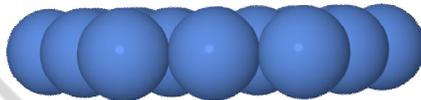
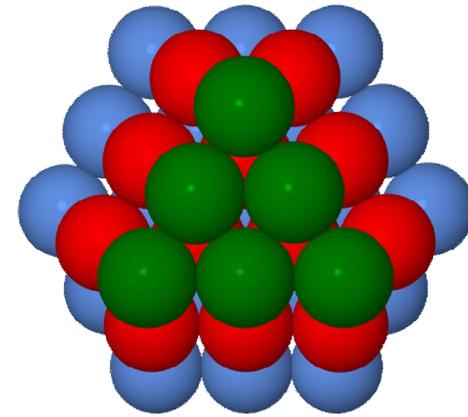
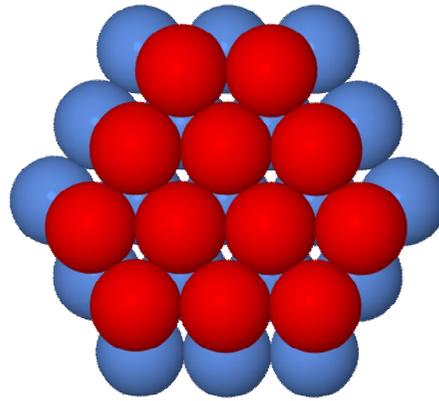
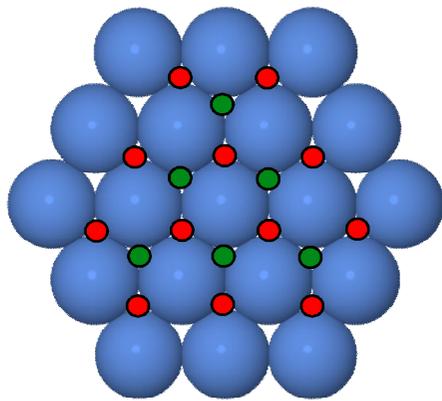
C
(diamante)



A. A.
2020-21
Università di Trieste

impaccamento nelle strutture cristalline

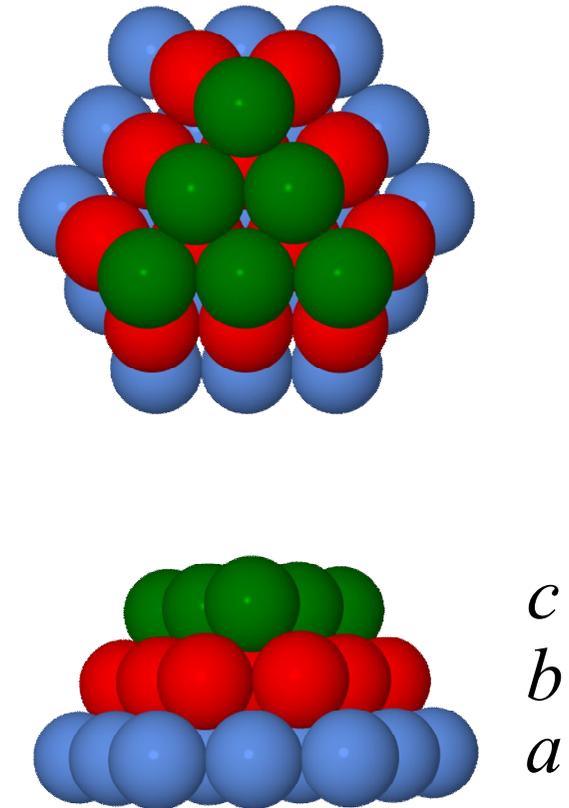
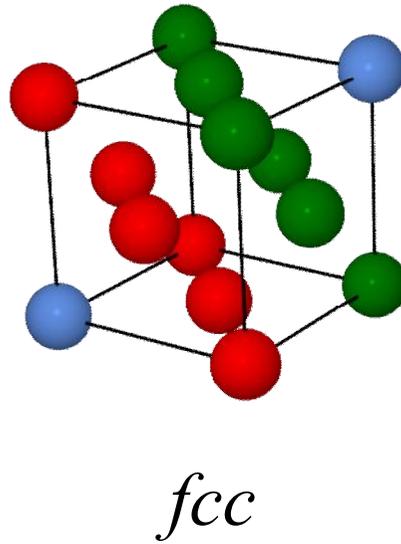
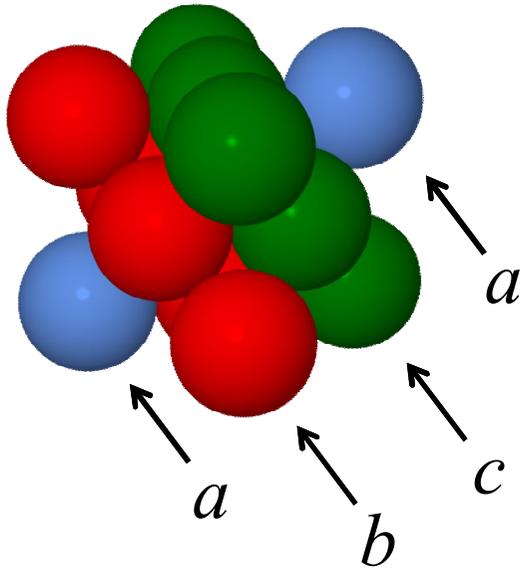
cubico compatto



c
b
a

impaccamento nelle strutture cristalline

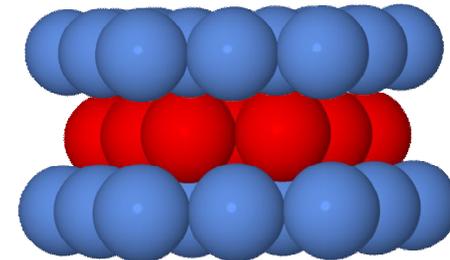
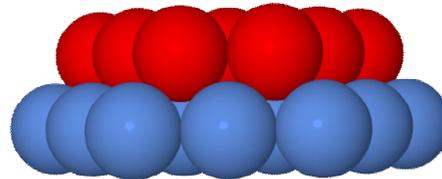
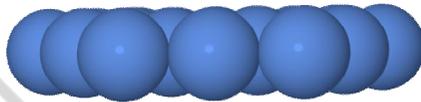
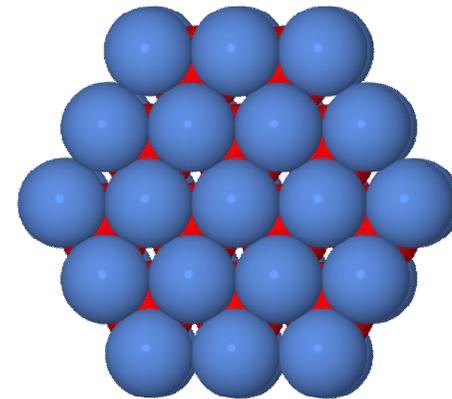
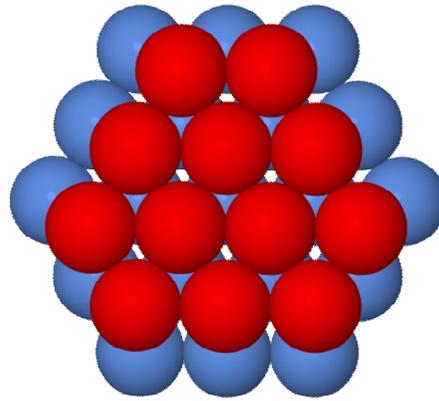
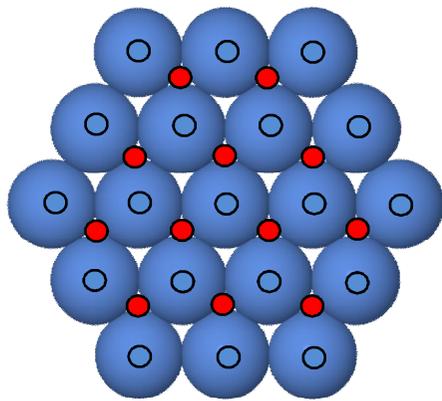
cubico compatto



impaccamento nelle strutture cristalline

esagonale compatto

slides
delle lezioni
A. A. ONIFACIO



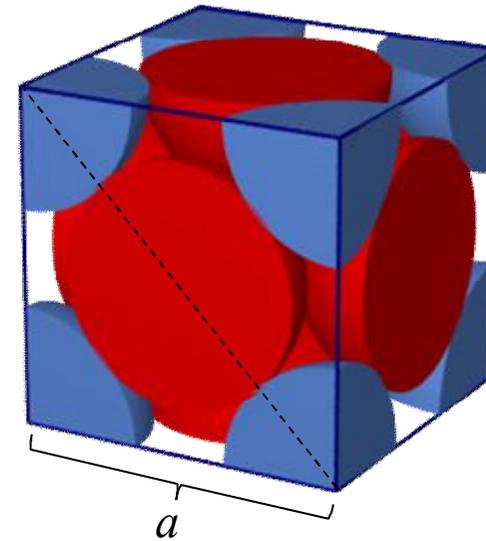
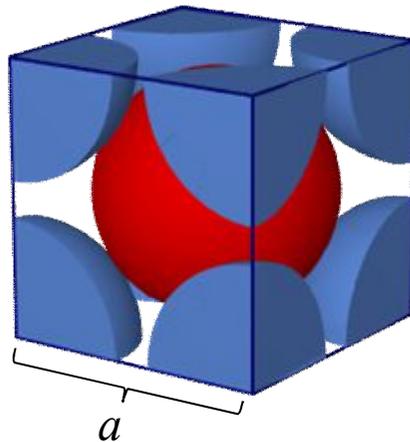
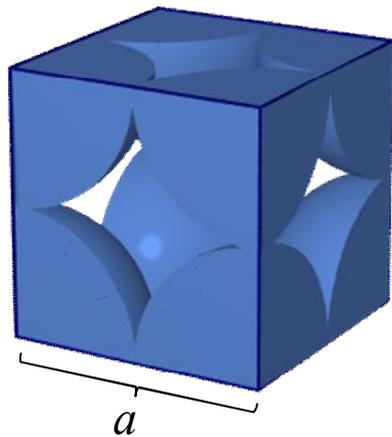
a
b
a

Università di Trieste
2020-21
A. A.

coefficienti di impaccamento

volume atomo raggio $r = \frac{4}{3} \pi r^3$
volume cella cubica di lato $a = a^3$

coefficiente di
impaccamento = $\frac{\text{volume occupato da atomi}}{\text{volume cella}}$



$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.524$$

↑
 r

52.4%

$$2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.680$$

↑
 r

68%

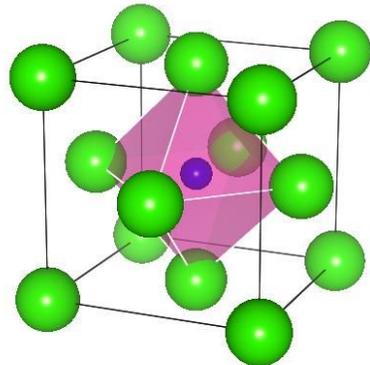
$$4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.740$$

↑
 r

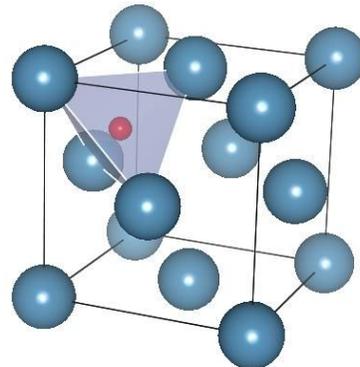
74%
(come hcp)

siti interstiziali nella *fcc*

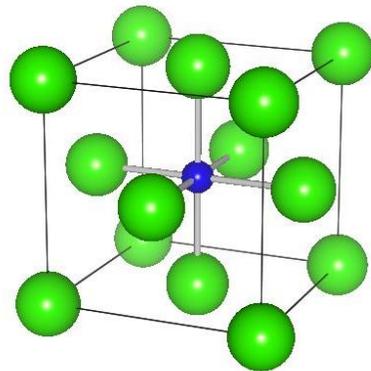
sito
ottaedrico



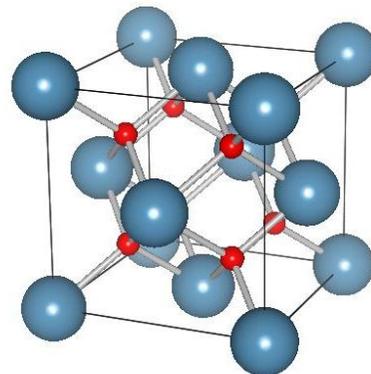
sito
tetraedrico



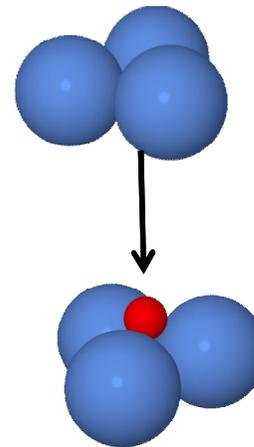
*spazi (interstizi) tra gli
atomi coincidenti con i
punti reticolari*



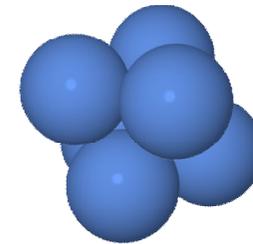
4 siti
ottaedrici*



8 siti
tetraedrici

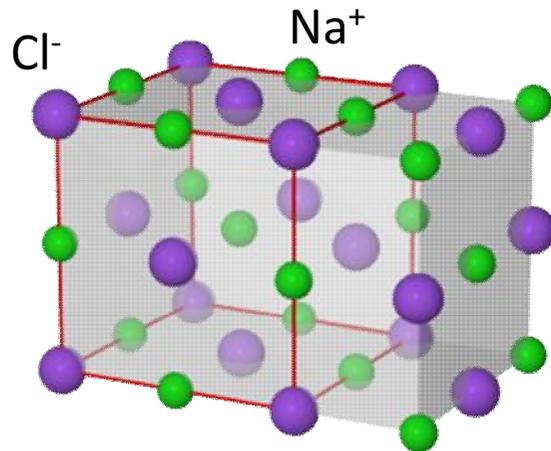


*esempio sito
ottaedrico*

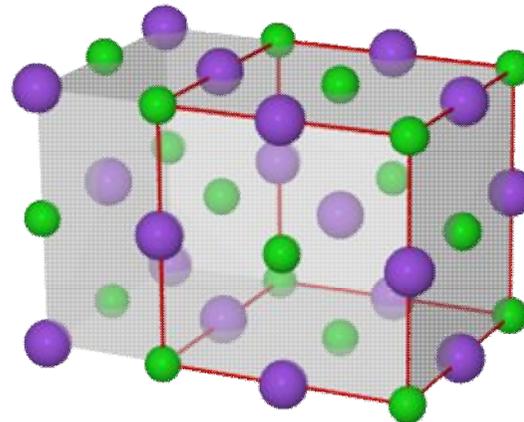


* 1 al centro + $\frac{1}{4}$ di sito per ogni "spigolo" della cella (12)

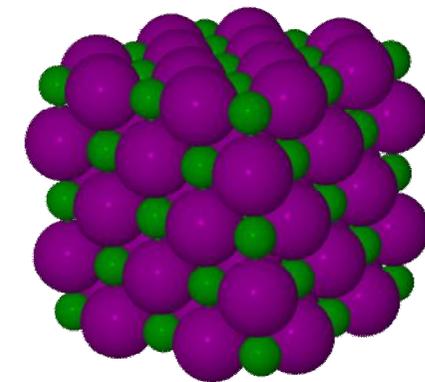
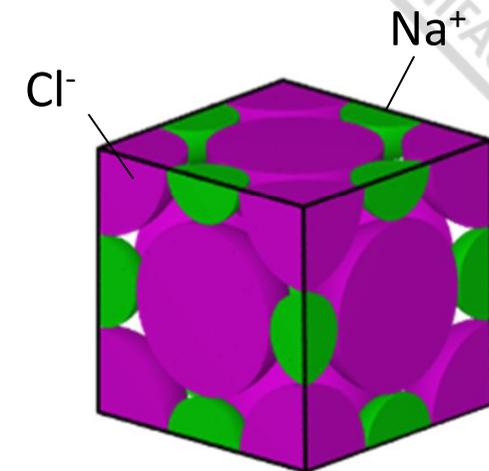
cristalli ionici(1): struttura del NaCl (salgemma)



reticolo fcc di Cl^- in cui i siti ottaedrici sono occupati da Na^+



reticolo fcc di Na^+ in cui i siti ottaedrici sono occupati da Cl^-



hanno la stessa struttura cristallina:

- MX alogenuri dei metalli alcalini (gruppo I)
(es. KCl , LiF , KBr , ...)
- MO, MS ossidi e solfuri dei metalli alcalino-terrosi (gruppo II)
(es. CaO , MgO , BaO , MgS , ...)

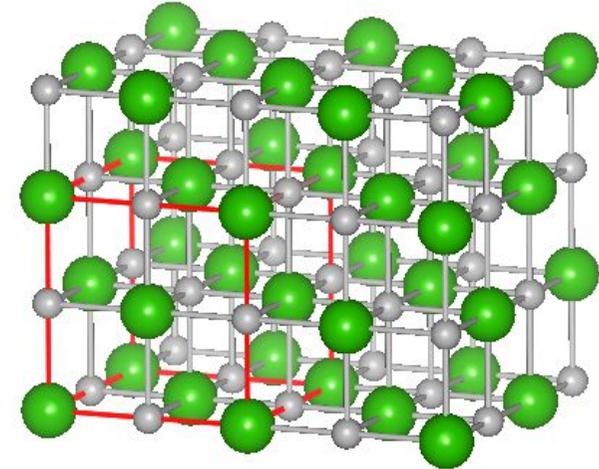
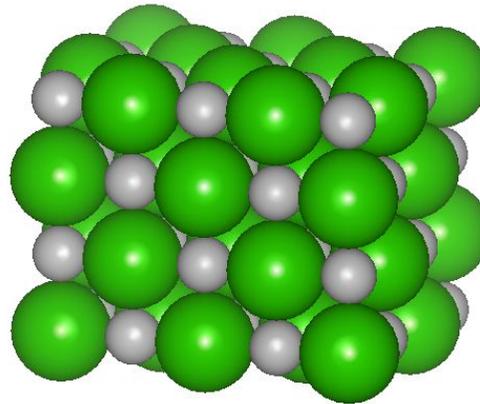
cristalli ionici(2): struttura del CsCl

slides
delle lezioni
A. BONIFAZI

struttura NaCl

reticolo fcc di anioni in cui i siti ottaedrici sono occupati da cationi

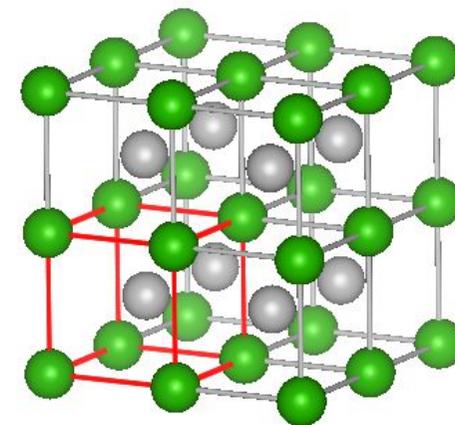
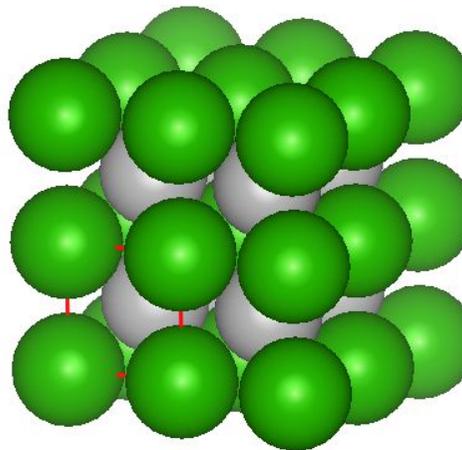
$$0.414 < \frac{\text{raggio cationi}}{\text{raggio anioni}} < 0.732$$



struttura CsCl

2 reticoli di celle cubiche primitive compenetrati

$$0.732 < \frac{\text{raggio cationi}}{\text{raggio anioni}}$$



A. A.
2020-21
Università Trieste

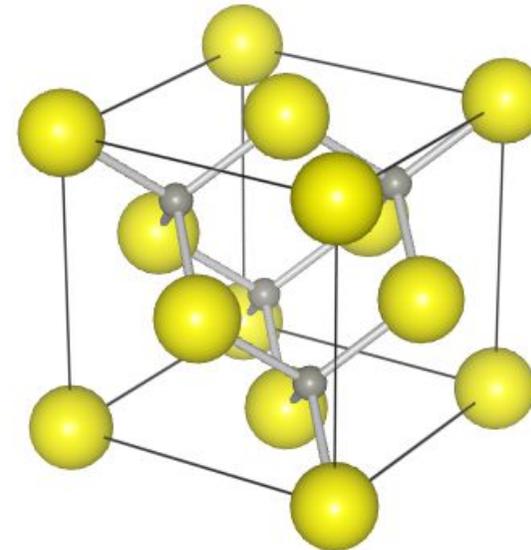
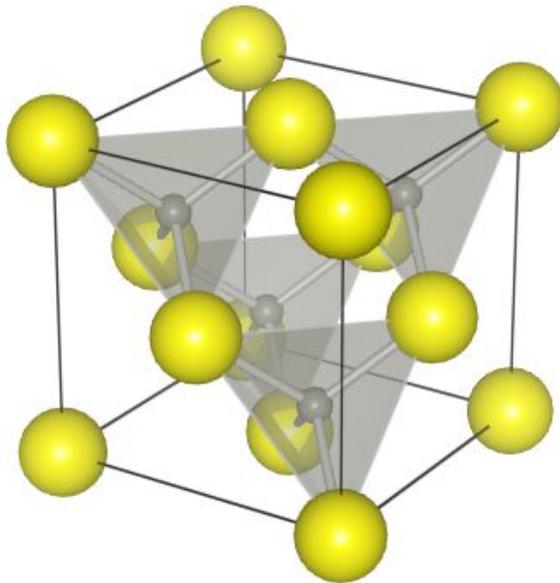
cristalli ionici(3): struttura del ZnS

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

struttura ZnS
(blenda cubica o sfalerite)

$$\frac{\text{raggio cationi}}{\text{raggio anioni}} < 0.414$$

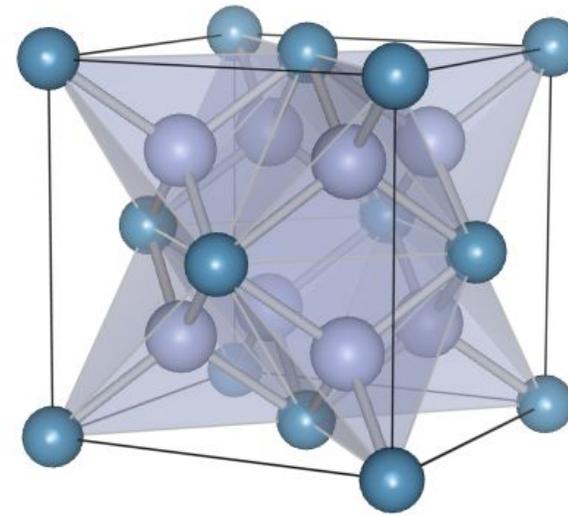
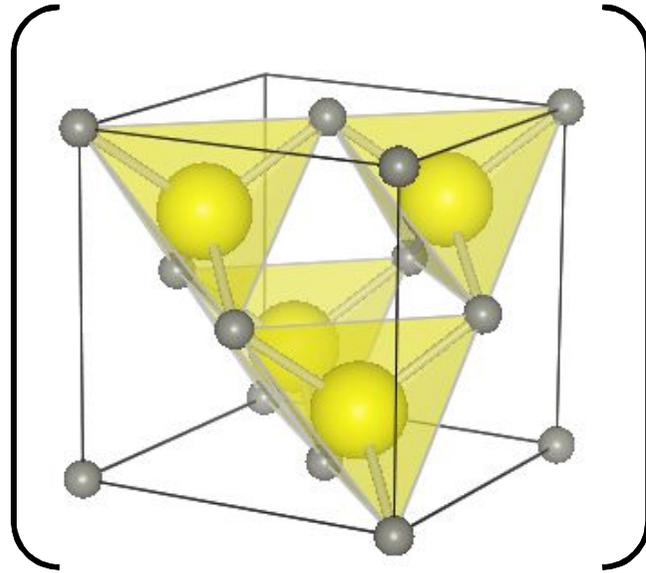
*reticolo fcc di anioni S²⁻ in cui
metà dei siti tetraedrici sono
occupati da cationi Zn²⁺*



A. A.
2020-21
Università di Trieste

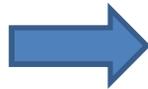
cristalli ionici(4): struttura del CaF_2

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



cella fcc

8 siti tetraedrici
4 punt reticolari

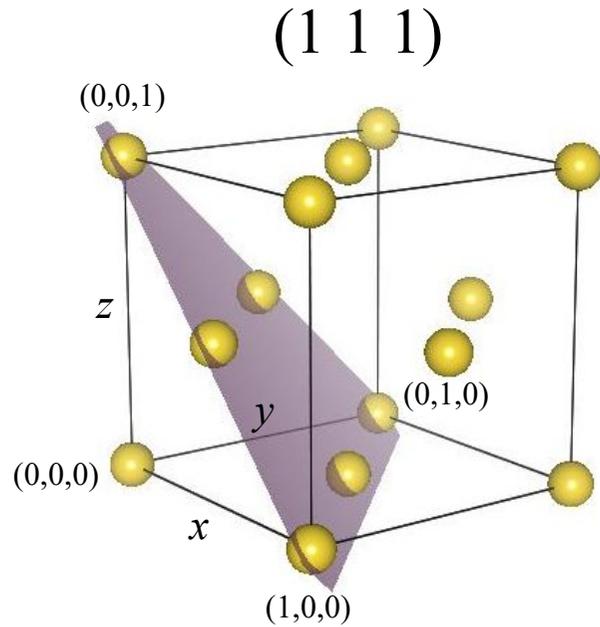


struttura CaF_2
(fluorite)

*reticolo fcc di cationi Ca^{2+} in cui
TUTTI i siti tetraedrici sono
occupati da anioni F^-*

A. A.
2020-21
Università di Trieste

indici di Miller



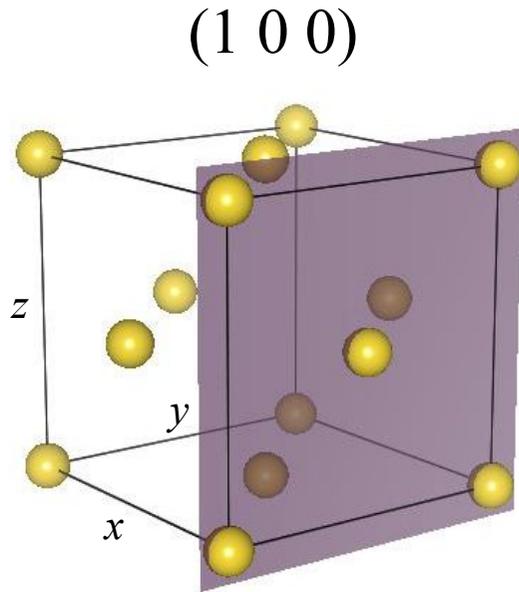
(hkl) identificano una famiglia di piani cristallini in un reticolo di Bravais

terna di reciproci delle intercette del piano in coordinate frazionarie

<i>intercette</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	1	1	1
<i>reciproco</i>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
<i>indici</i>	1	1	1

$$\left(\overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } x}}^h \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } y}}^k \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } z}}^l \right)$$

indici di Miller



(hkl) identificano una famiglia di piani cristallini in un reticolo di Bravais

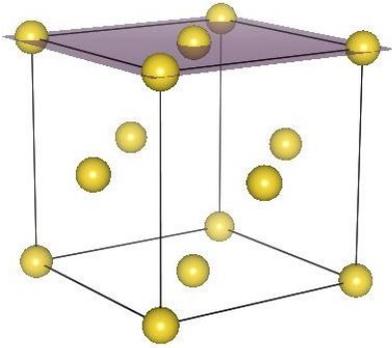
terna di reciproci delle intercette del piano in coordinate frazionarie

<i>intercette</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	1	∞	∞
<i>reciproco</i>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{\infty}$
<i>indici</i>	1	0	0

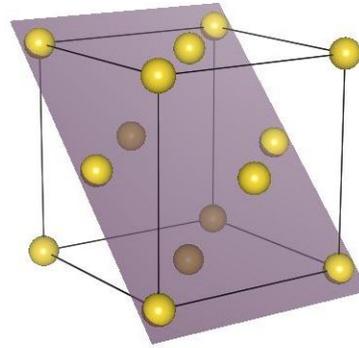
$$\left(\overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } x}}^h \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } y}}^k \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } z}}^l \right)$$

indici di Miller

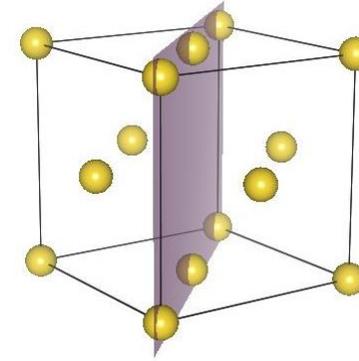
$(0\ 0\ 1)$



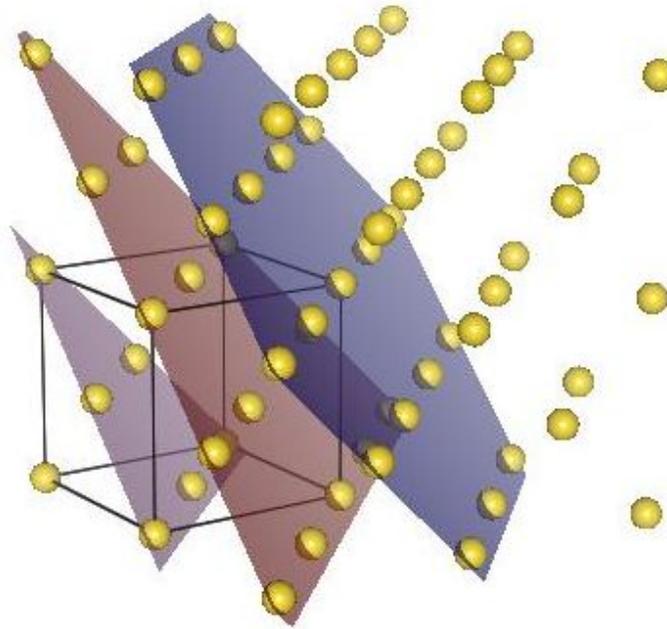
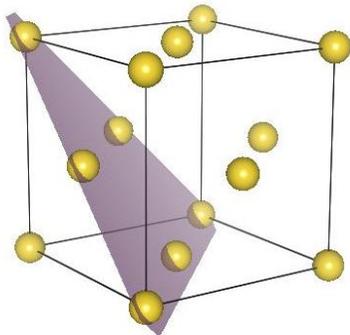
$(1\ 0\ 1)$



$(1\ 1\ 0)$



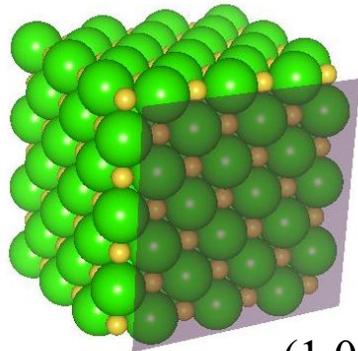
$(1\ 1\ 1)$



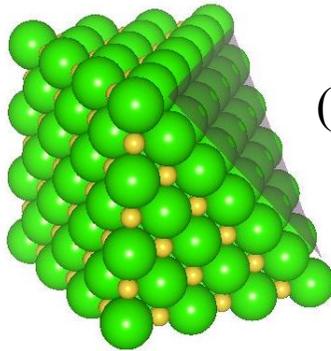
*(hkl) identifica
una famiglia di
piani paralleli*

piani cristallografici: esempio NaCl

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



(1 0 0)

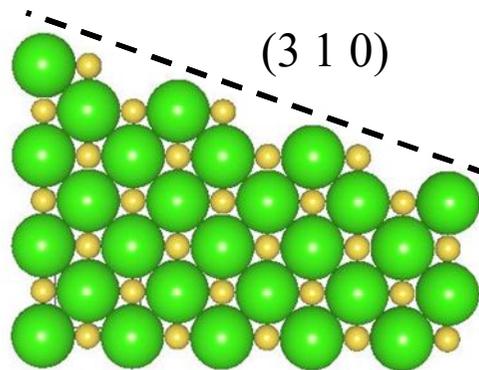
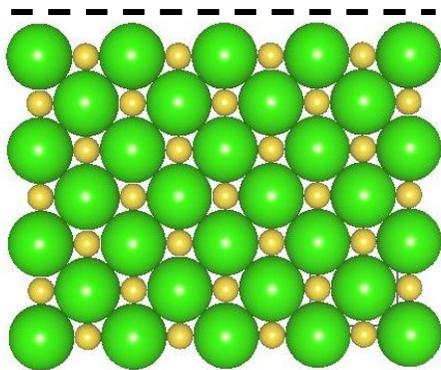


(1 1 1)

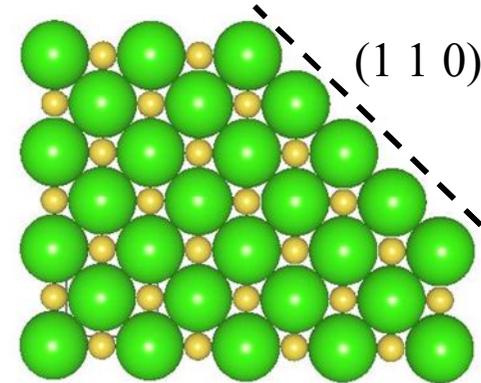
*diversi piani
cristallini hanno
"densità" diverse*

*→ proprietà chimiche e
fisiche diverse a seconda
della faccia del cristallo*

(0 1 0)



(3 1 0)



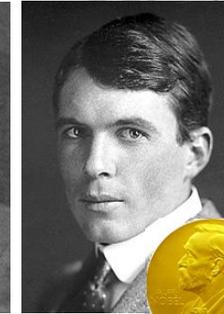
(1 1 0)

A. A.
2020-21
Università di Trieste

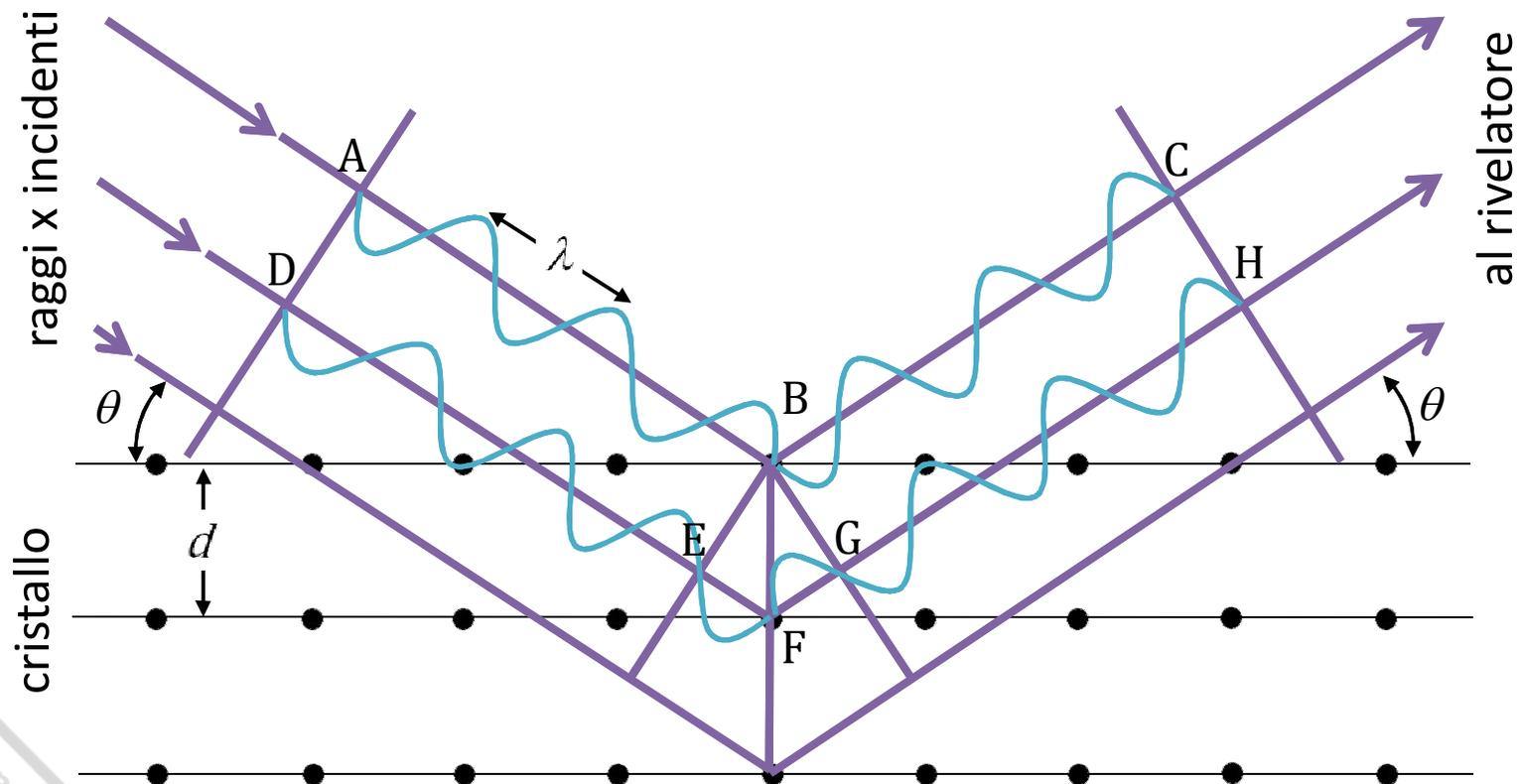
Legge dei Bragg (1913)

esprime la condizione per la quale l'intensità dei raggi x diffratti da un cristallo è massima ad un rivelatore posto ad un certo angolo θ

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta)$$

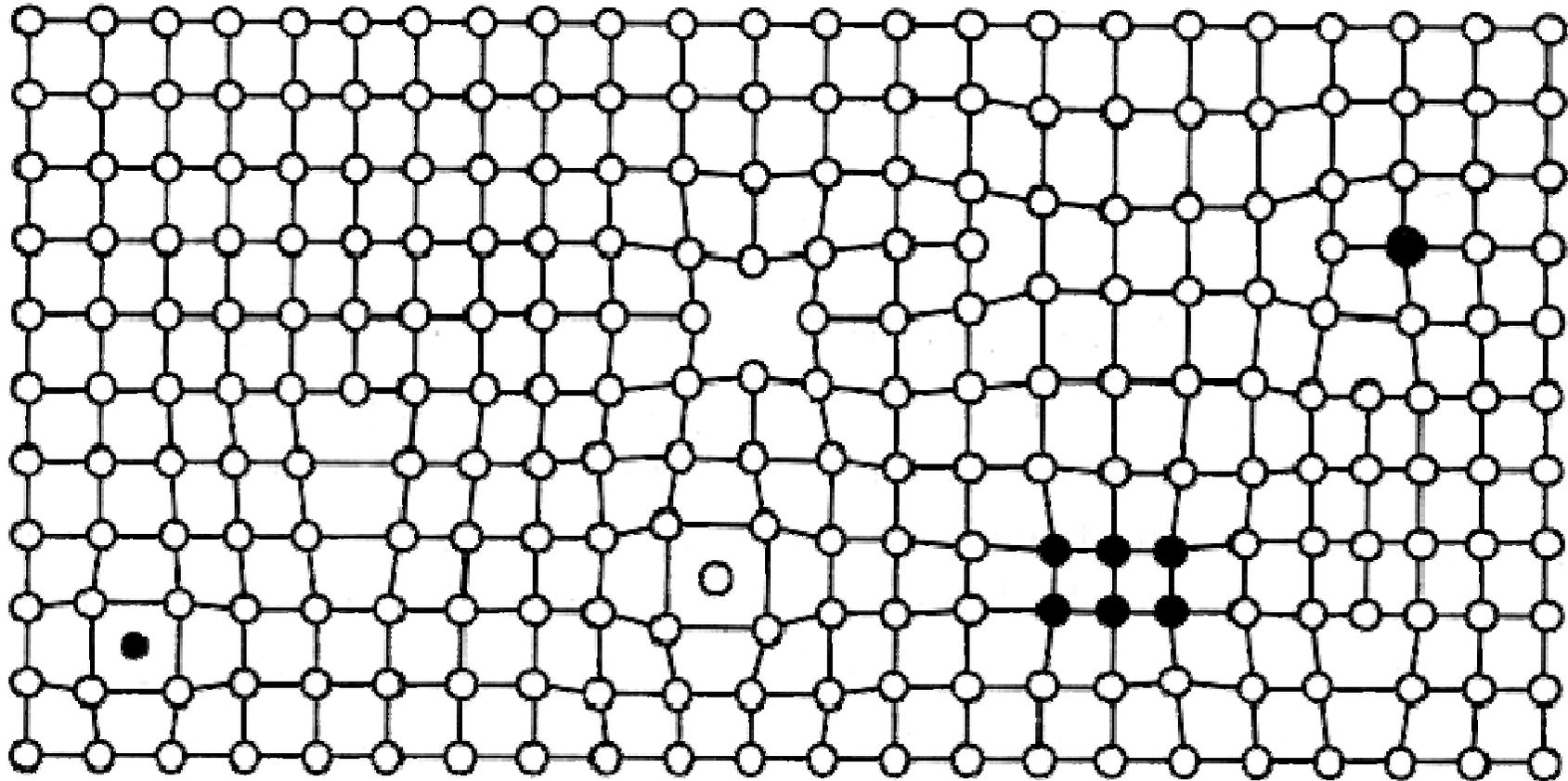


Fisica 1915



difetti nei cristalli

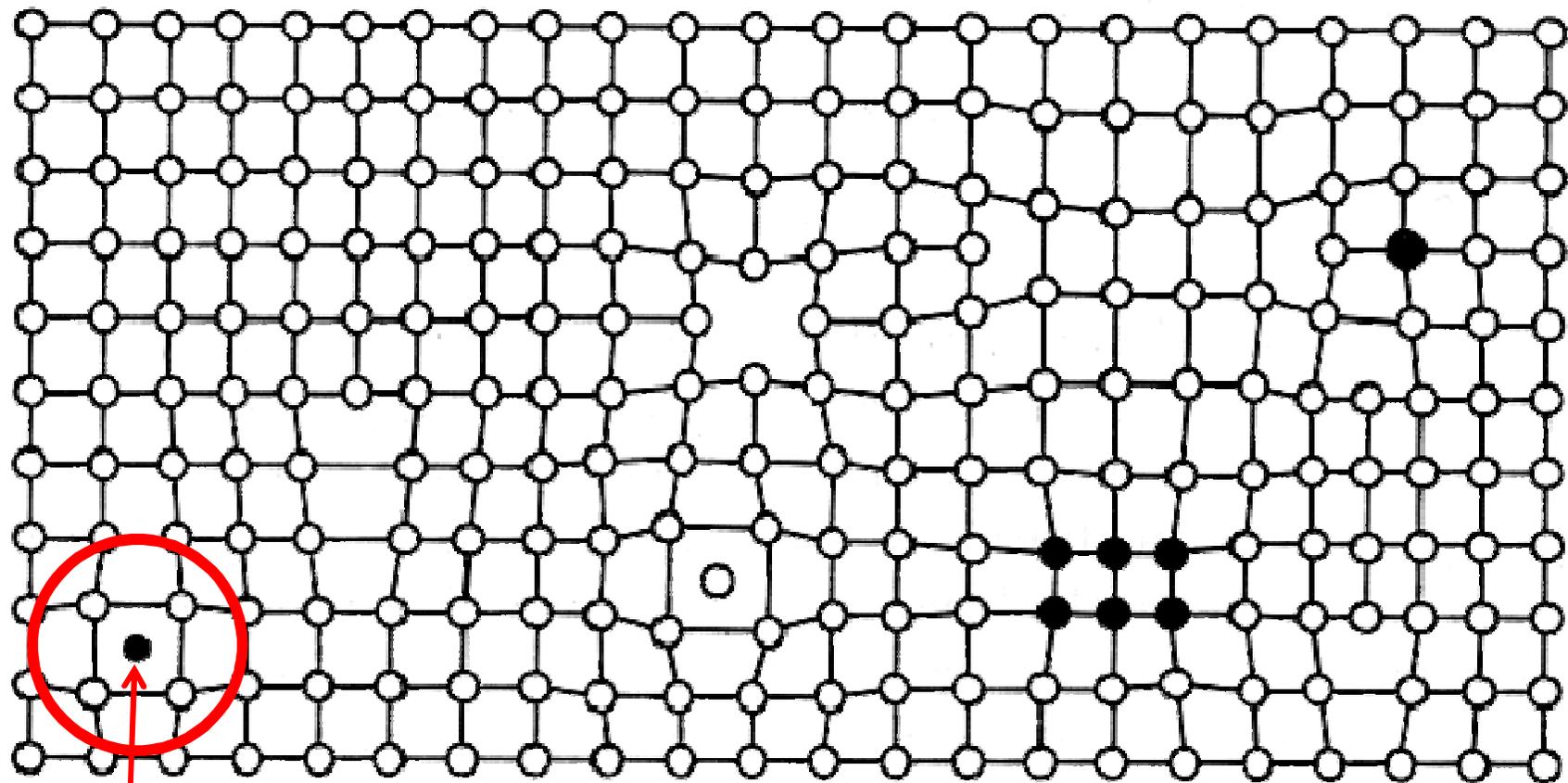
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



(da https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html)

A. A.
2020-21
Università di Trieste

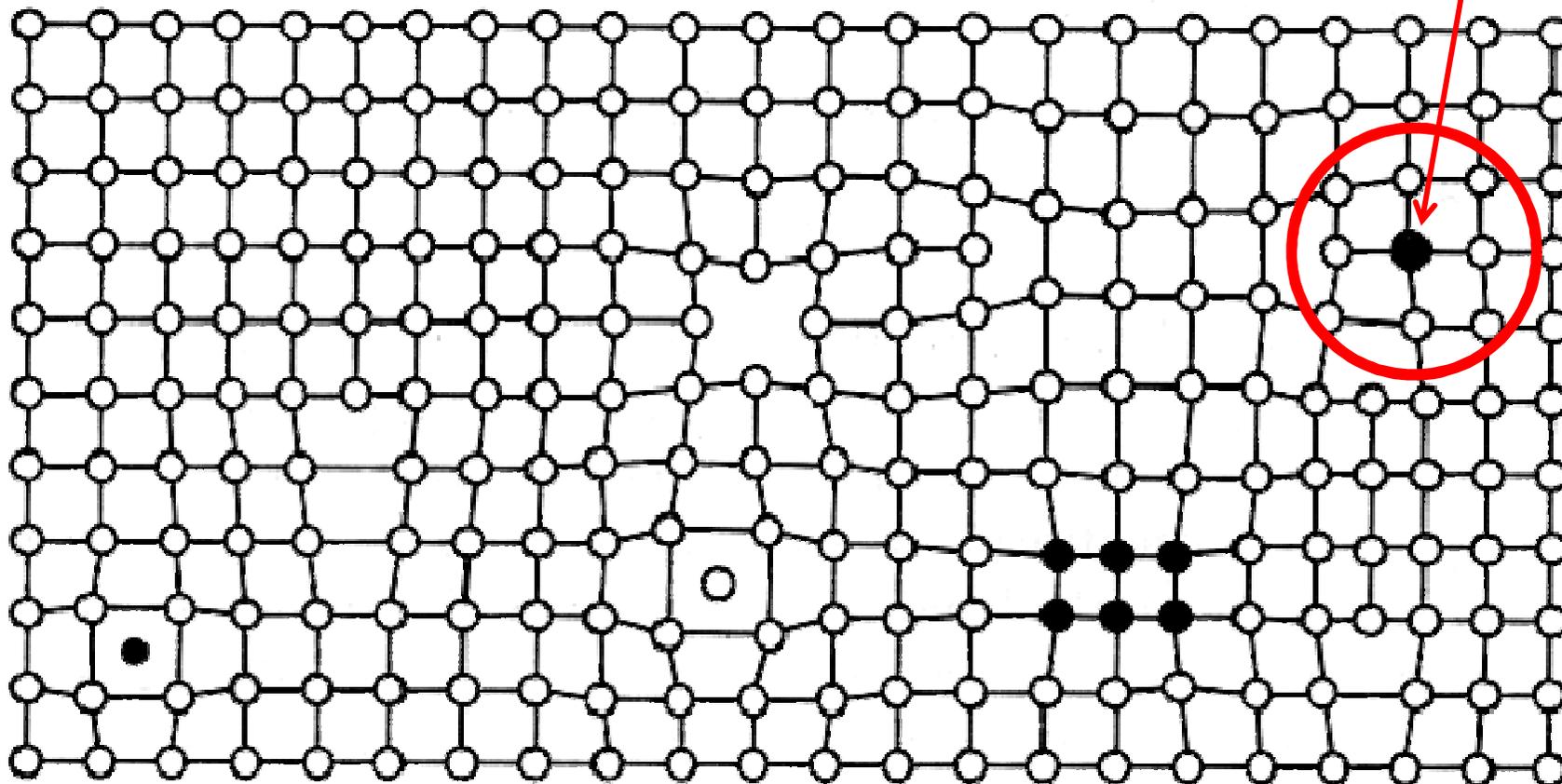
difetti nei cristalli



impurezza interstiziale

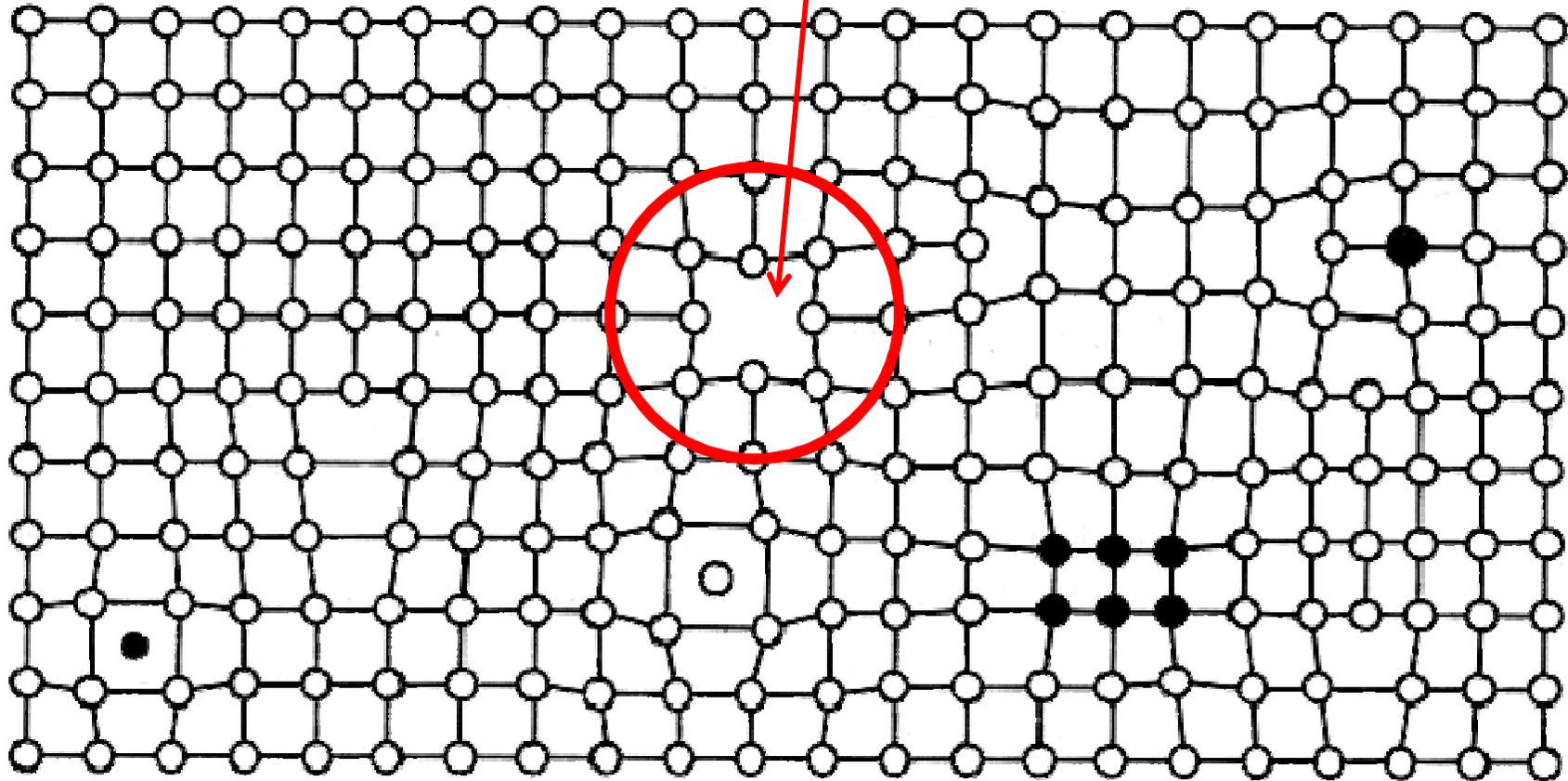
difetti nei cristalli

impurezza sostituzionale

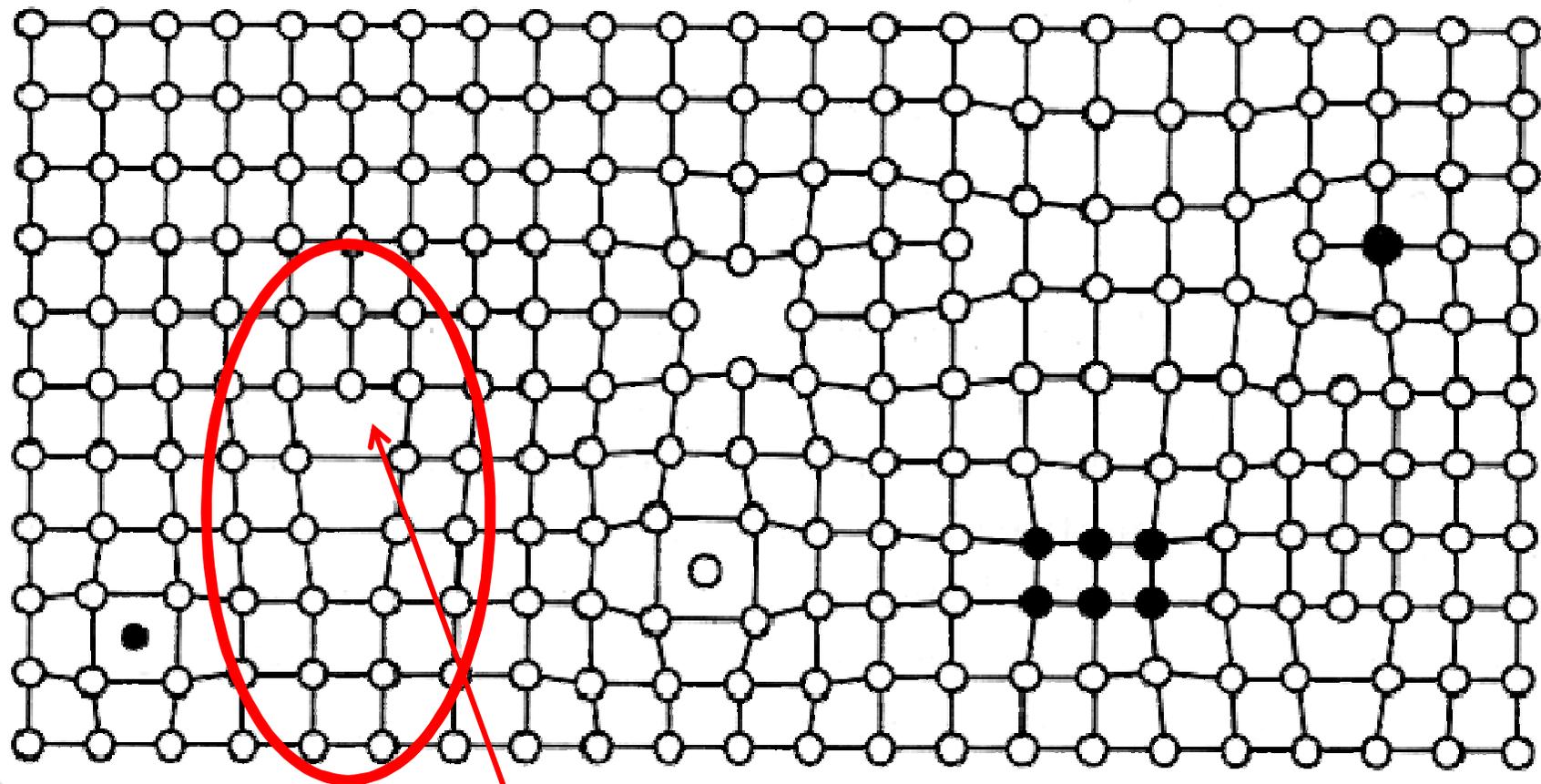


difetti nei cristalli

vacanza

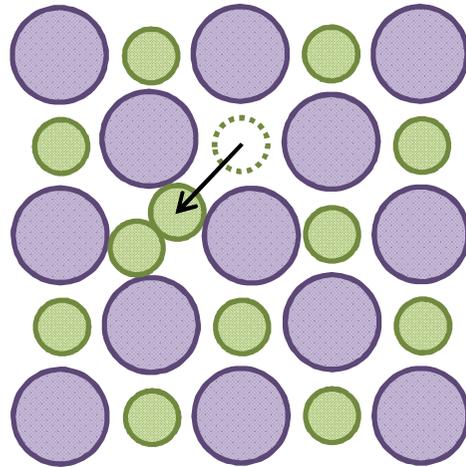


difetti nei cristalli



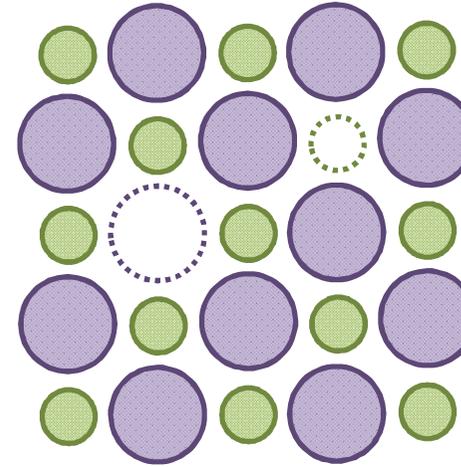
dislocazione

difetti puntuali nei cristalli ionici



difetto di
Frenkel

*(spostamento di
un catione da sito
reticolare ad
interstizio)*



difetto di
Schottky

*(mancanza
contemporanea di
anione e catione)*

Leghe metalliche

materiali composti da due o più elementi chimici, uno dei quali è presente in percentuale più alta ed è un metallo

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

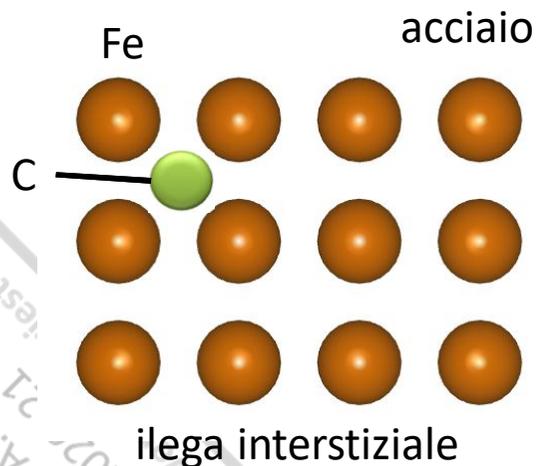
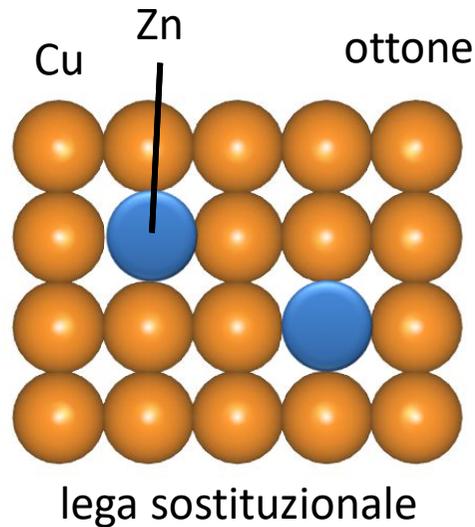


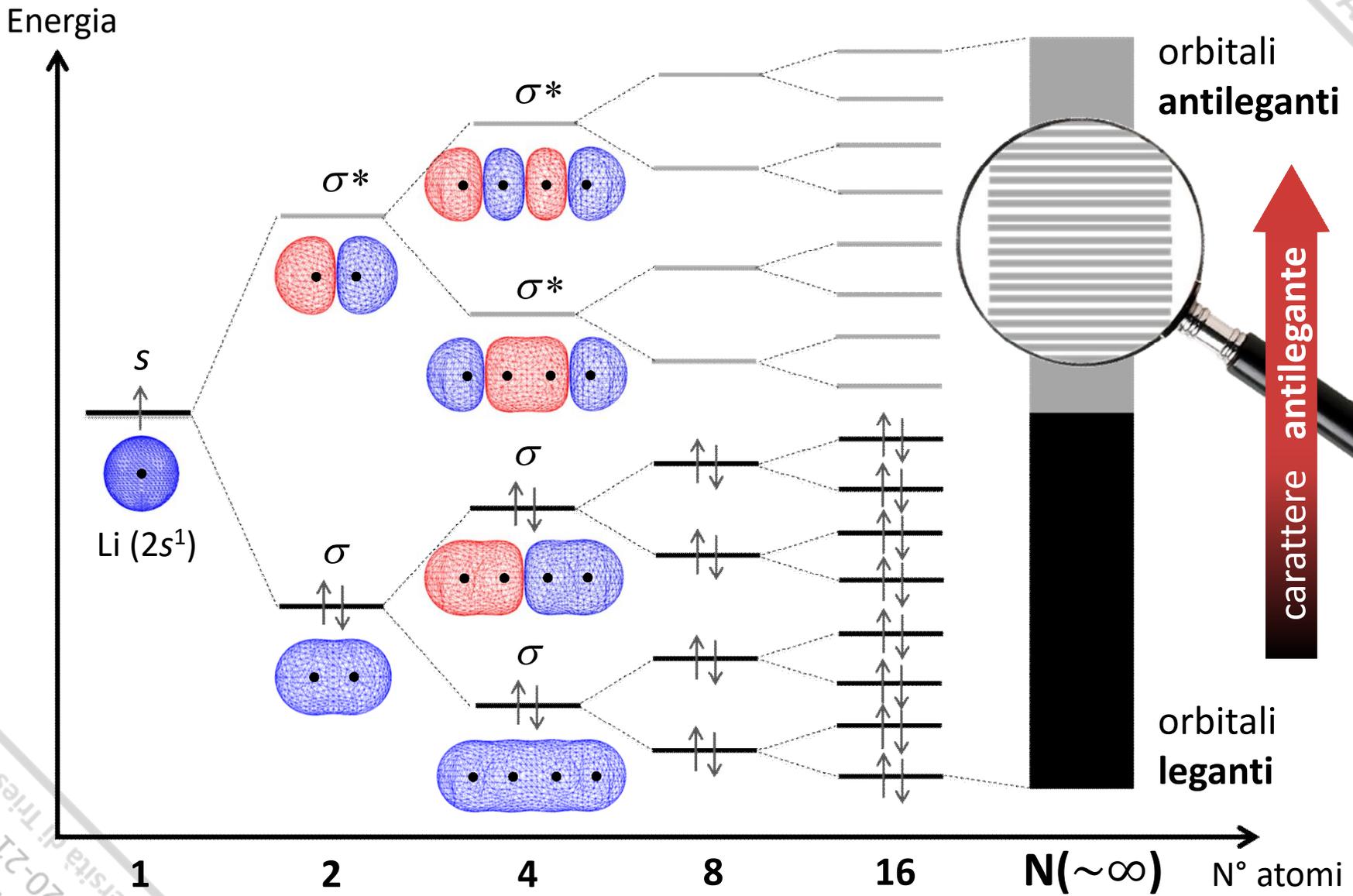
TABELLA 13.4 Leghe e loro usi

Nome	Composizione comune (massa %)	Usi
<i>Sostituzionale</i>		
Ottone	90 Cu : 10 Zn	Decorazioni
Peltro	85 Sn : 7 Cu : 6 Bi : 2 Sb	Piatti, bigiotteria, figurine
Bronzo	92–97 Cu : 1–8 Sn : 0–2 Zn	Medaglie, statue
Oro 14 carati	58 Au : 30 Ag : 12 Cu	Gioielli
Argento sterling	92.5 Ag : 7.5 Cu	Gioielli, utensili da cucina
Argento da conio	90 Ag : 10 Cu	Monete d'argento
Piombo per saldature	67 Pb : 33 Sn	Tubi saldati
<i>Interstiziale</i>		
Acciaio	98–99.9 Fe : 0–2 C	Materiali per costruzione
Acciaio inossidabile	>10.5 Cr : <89.5 Fe	Utensili da cucina, materiali strutturali

Unità 2021
A.A. 2021-22
reste

teoria quantistica dei solidi (teoria delle bande)

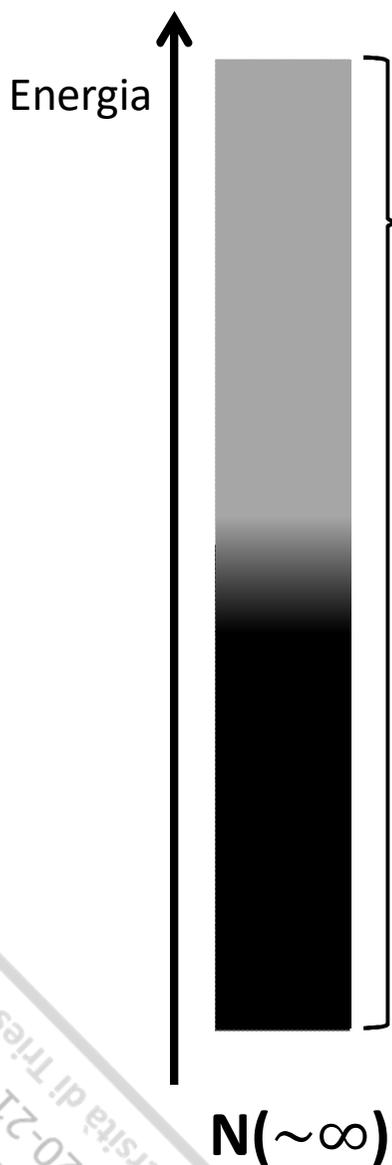
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A. Università di Trieste
2020-21

spiegazione conduzione elettrica

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

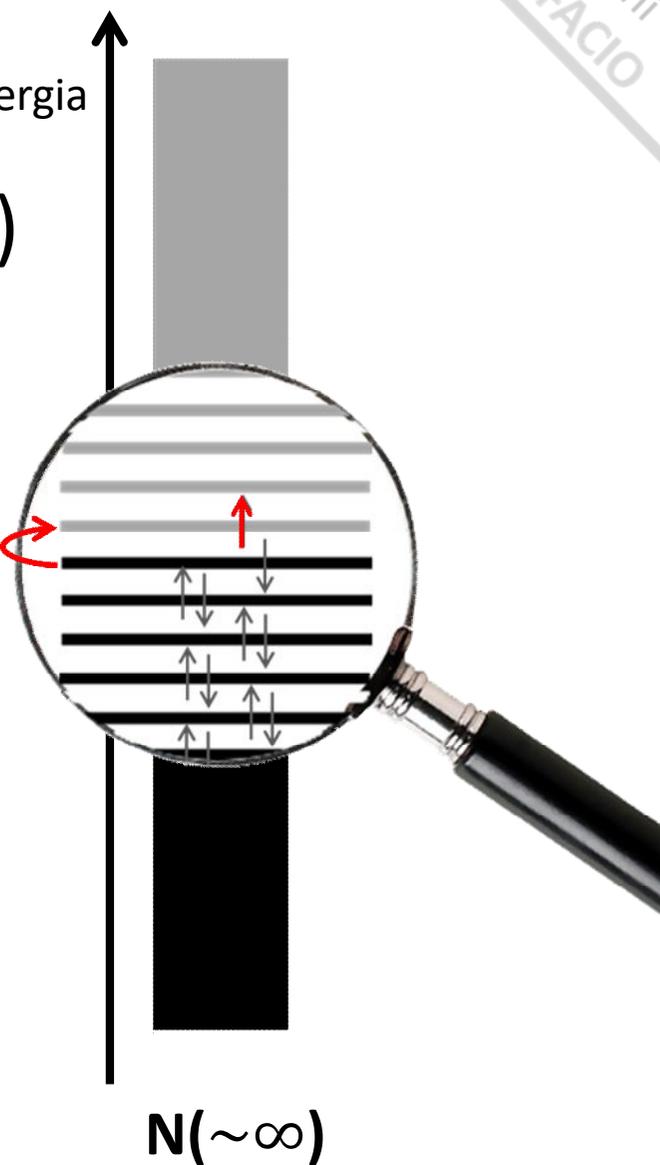


BANDA
di *valenza* &
di *conduzione*

$T > 0$ (K)

*transizione a
stato eccitato*

disponibilità di
stati eccitati
accessibili
 \updownarrow
conducibilità



A. A.
2020-21
Università di Trieste

conduttori, isolanti e... semiconduttori

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

conduttori

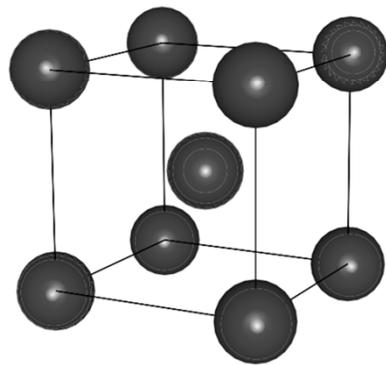
es. metalli

(celle bcc)

numero coordinazione 8

“buona” sovrapposizione

tra orbitali



Na, Li, ...

semiconduttori

es. semi-metalli (Si, Ge, ...)

situazione intermedia

isolanti

es. non-metalli

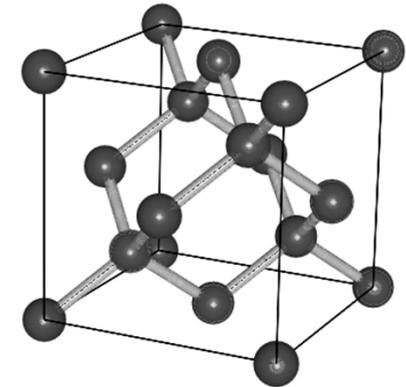
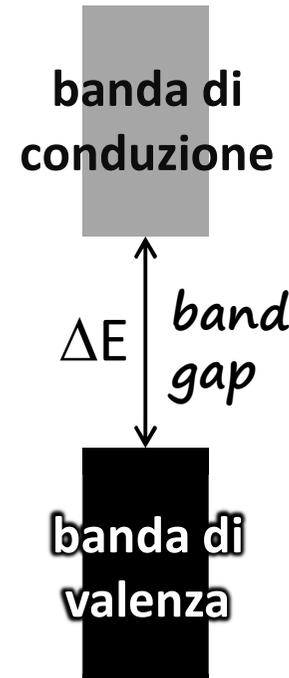
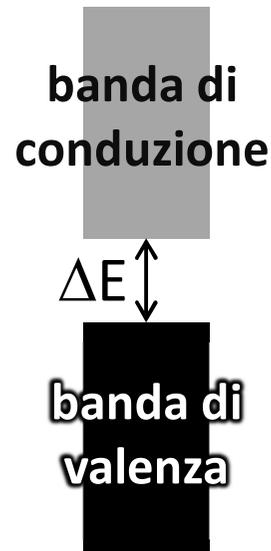
(celle + complesse)

numero coordinazione 4

“cattiva” sovrapposizione

tra orbitali

energia



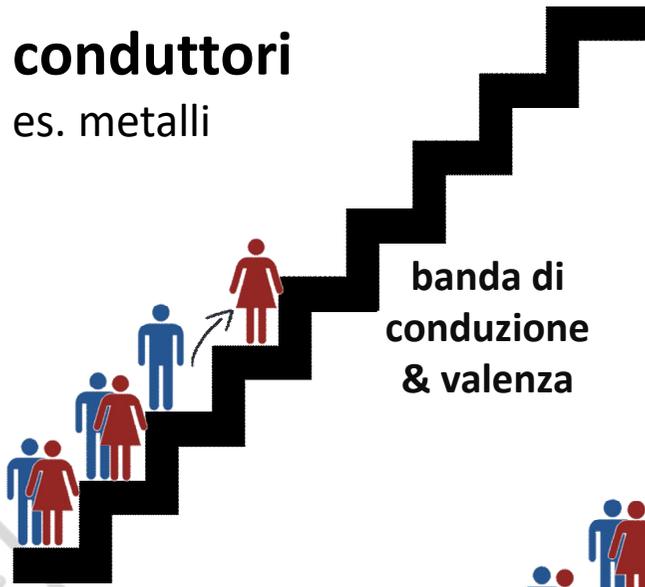
C (diamante)

A. A.
2020-21
Università di Trieste

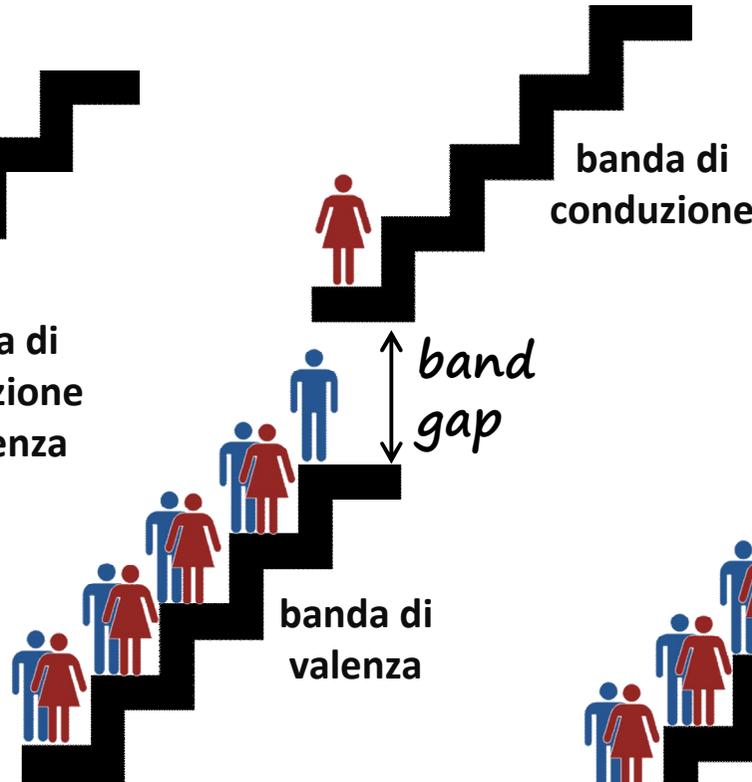
conduttori, isolanti e... semiconduttori

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

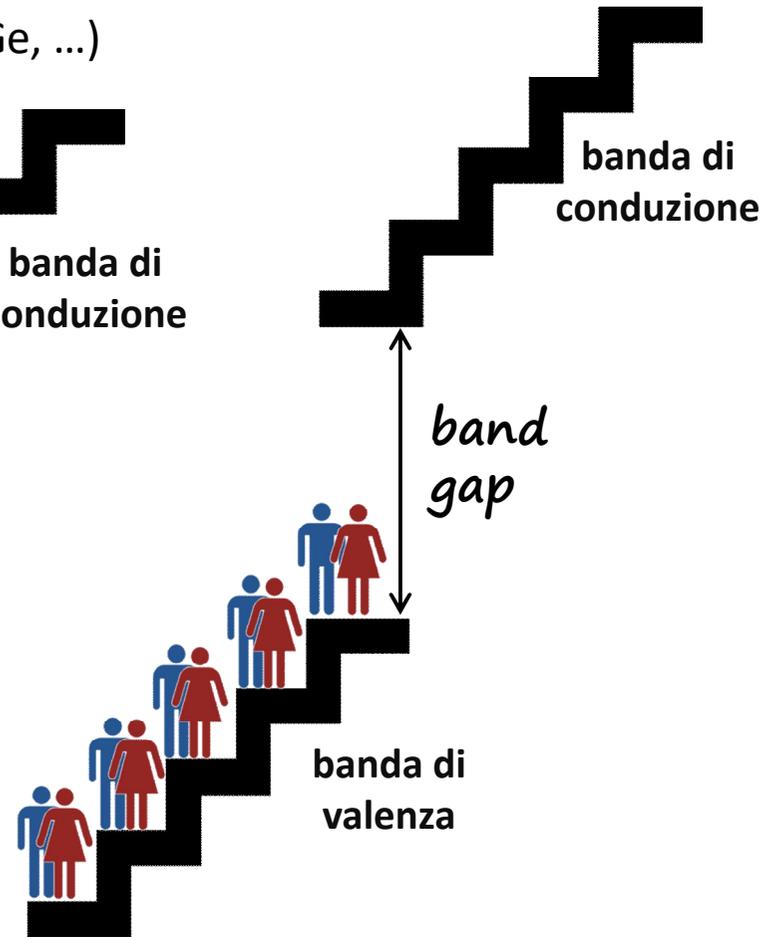
conduttori
es. metalli



semiconduttori
es. semi-metalli (Si, Ge, ...)



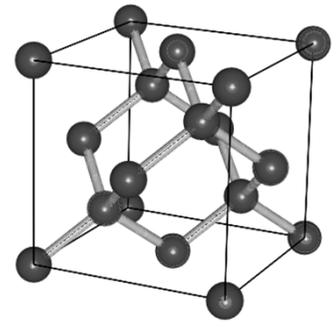
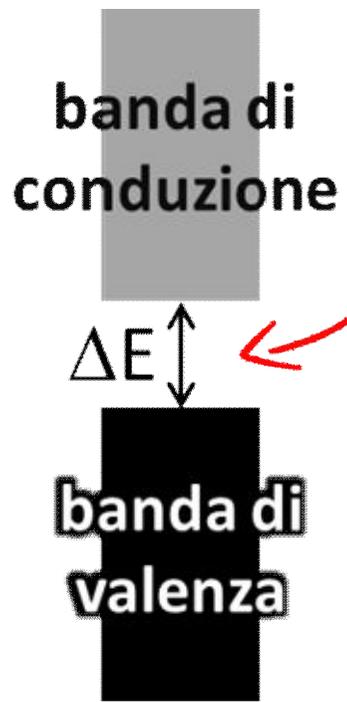
isolanti
es. non-metalli



A.A. 2020-21
Università di Trieste

semiconduttori e tecnologie fotovoltaiche

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

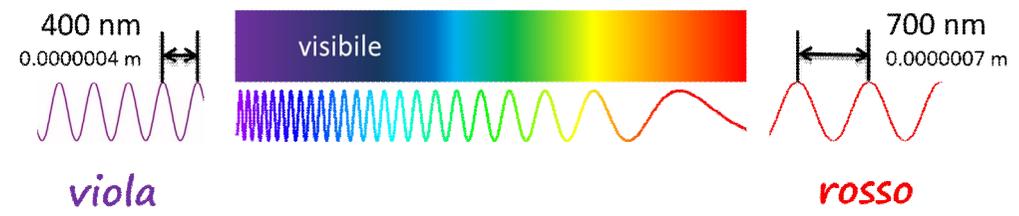


Si
(silicio)

$1,94 \times 10^{-19} \text{ J}$

$E = h\nu$

$E = h \frac{c}{\lambda}$

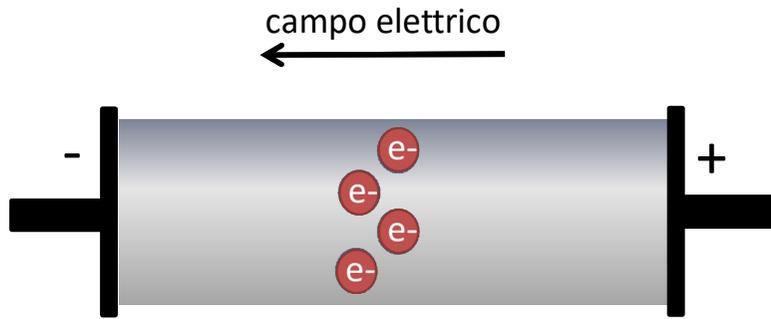


$$\lambda = h \frac{c}{E} = \frac{(6,622 \times 10^{-34} \text{ J s}) \cdot (2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1,94 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$\lambda = 1,02 \times 10^{-6} \text{ m} = 1020 \text{ nm} \leftarrow \text{infrarosso}$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

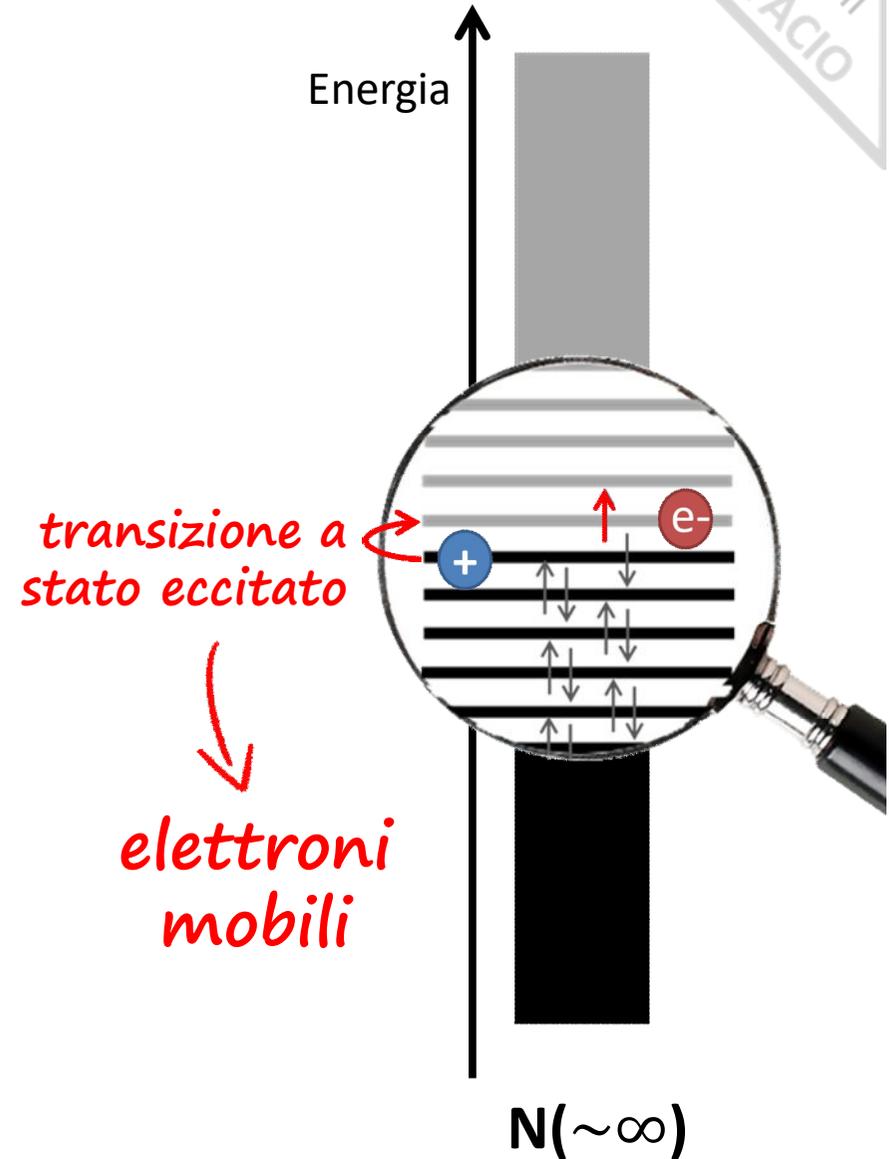
spiegazione conduzione elettrica



eccitazione e^- mediante
campo elettrico
(aumento E cinetica)

1. generazione elettroni mobili
2. creazione «**lacune**» **positive**
3. migrazione elettroni e lacune

lacune sotto livello di Fermi
elettroni sopra livello di Fermi

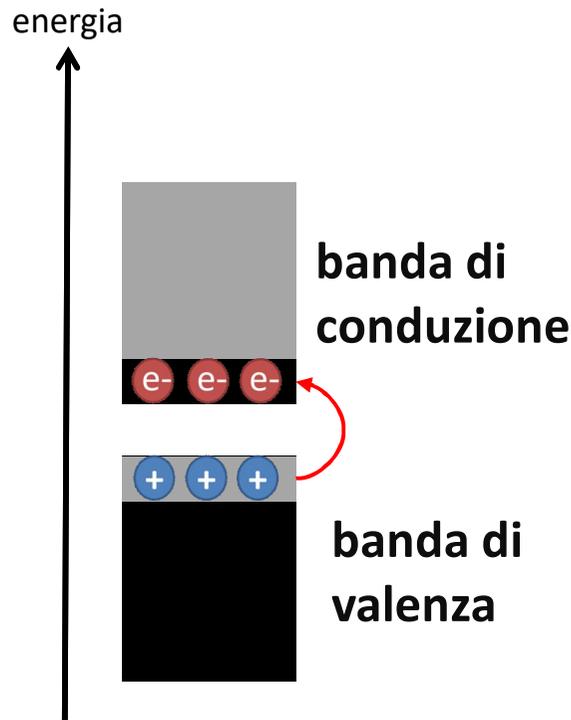


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

conduzione elettrica in semiconduttori (drogaggio)

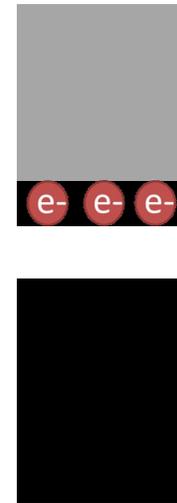
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

semiconduttori intrinseci



semiconduttori estrinseci

tipo n
eccesso e-

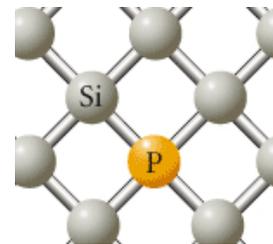


tipo p
difetto e-

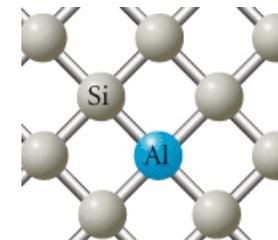


banda di
conduzione

banda di
valenza



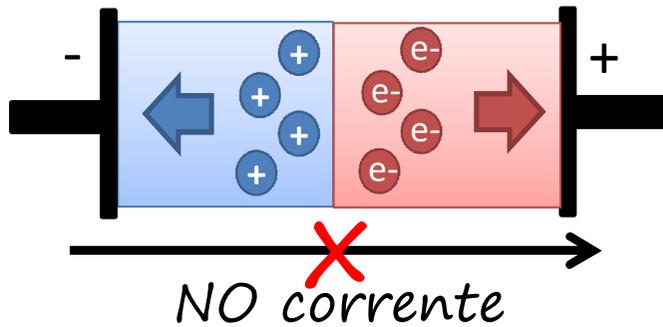
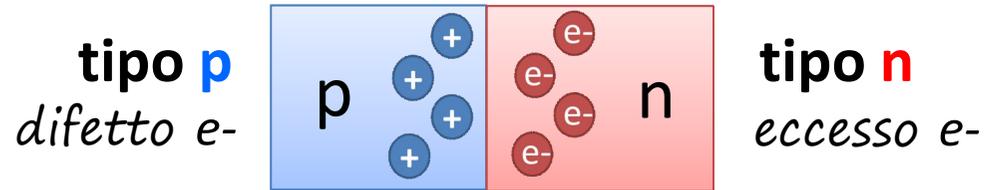
Si $3s^2 3p^2$
Al $3s^2 3p^1$
P $3s^2 3p^3$



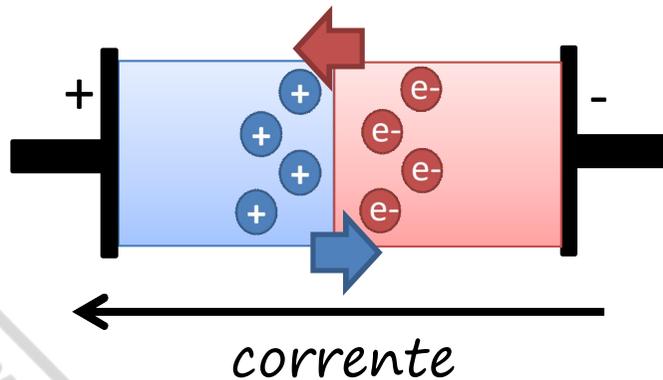
lacune in banda di valenza
elettroni in banda di conduzione

A. A. Università Trieste
2020-21

giunzioni p-n



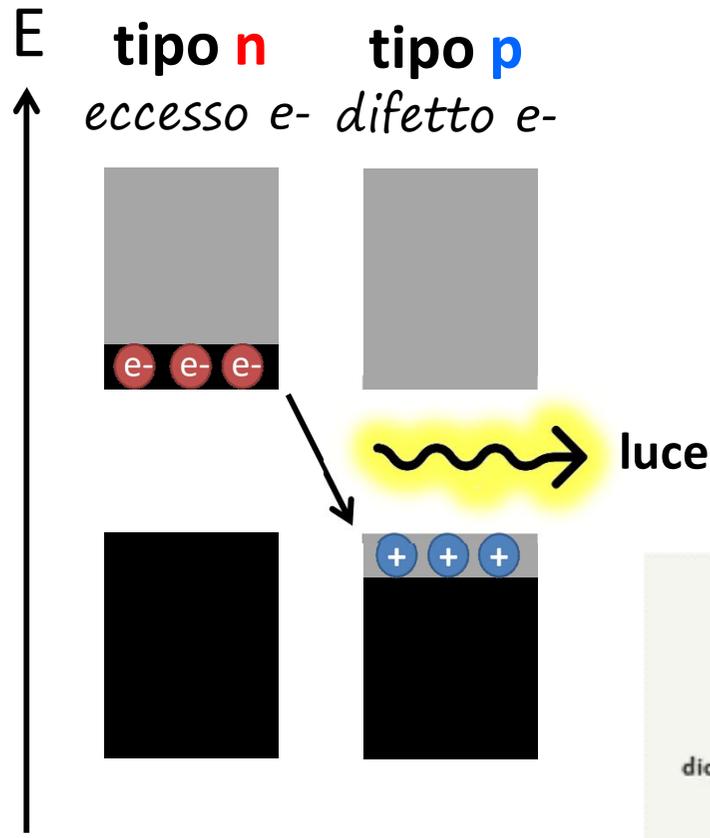
niente passaggio di
corrente elettrica



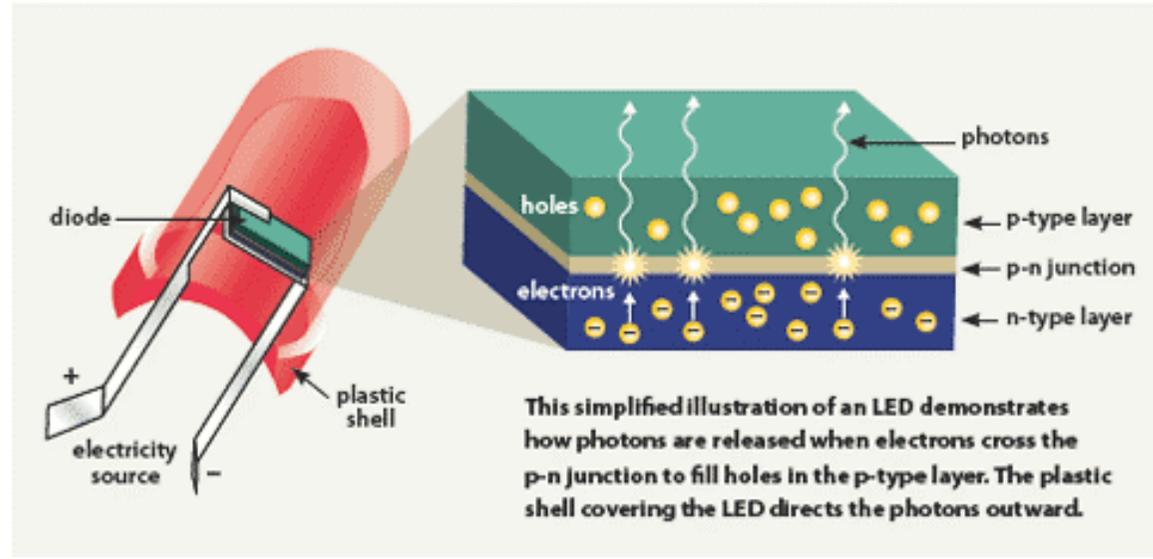
passaggio di
corrente elettrica

come funziona un LED (Light Emitting Diode)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



transizione elettronica da stato ad E più alta a stato ad E più bassa con emissione di fotoni



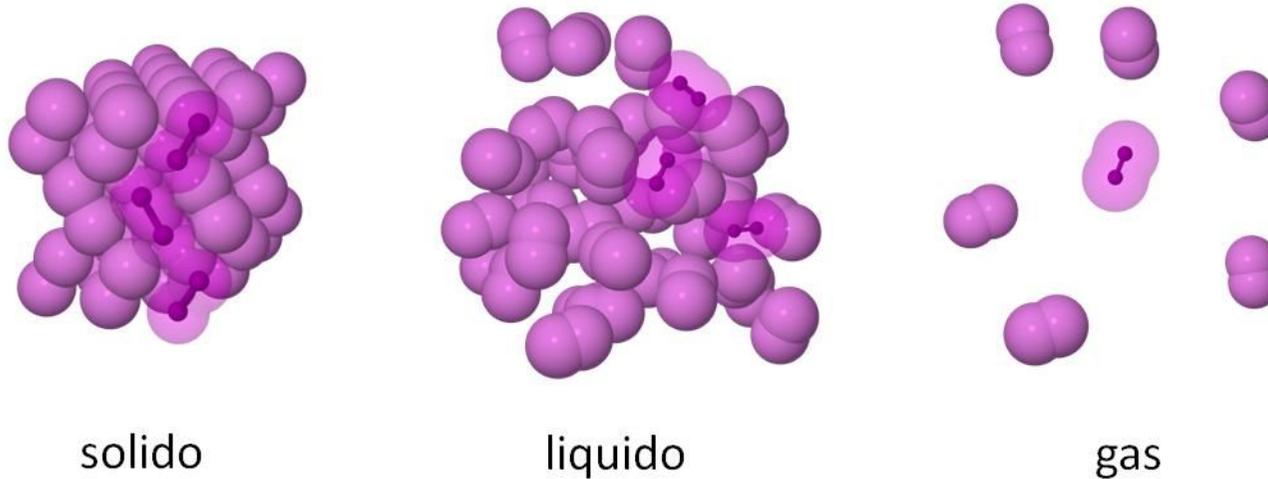
A. A. Università di Trieste
2020-21

stato liquido

stato della materia nella quale i corpi hanno volume propri ma forme variabili (a seconda del contenitore)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

stato intermedio tra solido e gas



forze di attrazione tra molecole

A. A.
2020-21
Università di Trieste

stato liquido

classificabili in base alle interazioni tra unità elementari (atomi, ioni o molecole)

- liquidi “atomici” (He liquido)
- liquidi ionici (NaCl fuso)
- liquidi metallici (Hg, Fe fuso)
- liquidi molecolari (H₂O)



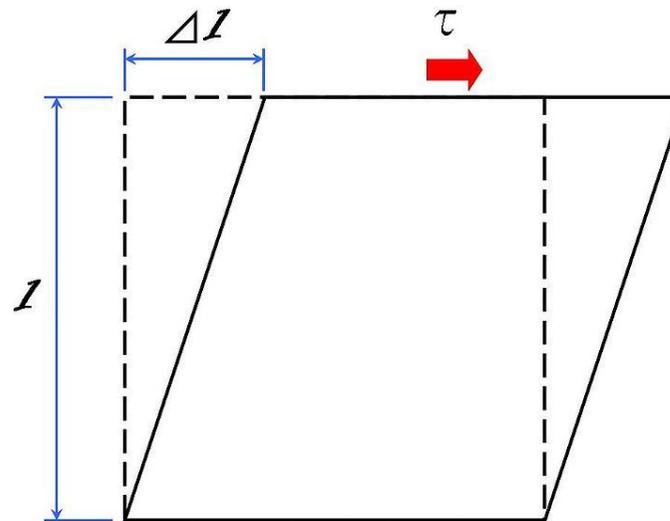
un liquido è un fluido

liquido

stato della materia nella quale i corpi hanno volume propri ma forme variabili (a seconda del contenitore)

fluido

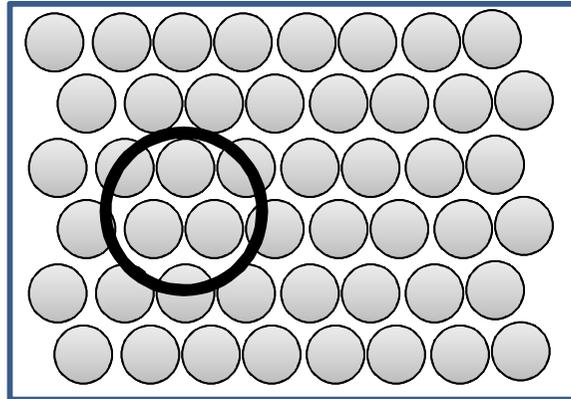
*sostanza che si deforma illimitatamente (fluisce) se sottoposta a uno **sforzo di taglio**; sono fluidi i liquidi, i gas, il plasma*



sforzo di taglio

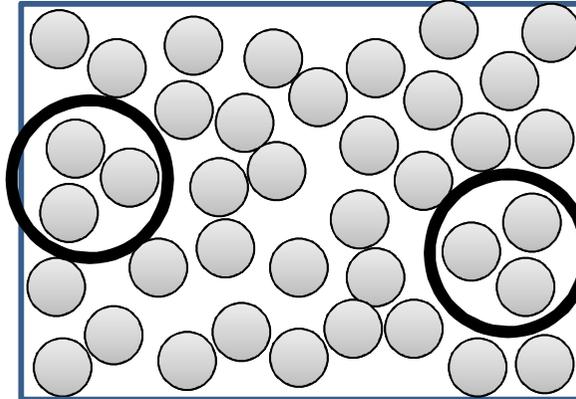
stato liquido ed ordine

solido



*ordine
a lungo raggio*

liquido

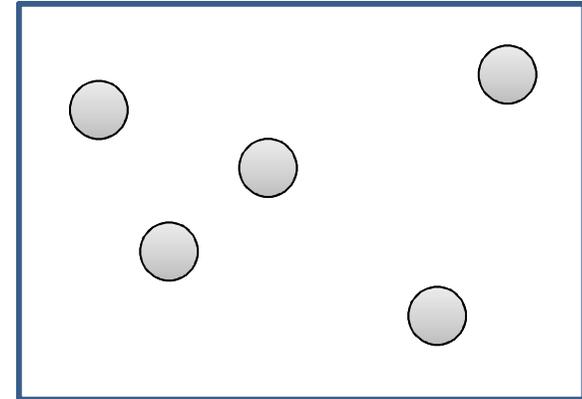


*ordine
a corto raggio*



*ordine
a medio raggio
(solidi amorfi)*

gas



disordine

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

viscosità

*grandezza fisica (Pa s) che descrive l'**attrito interno** di un fluido (ed in particolare di un liquido), ossia la resistenza allo scorrimento*

tendenza di uno strato in moto del liquido di trascinare con se gli strati adiacenti

diminuisce con
la temperatura !



tensione superficiale (γ)

proprietà di un liquido per la quale esso tende a minimizzare la superficie esterna

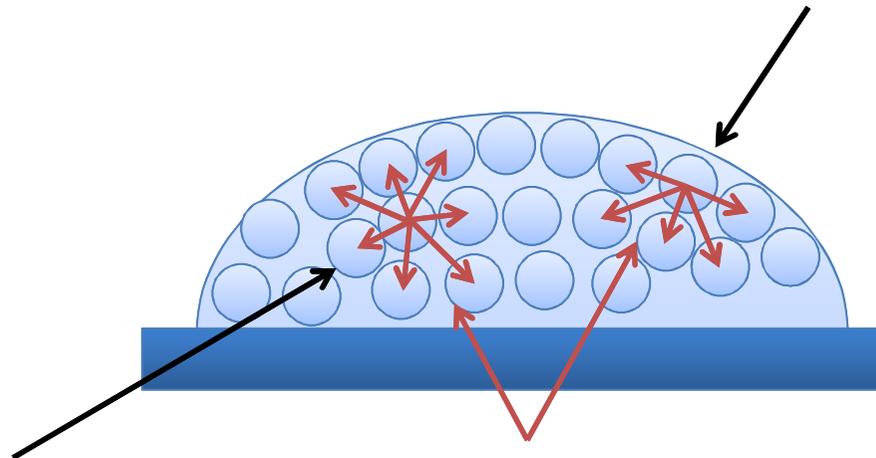
energia richiesta per aumentare di un unità la superficie di un liquido (J/m^2)



tensione superficiale (γ)

*originata dalle forze di coesione
(intermolecolari) tra le particelle del liquido*

le molecole superficiali non
sono completamente
circondate da altre molecole

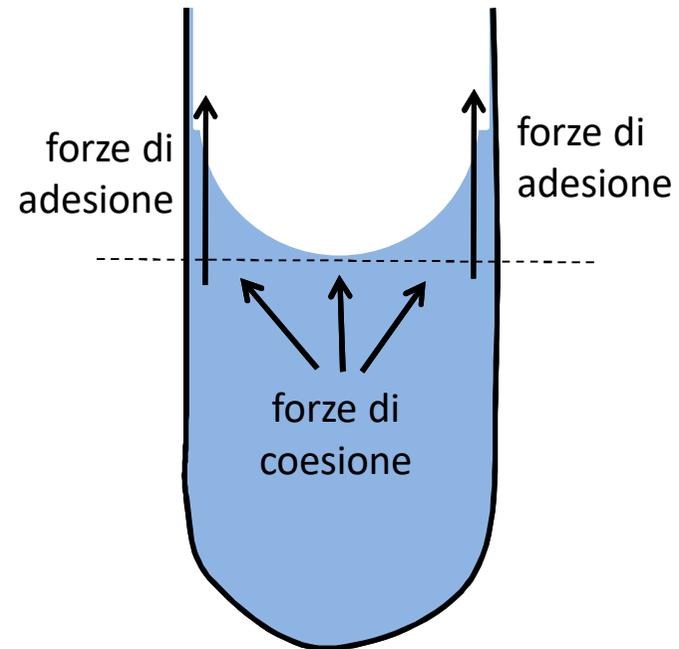


le molecole sotto la superficie
sono completamente
circondate da altre molecole

capillarità

*fenomeno dovuto alla combinazione
delle forze di **adesione** e **coesione***

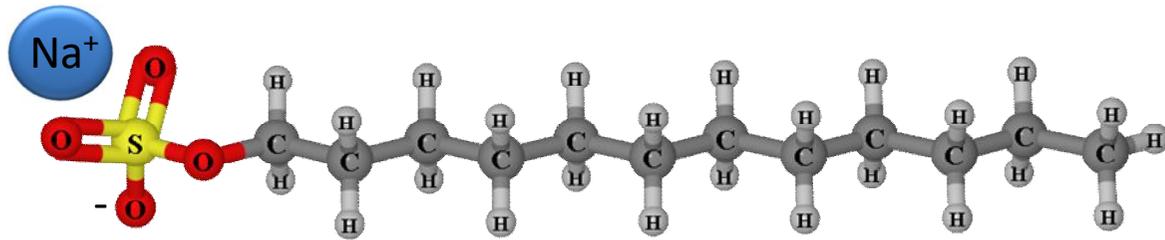
*più evidente in contenitori stretti
perché il rapporto tra molecole
superficiali e interne aumenta*



i tensioattivi (o surfattanti)

sostanze che hanno la proprietà di **abbassare la tensione superficiale** di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



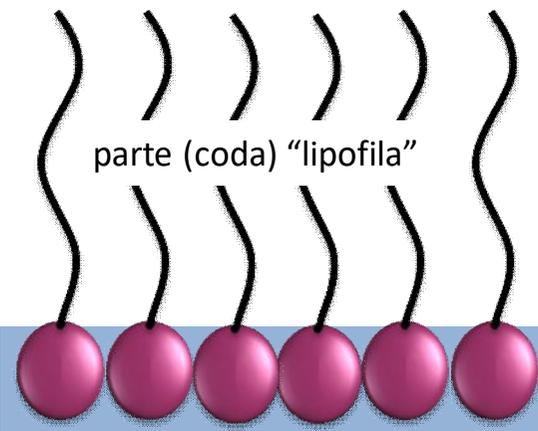
parte (testa)
"idrofila"



parte (coda) "lipofila"

sodio dodecilsolfato

aria



parte (coda) "lipofila"

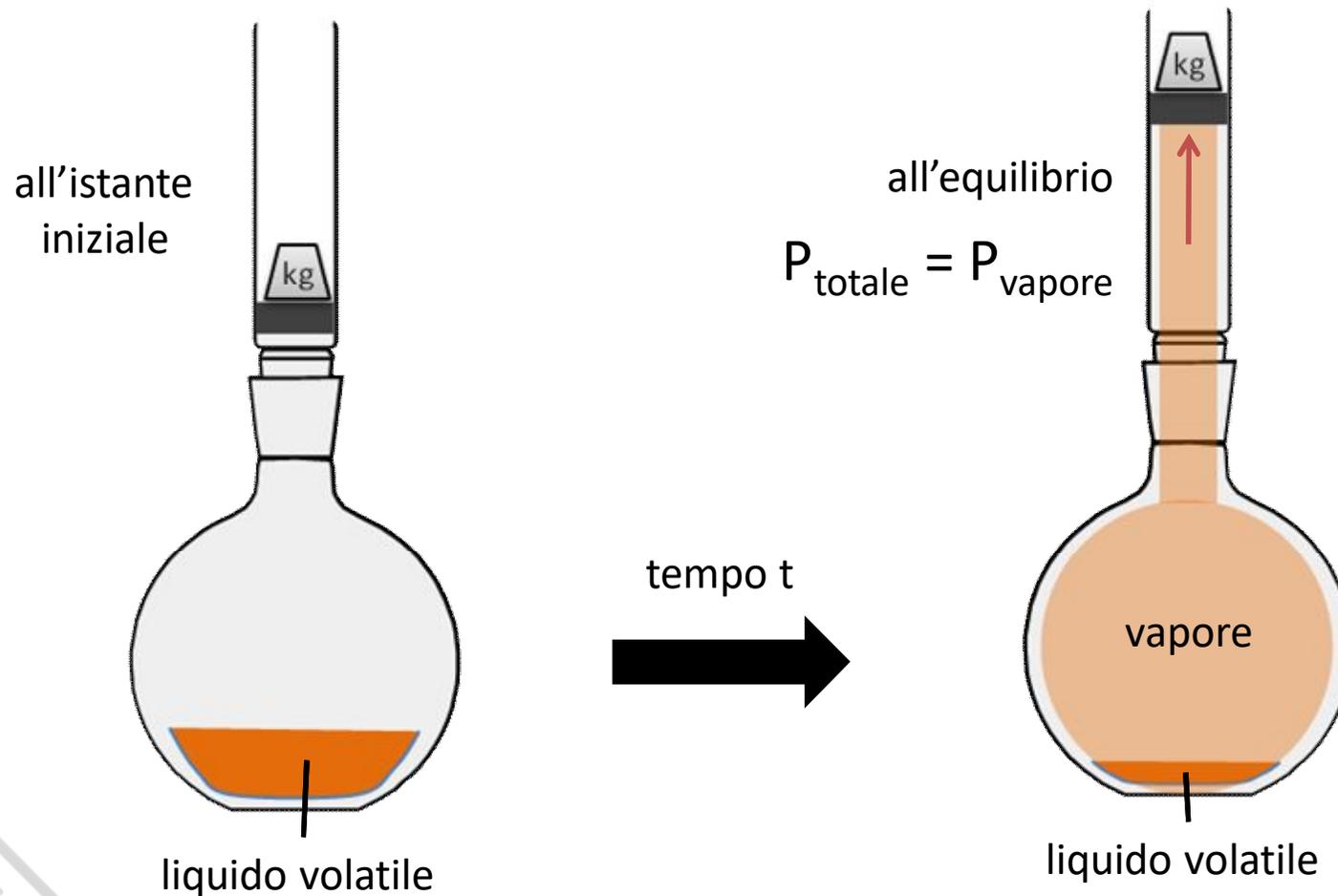
parte (testa)
"idrofila"

acqua

A. A.
2020-21
Università di Trieste

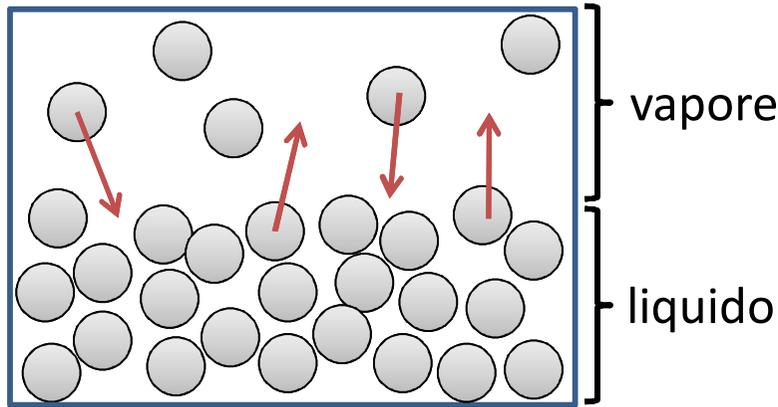
tensione (o pressione) di vapore

dato un liquido in un recipiente chiuso, dopo in certo tempo t una parte del liquido passa alla fase gassosa come vapore



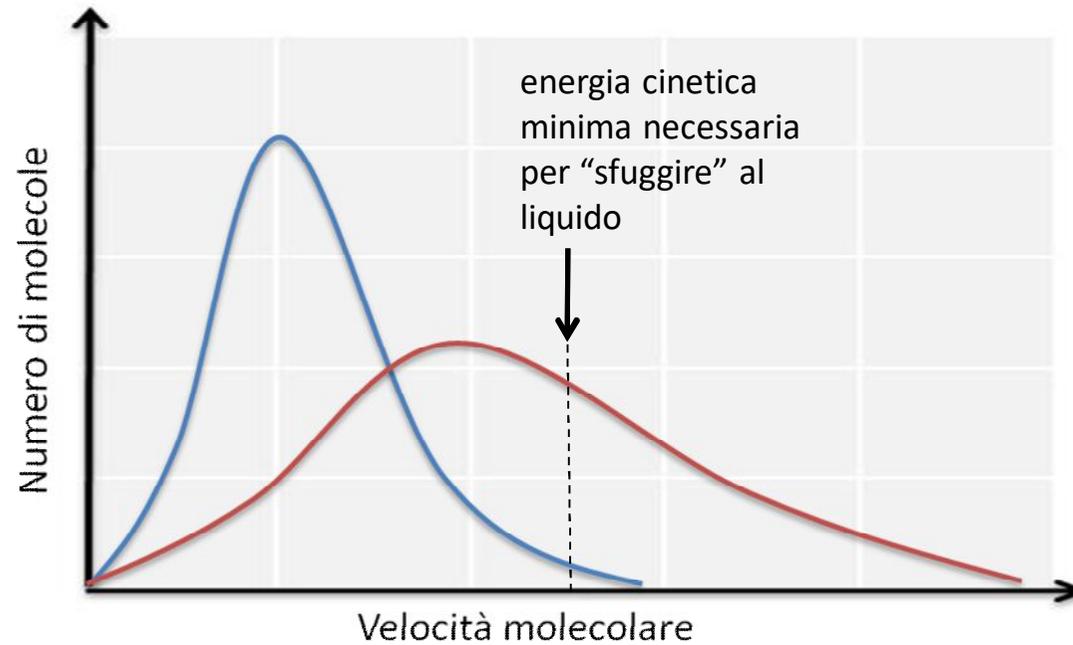
tensione (o pressione) di vapore

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



teoria cinetica dei liquidi
→ distribuzione di
Maxwell-Boltzmann
delle velocità molecolari

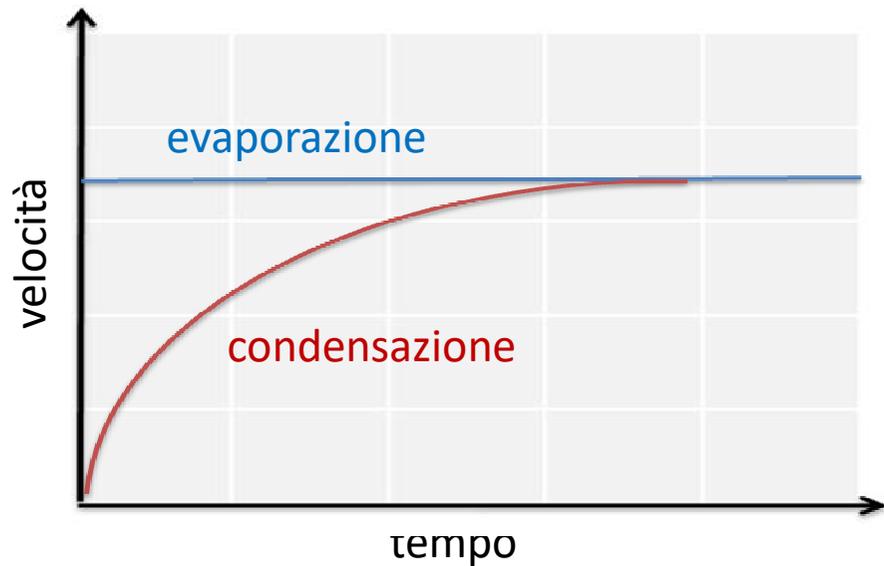
concetto di
“velocità di fuga”



A. A.
2020-21
Università di Trieste

tensione (o pressione) di vapore

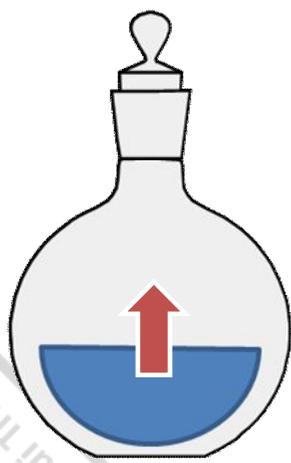
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



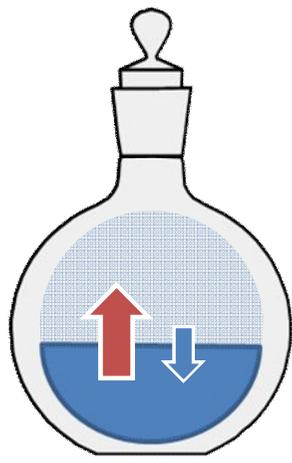
*pressione esercitata dal
vapore saturo sul liquido ad
una certa temperatura*

**2 processi
in equilibrio dinamico**

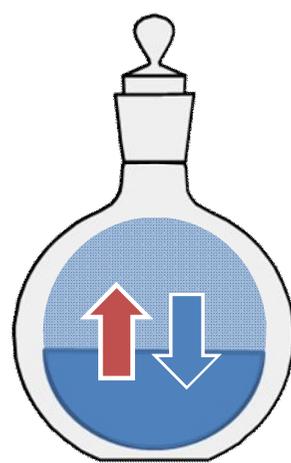
“equilibrio di fase”



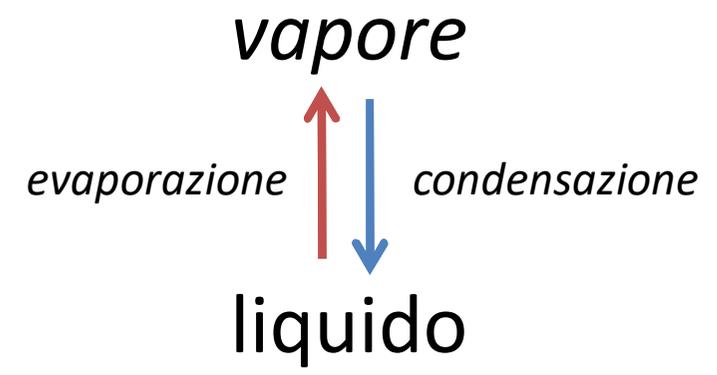
solo
evaporazione



velocità evaporazione >
velocità condensazione



velocità evap. =
velocità cond.



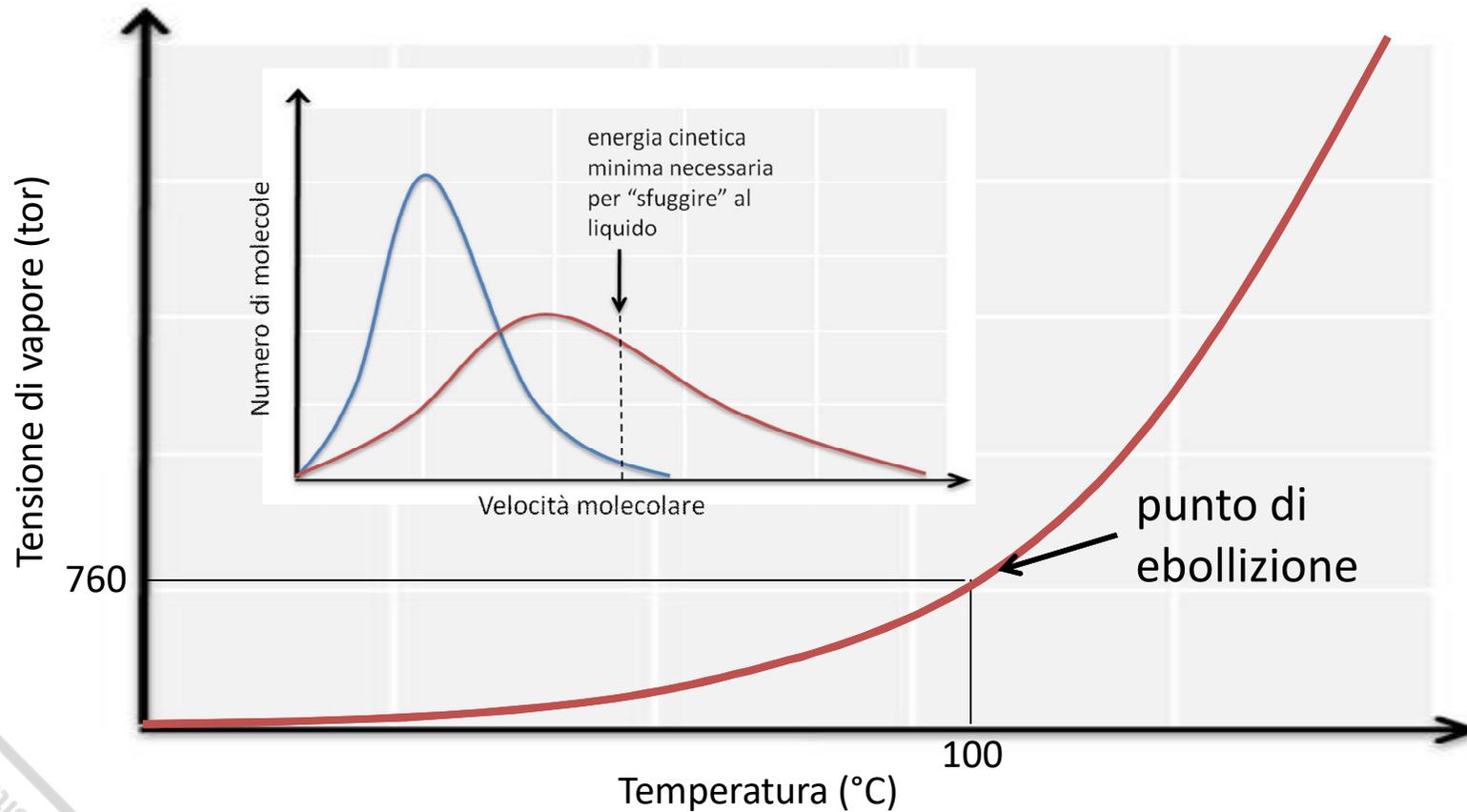
A. A.
2020-21
Università di Trieste

tensione di vapore e T

la pressione di vapore
aumenta con la T

$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{RT^2}}$$

entropia molare di
evaporazione: calore
richiesto per vaporizzare
1 mol di liquido ad 1 atm

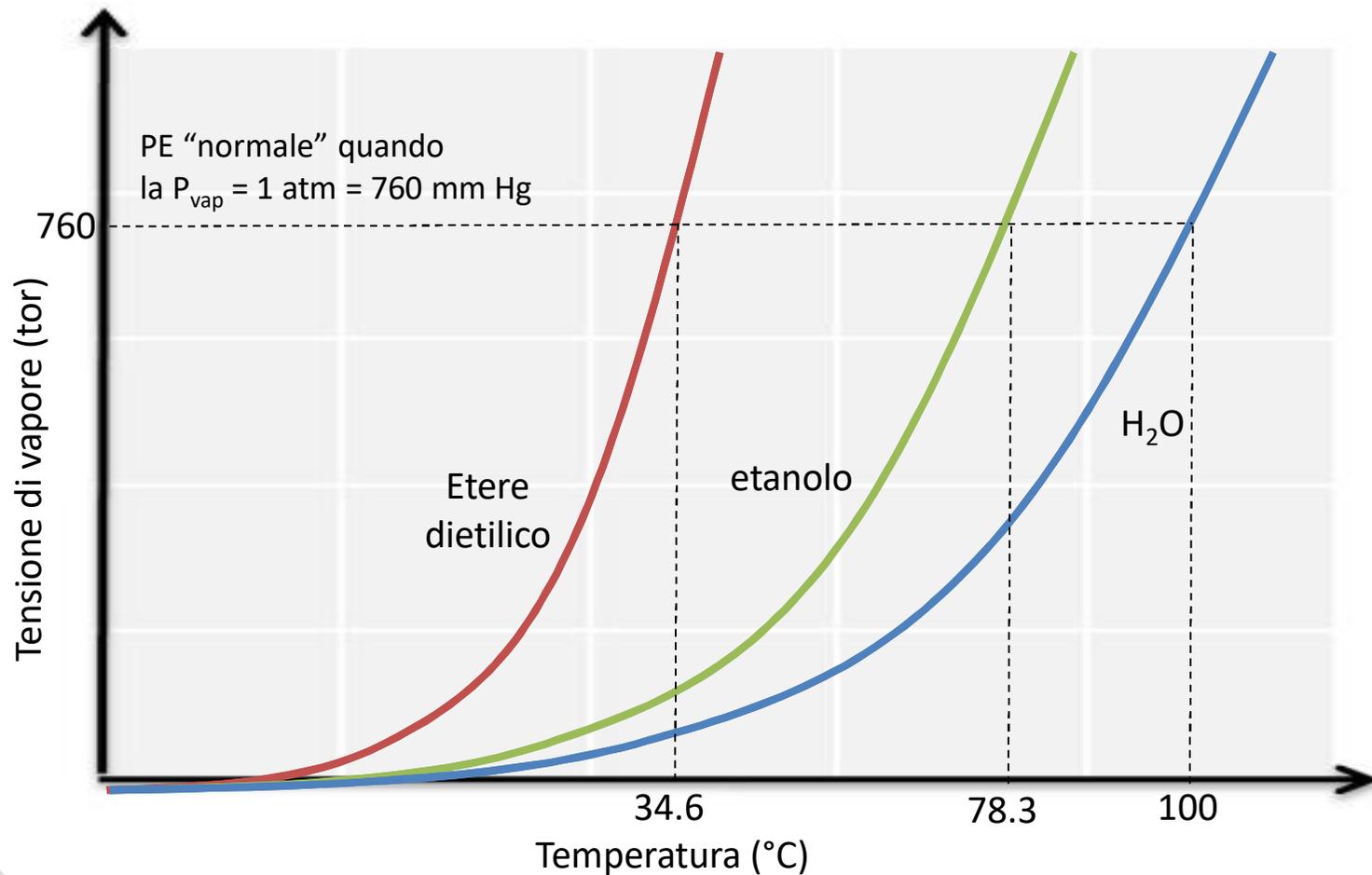


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

tensione di vapore e punto di ebollizione

temperatura (o punto) di ebollizione di un liquido: T alla quale la pressione di vapore del liquido è uguale alla pressione applicata sopra di esso



ebollizione

pressione di
vapore
=
pressione
atmosferica

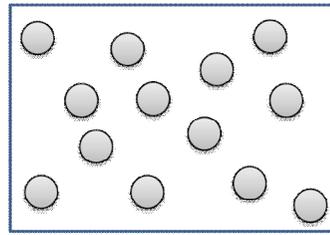
*quando la velocità di una
frazione considerevole di
molecole del liquido, si
formano bolle di vapore
anche all'interno del liquido*



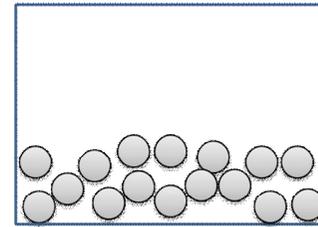
transizioni di fase (o cambiamenti di stato)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

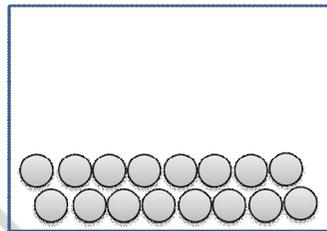
fase - porzione del sistema
avente identiche proprietà
fisiche in tutti i suoi punti



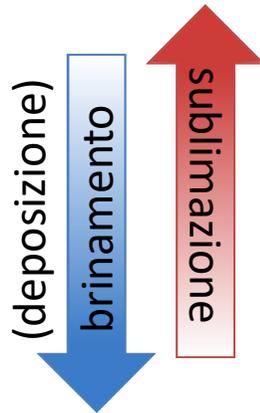
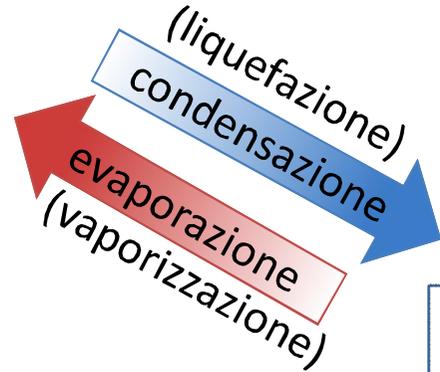
gas



liquido



solido



sistema assorbe E

rosso

blu

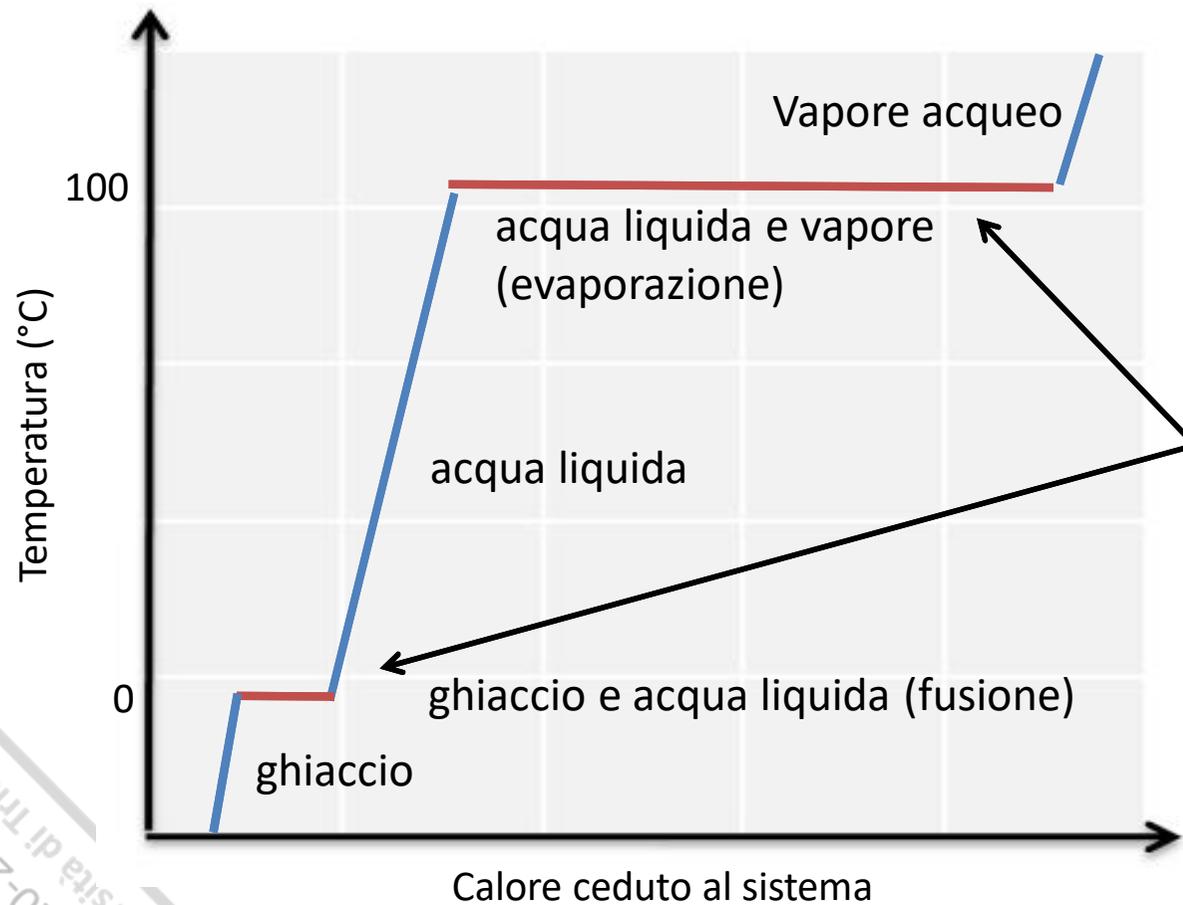
sistema cede E

A. A.
2020-21
Università di Trieste

curve di riscaldamento / raffreddamento

calore – (J ; cal) energia termica trasferita (movimento di atomi/ioni/molecole)

calore specifico – calore necessaria per variare di $1^\circ C$ la temperatura di $1g$ di sostanza

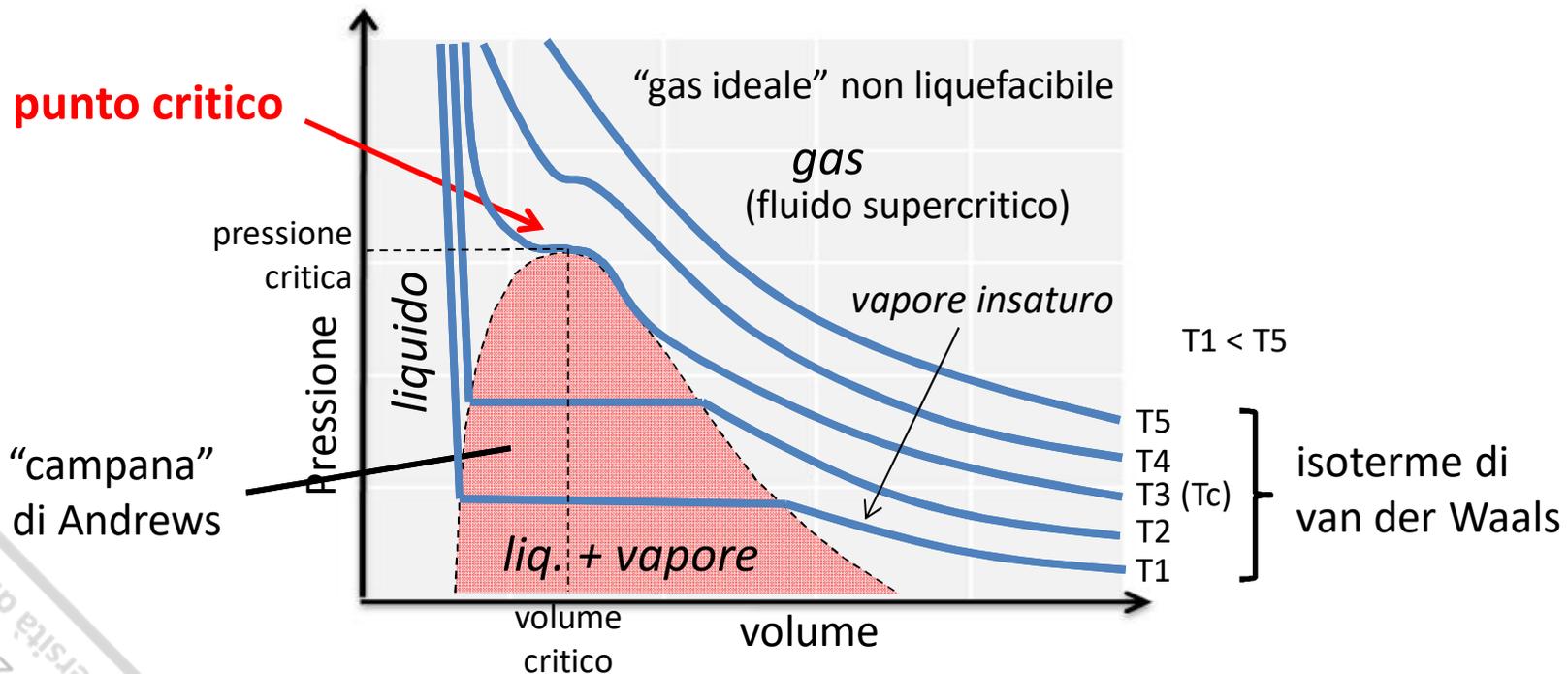


calore latente – calore trasferito in processi (B-C, D-E) in cui la T rimane costante

liquefazione o condensazione

*entro un certo intervallo di T ,
un gas può essere liquefatto
aumentando la pressione*

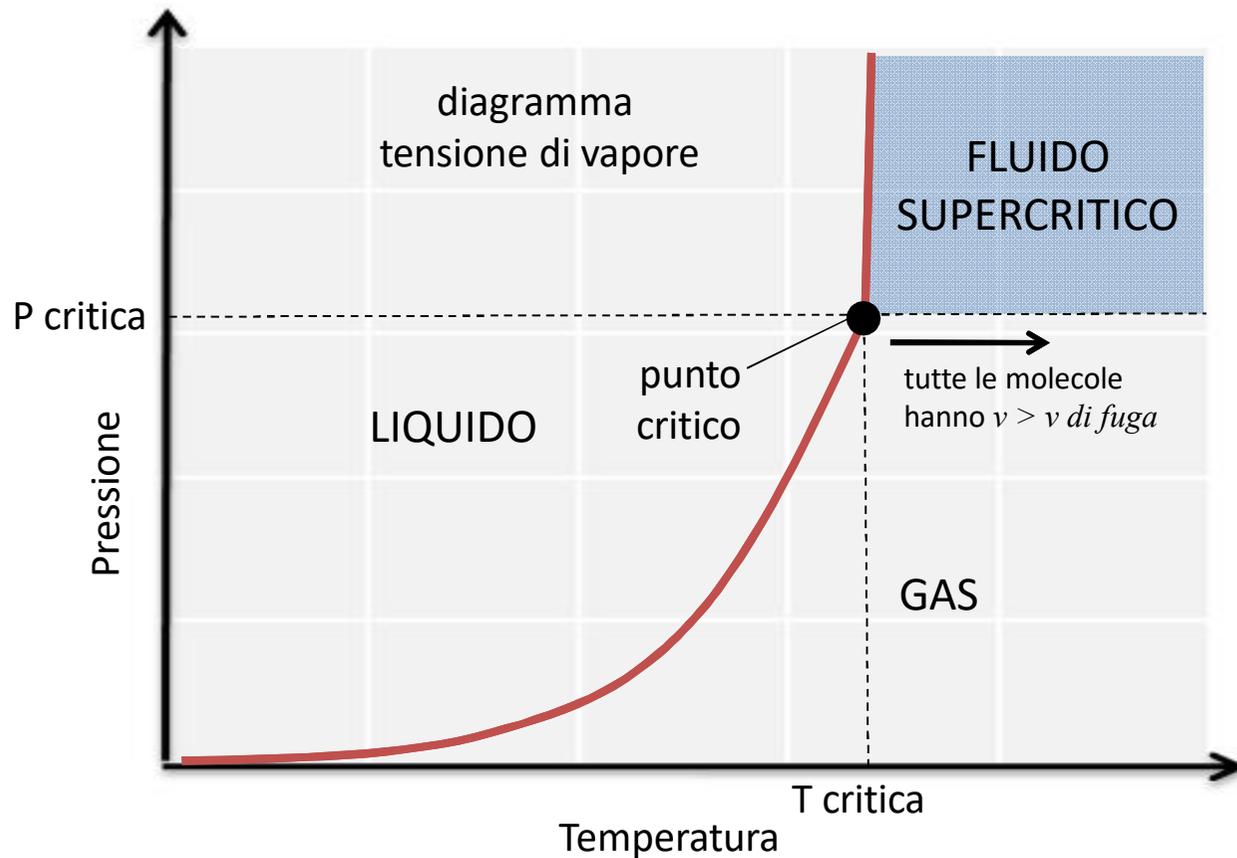
diagramma di Andrews



punto critico: T e P critiche

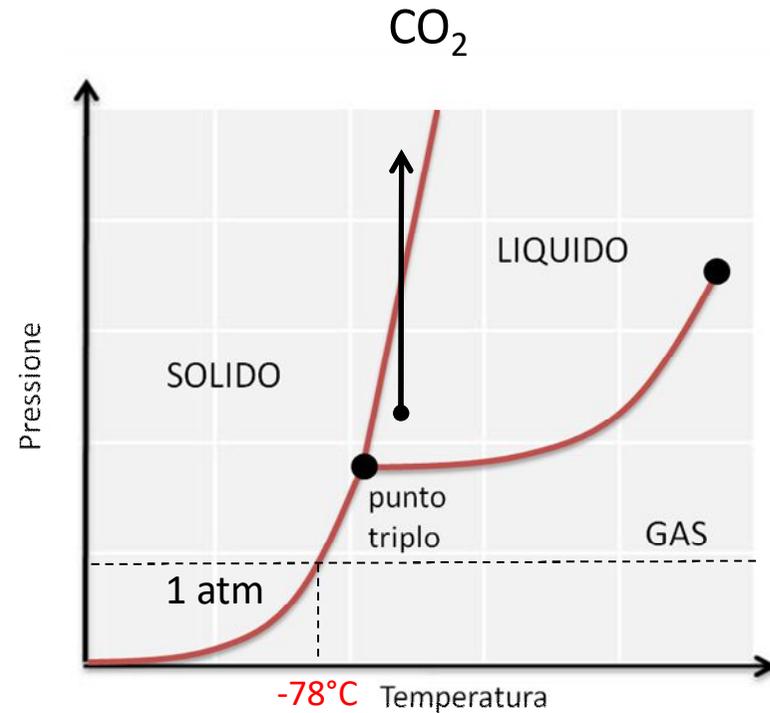
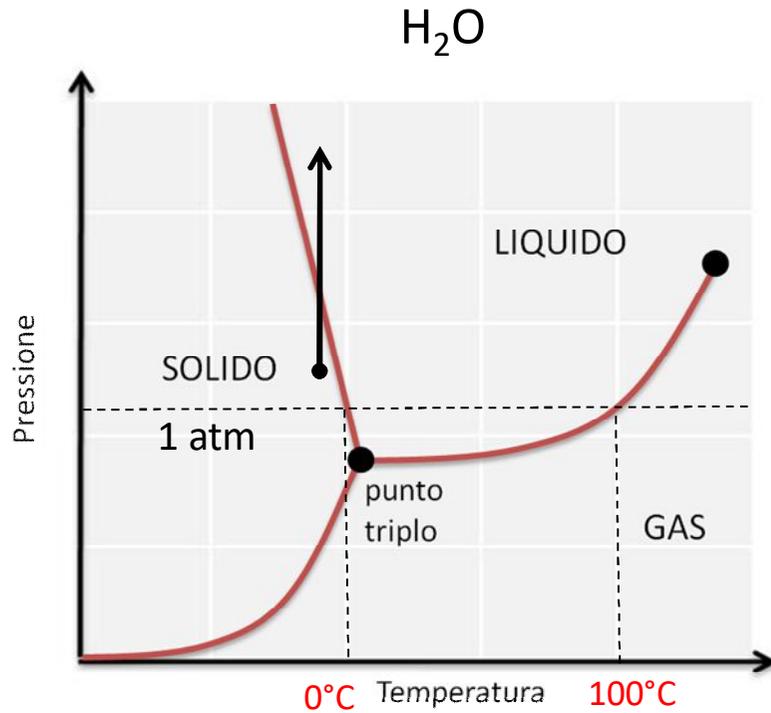
T critica è la T oltre la quale un vapore non può essere liquefatto per compressione

P critica è la pressione di vapore alla T critica



diagrammi di stato per H₂O e CO₂

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

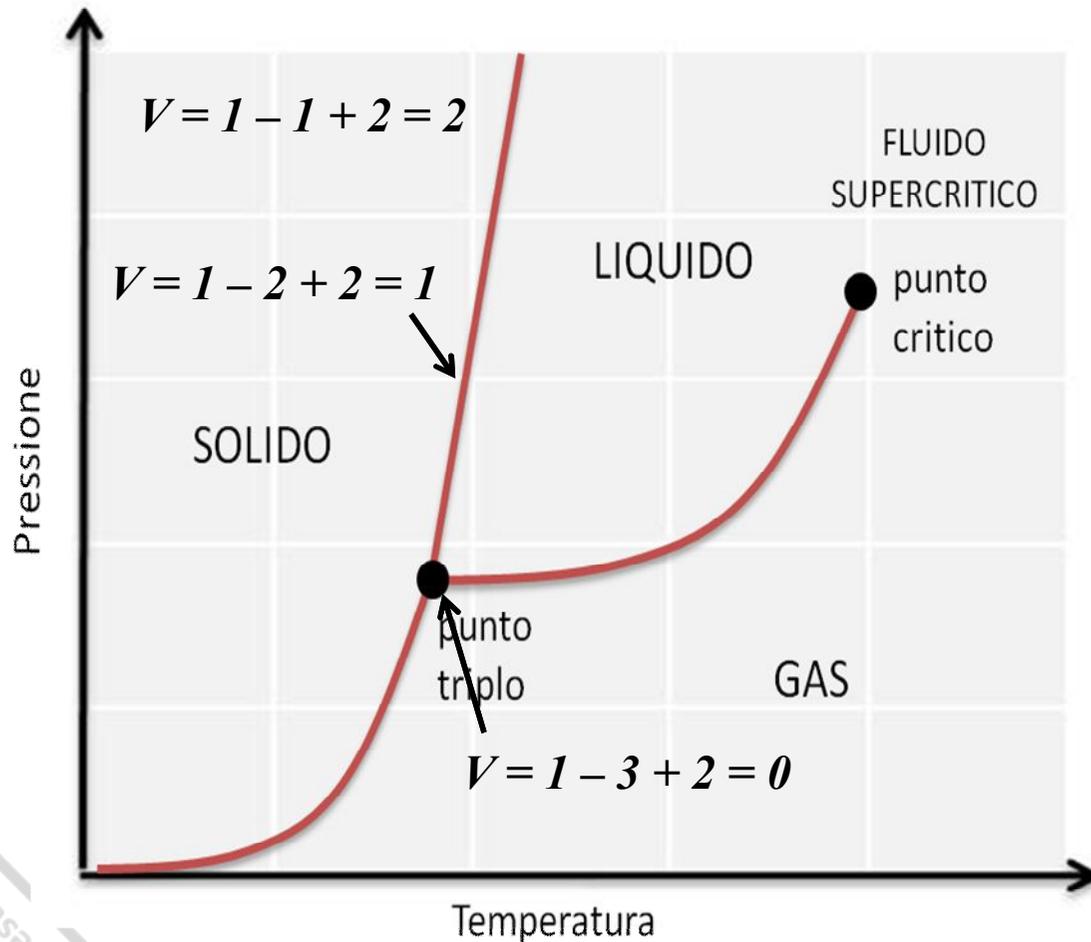


- pendenza linea solido/liquido
- posizione punto triplo (CO₂ sublima a 1atm)

A. A.
2020-21
Università di Trieste

regola delle fasi (o della varianza)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



numero dei
componenti

numero
delle fasi

$$V = c - f + 2$$

*varianza o numero
dei gradi di libertà*

*n° variabili che posso cambiare in
modo indipendente senza cambiare
il numero di fasi del sistema*

A. A.
2020-21
Università di Trieste