

LE FASI DELLA MATERIA

Stati di aggregazione della materia

- SOLIDI ←

- LIQUIDI

- GAS



fluidi

Le differenze sono legate a motivi ENERGETICI e STRUTTURALI.

Definiamo alcuni parametri che servono a descrivere le 3 diverse fasi.

In generale:

--La fase Liquida e la fase Gassosa sono "fluidi" in cui, cioè, l'Energia che occorre per i moti di una particella rispetto all'altra è minima \Rightarrow le particelle sono "libere" di muoversi (e cioè di traslare e ruotare) le une rispetto alle altre – alla T cui si fa riferimento

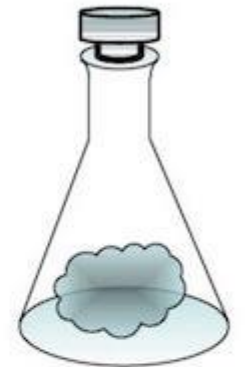
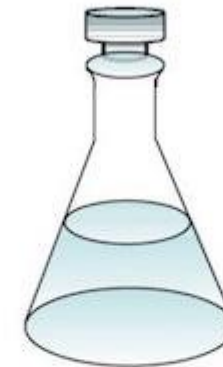
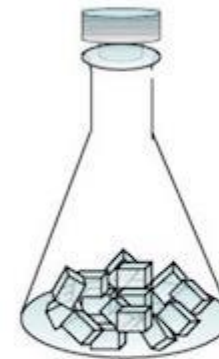
– Nella fase solida le particelle costituenti occupano posizioni "fisse" intorno a cui vibrano, ma non ruotano né traslano.

Gli stati della materia: **solido**, **liquido** e **gassoso**

Stato solido

Stato liquido

Stato gassoso



FORMA	Forma costante, rigida e fissa	variabile: la stessa del contenitore	variabile: la stessa del contenitore
VOLUME	costante	costante	variabile: la stessa del contenitore
PARTICELLE	sono fortemente legate fra loro	si muovono, ma interagiscono tra di loro	ogni particella si muove indipendentemente dalle altre

SOLIDI

Proprietà:

- Rigidità;
- Incompressibilità;
- Forma geometrica definita.

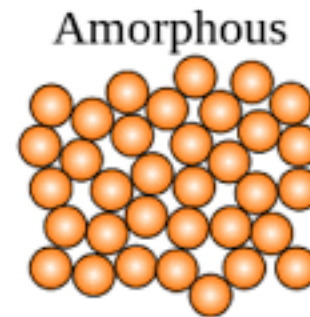
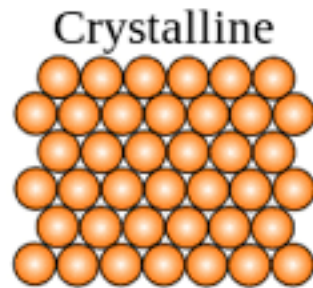
VARI TIPI E VARIE CLASSIFICAZIONI

- **SOLIDI CRISTALLINI:**

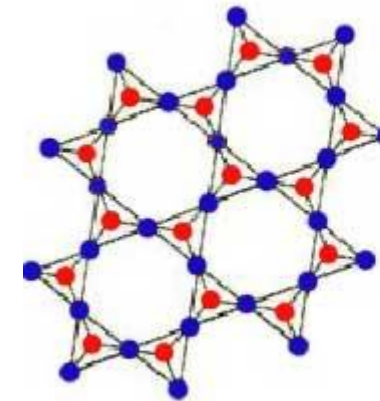
- forma poliedrica
- anisotropia
- Temperatura di fusione definita

- **SOLIDI AMORFI:**

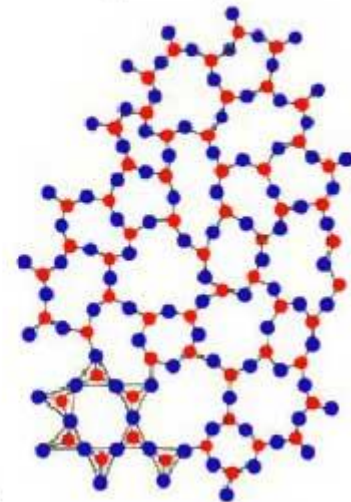
- no forma regolare
- T di fusione non definita
- Isotropia
- A volte metastabili (il vetro che diventa opaco)



Crystalline SiO₂
(Quartz)



Amorphous SiO₂
(Glass)

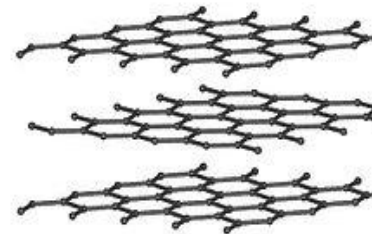
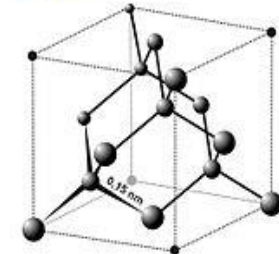
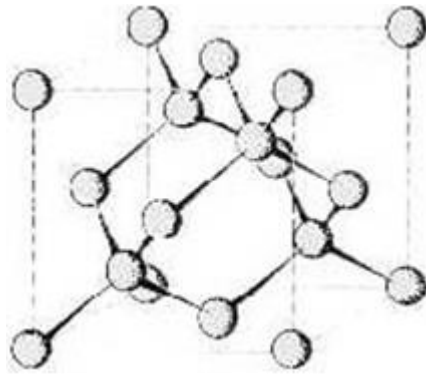


• Si • O

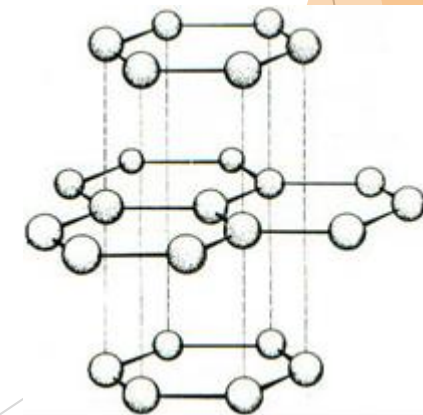
POLIMORFISMO

Una stessa sostanza può cristallizzare in diverse forme cristallina (caratterizzate da una diversa disposizione degli atomi nel cristallo)

Diamante: atomi di C tutti equivalenti in coordinazione tetraedrica con 4 legami = sp^3



Grafite: atomi di C sp^2 che fanno 3 legami uguali con altri 3 atomi di C in piano δ e 1 legame π col C di un successivo strato:



ISOMORFISMO sostanze diverse che cristallizzano nella stessa forma cristallina.

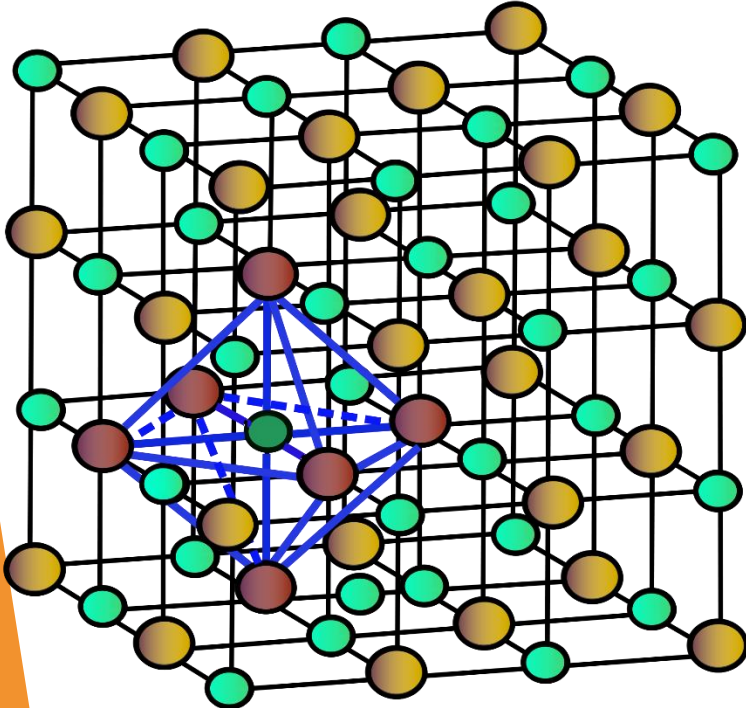
SOLIDI CRISTALLINI

Per struttura del cristallo si intende il modo in cui gli atomi si dispongono in maniera regolare nel cristallo.

Essa si ottiene per ripetizione nelle 3 dimensioni di una unità base detta **CELLA ELEMENTARE**.

Il reticolo cristallino si ottiene cioè per ripetizione nello spazio della CELLA ELEMENTARE, caratteristica di quella sostanza (ed altre che hanno la *stessa* cella elementare)

● Na-Ion ● Cl -Ion

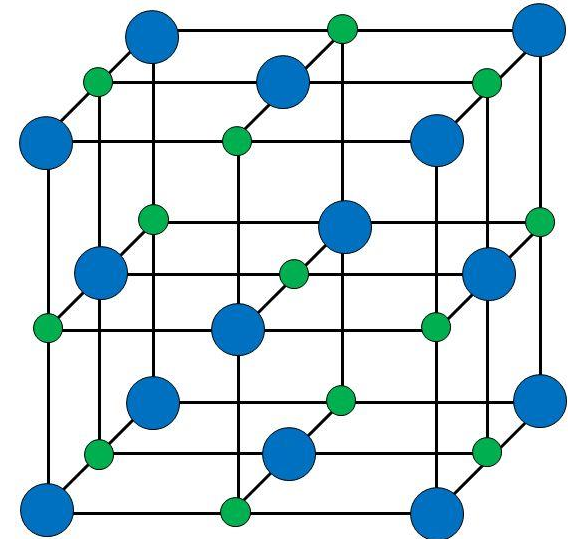


La cella elementare è definita dai 3 parametri: a , b , c (distanze) e: α , β , γ (angoli).

A seconda dei valori di a , b , c , α , β , γ si definiscono vari sistemi cristallini e quindi vari reticoli.

Struttura del NaCl

- Struttura CFC del Cl-
- Nel cloruro di sodio il rapporto dei raggi è 0.56
- Questo indica che nella struttura più stabile il Na⁺ avrà numero di coordinazione 6 (coordinazione ottaedrica)
- La necessità di mantenere la neutralità elettrica il numero di atomi di Na e di Cl deve essere uguale
- Altri composti che hanno questa struttura sono MgO, CaO, NiO, FeO



TIPI DI SOLIDI: CLASSIFICAZIONE IN BASE AL LEGAME

1. **COVALENTI**
2. **MOLECOLARI**
3. **IONICI**
4. **METALLICI**

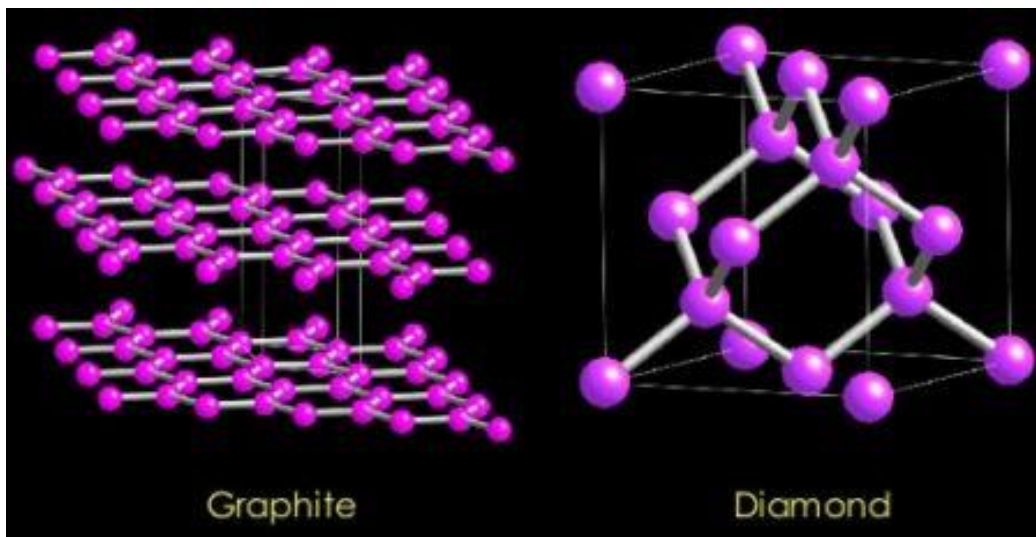
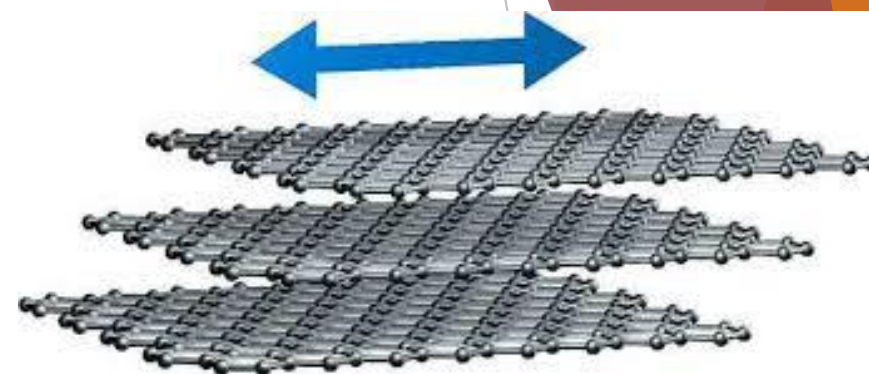


1) SOLIDI COVALENTI

Tutti gli atomi sono legati tra loro mediante legami covalenti

Diamante: C sp^3 C – C : 1,54 Å

Grafite: C sp^2 C – C : 1,42 Å



La grafite conduce nel piano, sfaldabilità tra piano e piano a causa del legame π

Il diamante con 4 legami σ uguali non conduce e non si sfalda

2) SOLIDI MOLECOLARI

Costituiti da molecole o atomi tenuti insieme da forze di attrazione intermolecolari.

Caratteristiche generali:

- Basse T di fusione
- Compressibilità elevate
- Deformabilità
- Volatilità

I₂, forze di Wan der

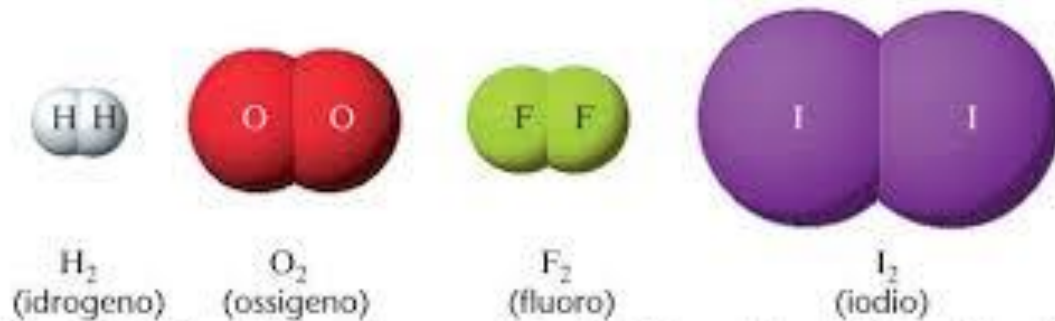
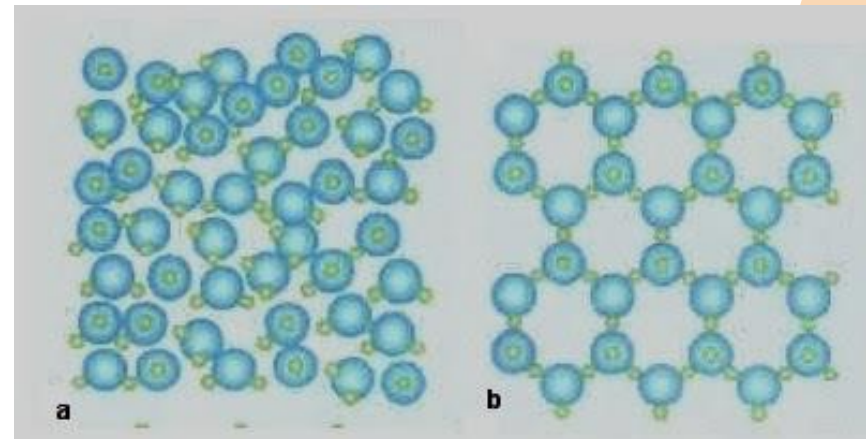


Figura 2-2 Modelli in scala approssimativa delle molecole diatomiche di alcuni elementi. Questi sono chiamati modelli *space-filling* (letteralmente riempienti lo spazio) perché mostrano le dimensioni relative approssimate degli atomi.

Il ghiaccio, ponte H



3) SOLIDI IONICI

Si ottengono per impacchettamento di ioni di carica opposta che interagiscono attraverso legami di natura elettrostatica (legame ionico).

Ogni ione occupa una precisa posizione nel reticolo ionico.

Ogni ione è circondato da un numero ben preciso di ioni di carica opposta (n° di coordinazione)

Caratteristiche generali

- Durezza
- Fragilità
- Alta T fusione
- Isolanti allo stato solido
- Conduttori se fusi



4) SOLIDI METALLICI

Atomi metallici ad elevato impacchettamento con e⁻ di valenza relativamente “mobili”

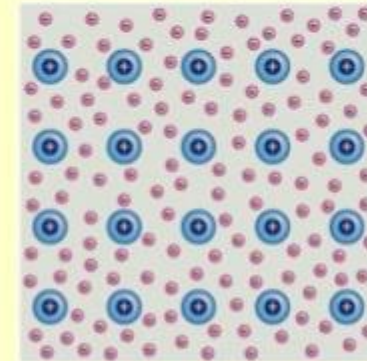
Caratteristiche generali:

- Lucentezza
- Alta conducibilità termica
- Alta conducibilità elettrica

SOLIDI METALLICI

Nel reticolo cristallino dei solidi metallici sono presenti ioni positivi legati da legame metallico. Il reticolo è avvolto dalla nuvola elettronica. Poiché il legame metallico è un legame forte, i metalli, con l'unica eccezione del mercurio, sono solidi a T ambiente.

- Temperatura di fusione generalmente alta
- Elevata densità
- Buona conducibilità termica ed elettrica
- Lucentezza al taglio
- Duttili e malleabili



Esempio: il vostro metallo

LIQUIDI

- Forze attrattive più deboli che nello stato solido ma maggiori di quello gassoso;
- Minore mobilità dei gas, ma comunque assenza di forma propria
- Incomprimibili

EVAPORAZIONE (passaggio di stato liquido-vapore)

Ad ogni data TEMPERATURA si ha che un liquido in **equilibrio dinamico** col proprio vapore esercita una PRESSIONE detta **TENSIONE DI VAPORE**

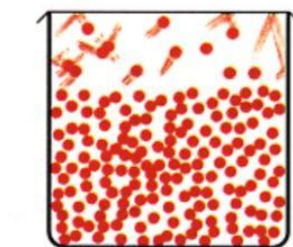
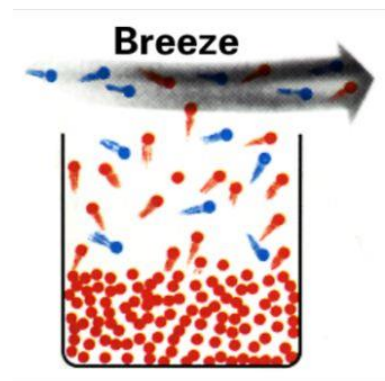
(VALE ANCHE PER I SOLIDI, ma la loro tensione di vapore è tipicamente bassa, salvo in quelli facili a sublimare)

equilibrio dinamico



Tensione di Vapore

- Se il recipiente è aperto, l'equilibrio non viene mai raggiunto, e il liquido evapora
- Se il recipiente è chiuso, la pressione del gas aumenta sino ad arrivare al valore di equilibrio



EBOLLIZIONE (temperatura alla quale tensione di vapore e P atmosferica si eguagliano)

Ad ogni dato liquido compete un proprio **PUNTO DI EBOLLIZIONE**, ad una data pressione

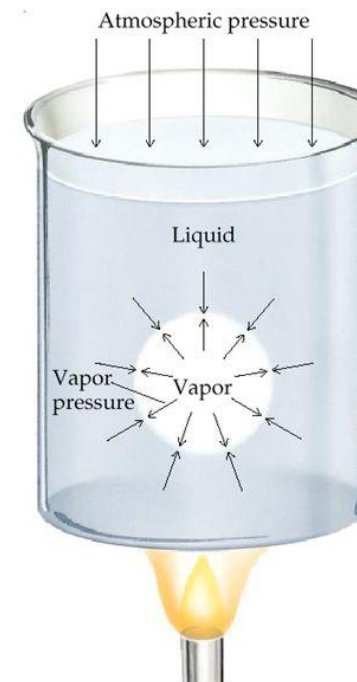
Vedremo più in là che la tensione di vapore di un liquido diminuisce se vi disciogliamo un SOLUTO POCO VOLATILE (cfr. proprietà colligative)

Es.: un bicchiere di acqua e sale evapora più lentamente di un bicchiere di acqua pura, e bolle "più tardi" (cioè ad una T più elevata)



Ebollizione

- Solo quando la tensione di vapore raggiunge la pressione esterna, le bolle di vapore riescono, vincendo la pressione, a formarsi all'interno del liquido.
- E' possibile far bollire un liquido aumentando la temperatura o diminuendo la pressione



GAS

Fluidi molto comprimibili e mobili in grado di occupare tutto il Volume a loro disposizione.

Definiamo un sistema gassoso individuando i seguenti parametri:

P **V** **T** **mol**

Equazione di stato dei gas perfetti

$$PV=nRT$$

Quanto visto vale per i
GAS IDEALI

P: 1 Atm \equiv 760 mmHg = 101 325 Pa

V: 1 L \equiv 1 dm³

T: K (Kelvin) 273 K = 1 °C

n: mol

R: 0.08206~ 0.0821 Atm L/mol K

Gradi centigradi

$$K \text{ (gradi Kelvin)} \quad T = t + 273$$

Gradi Kelvin

GAS IDEALE

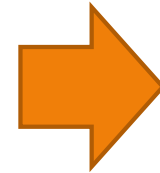
P piccola
V grosso

GAS REALE

T alta

- Particelle (atomi o molecole) puntiformi
⇒ no Volume proprio
- Interazioni nulle
- Urti elastici

- Volume dovuto alle particelle $\neq 0$
- Interagenti
- Urti anelastici



I gas ideali sono miscibili tra loro in tutte le proporzioni (non essendo soggetti ad interazioni reciproche, le particelle non fanno differenza tra le specie chimiche). E' possibile definire una **PRESSIONE PARZIALE** di ciascun gas della soluzione gassosa e ricondurre questa alla pressione totale esercitata da tutti i gas nel contenitore

EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

PER I GAS REALI

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Termine correttivo per la P.
Proporzionale al n° di particelle attrattanti e al n° di particelle attratte per unità di V.

a è caratteristico del gas

P diminuisce rispetto al gas ideale

Covolume = spazio in meno (dovuto al V delle sole particelle) rispetto al V tot.

V aumenterebbe per avere a disposizione lo stesso V che nel caso ideale

FRAZIONE MOLARE del componente A in un qualunque sistema a più componenti

(S, L, G) = n° moli di A / n° moli totali

$$x_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

Per una miscela di 2 (o più gas):

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

$$P_{TOT} = n_{TOT} \cdot \frac{RT}{V}$$

$$\frac{P_A}{P_{TOT}} = \frac{n_A}{n_{TOT}}$$



$$P_A = P_{TOT} \cdot x_A$$

In una miscela gassosa la P parziale di ogni componente è uguale al prodotto della P_{TOTALE} per la frazione molare di quel componente.

Ora si prendano 2 gas nello stesso recipiente di Volume V e alla temperatura T

$$P_A V = R n_A T \quad \Leftrightarrow \quad P_A = \frac{RT}{V} n_A$$

$$P_B V = R n_B T \quad \Leftrightarrow \quad P_B = \frac{RT}{V} n_B$$

$$n_{tot} = n_A + n_B$$

$$P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V} = P_A + P_B$$

LEGGE DI DALTON (o legge delle pressioni parziali):

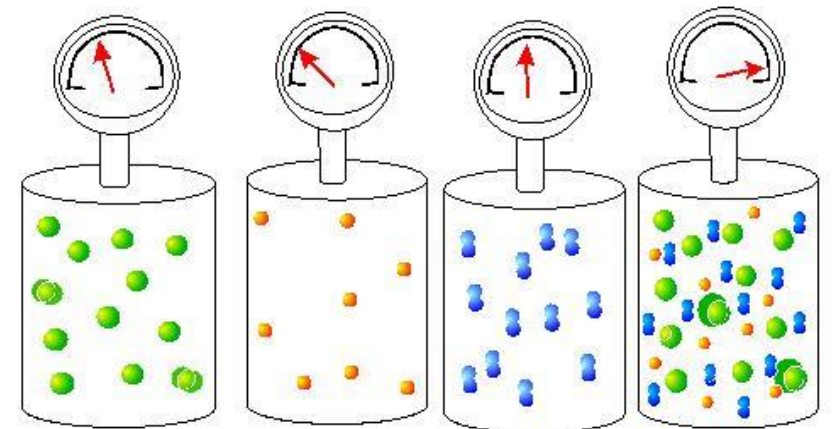
la P totale esercitata da una miscela gassosa ideale che occupa un volume V è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas componenti

$$P_{TOT} = \sum_{i=1}^n P_i = n_{TOT} \cdot RT/V$$

LEGGE DI DALTON (O DELLE PRESSIONI PARZIALI)

In una miscela di gas, la pressione è la somma delle pressioni parziali.

- le molecole di ciascun gas si comportano indipendentemente

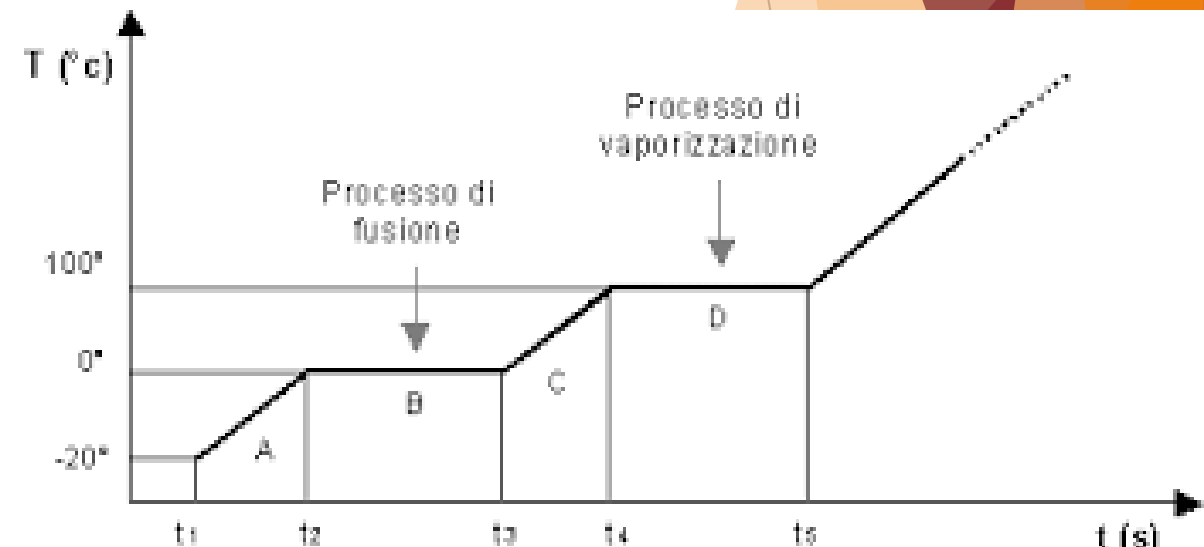


DIAGRAMMI DI STATO-PASSAGGI DI STATO

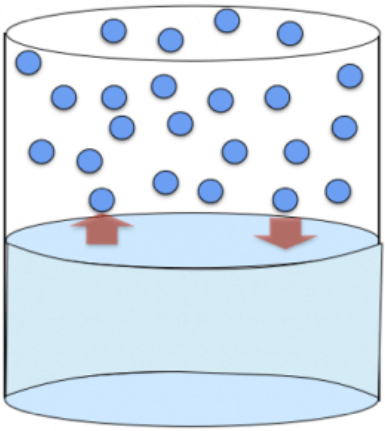
Il sistema (porzione di mondo materiale sotto osservazione, può essere anche solo la sostanza nel nostro becker) può trovarsi in 2 situazioni:

1. Il sistema si trova in condizioni tali (di P , V , T) che **avviene il PASSAGGIO DI STATO** da una fase ad un'altra, spontaneamente. Cioè in quelle condizioni il sistema evolve verso la fase STABILE in quelle condizioni (o già ci si trova e vi resta stabilmente).

Es.: un cubetto di ghiaccio a T_{amb} fonde (passaggio $S \rightarrow L$) perché a T_{amb} è più stabile la fase L per l' H_2O e l' H_2O resta quindi in tale fase.



2. Il sistema si trova in uno stato di equilibrio tra 2 fasi. In uno **stato di EQUILIBRIO** c'è la contemporanea presenza di 2 fasi di cui nessuna si trasforma spontaneamente totalmente nell'altra, cioè, il passaggio di stato avviene sempre (equilibrio dinamico) ma in modo che la quantità relativa delle 2 fasi restino costanti. $V_{dir} = V_{inv}$



In un vaso chiuso ermeticamente contenente ad es. H₂O liquida:

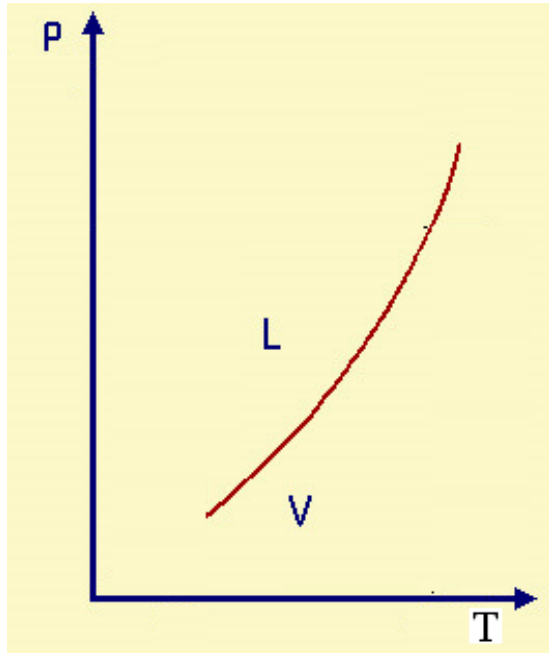
Il liquido si dice che è in equilibrio con il proprio vapore (tensione di vapore); cambiando la T cambia la tensione di vapore, ma è possibile raggiungere una nuova condizione di equilibrio.

C'è una relazione tra P e T che descrive gli stati di equilibrio di un sistema:

$$P = Ae^{-B/T}$$

A e B dipendono dalla sostanza

Dipendenza della tensione di vapore di una fase condensata da T

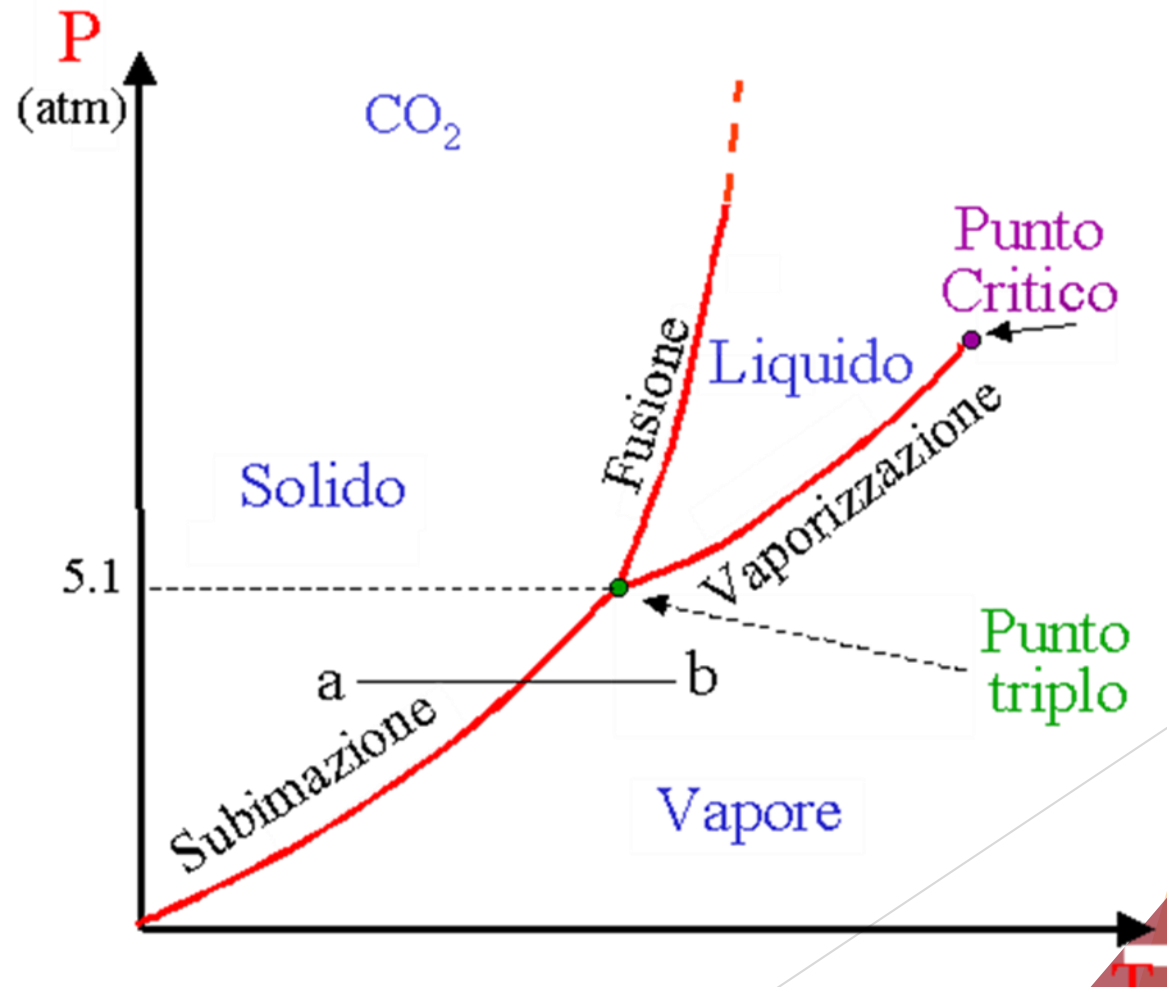


Tutti i punti della curva rappresentano stati di equilibrio tra L e G

Analoga curva si ottiene per gli equilibri S – G. Per intersezione di queste 2 curve si ottiene il **DIAGRAMMA DI STATO** che descrive gli intervalli di esistenza per ogni fase ed i punti di equilibrio

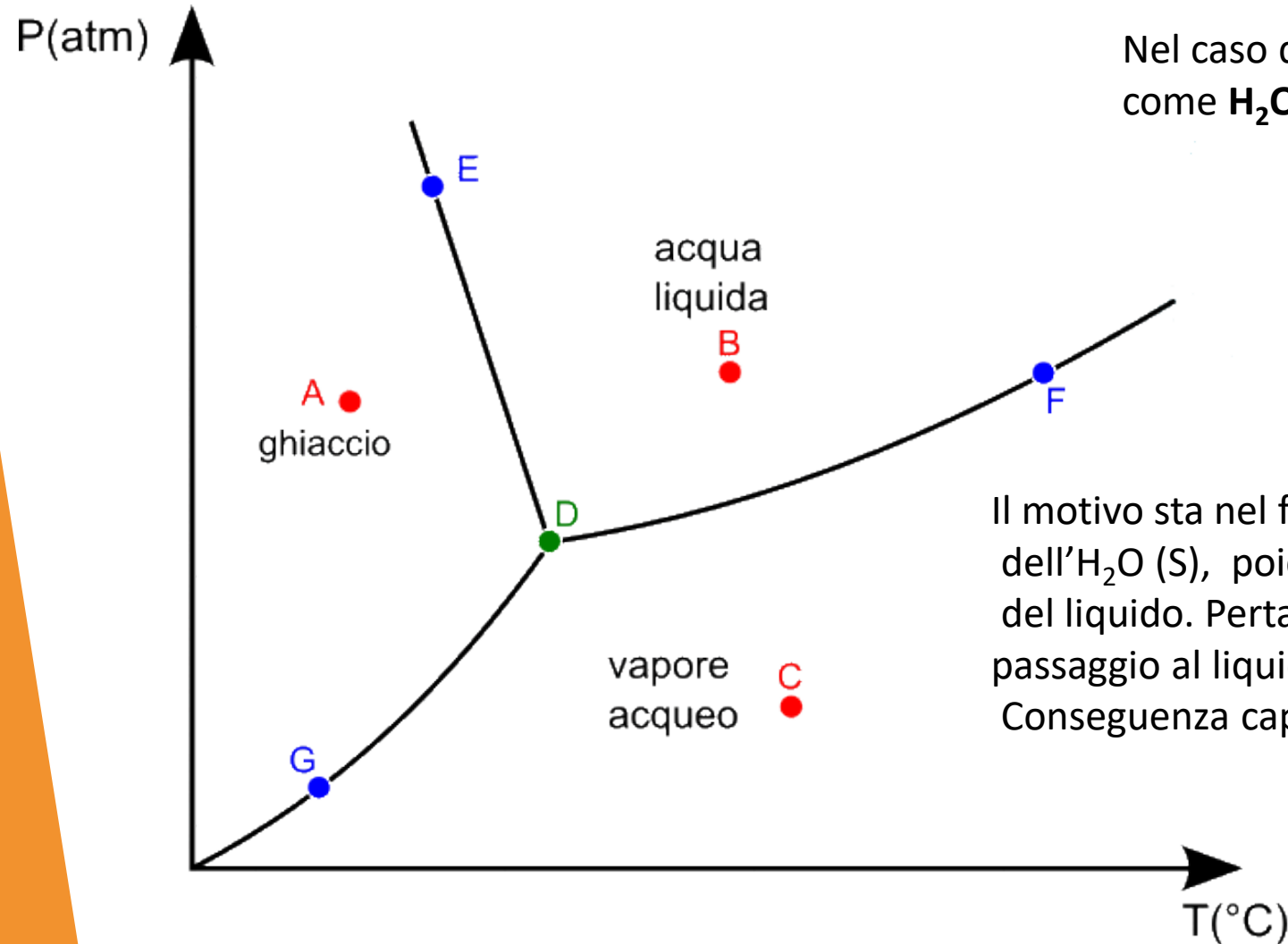
Punto c: P_c e T_c sono la pressione e temperatura critica: al di sopra dell'isoterma T_c non è più possibile liquefare il gas per sola compressione

Punto triplo: coesistenza all'equilibrio di 3 fasi S- L- G



Come si può vedere la curva dell'equilibrio S –L ha **pendenza POSITIVA**.

Ciò è generalmente vero – per la maggior parte delle sostanze – ad es. CO_2



Nel caso di poche altre sostanze
come H_2O essa ha **pendenza NEGATIVA**

Il motivo sta nel fatto che la densità dell' H_2O (L) è > della densità dell' H_2O (S), poiché il Vol del solido è maggiore di quello del liquido. Pertanto un aumento di P provoca di fatto un passaggio al liquido, cioè alla fase a V minore (P e V sono inv. Prop.)
Conseguenza capitale: il ghiaccio galleggia sull'acqua!

A tal proposito formuliamo qui per la prima e NON unica volta il principio che regola il comportamento dei sistemi all'equilibrio:

PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE (LE CHATELIER)

“Un sistema all'equilibrio si oppone a variazioni su di esso andando nella direzione che ripristini uno stato di equilibrio minimizzando la variazione”

Il sistema se sollecitato mediante un aumento di P minimizza tale sollecitazione spostandosi verso la fase a V minore (cioè l'acqua (L): $d = \text{massa}/V$)

→ Se premiamo con una lama su un blocco di ghiaccio questo viene tagliato perché in quel punto fonde (salvo ricongelare per la bassa T!)

Viceversa per la maggior parte degli altri solidi, che, sotto P, tendono ancor di più a restare solidi (cfr. CO₂, “Ghiaccio secco”)

LeChatelier's Principle

When a system at equilibrium is placed under stress, the system will undergo a change in such a way as to relieve that stress.

Henry Le Chatelier

