

Gli stati della materia

- **Gas**

- È una forma fluida della materia che riempie il contenitore occupato. Si compone di particelle distanti l'una dall'altra, animate da un moto incessante, veloce e disordinato.

- **Liquido**

- È una forma fluida della materia che possiede una superficie ben definita e occupa un volume proprio. Costituito da particelle in contatto reciproco, ma in condizioni di muoversi l'una rispetto all'altra in maniera limitata, che si trovano in uno stato di moto incessante

- **Solido**

- Conserva la propria forma indipendentemente dal contenitore che occupa. È costituito da particelle in contatto incapaci di spostarsi l'una rispetto all'altra, ma che oscillano intorno ad una posizione media

Le transizioni di fase

- Il processo in cui una sostanza passa da uno stato fisico ad un altro è noto come transizione di fase o cambiamento di stato
- Vi sono sei possibili tipi di transizione di fase: .

- solido → liquido

fusione

- solido → gas

sublimazione

- liquido → solido

congelamento o solidificazione

- liquido → gas

evaporazione

- gas → liquido

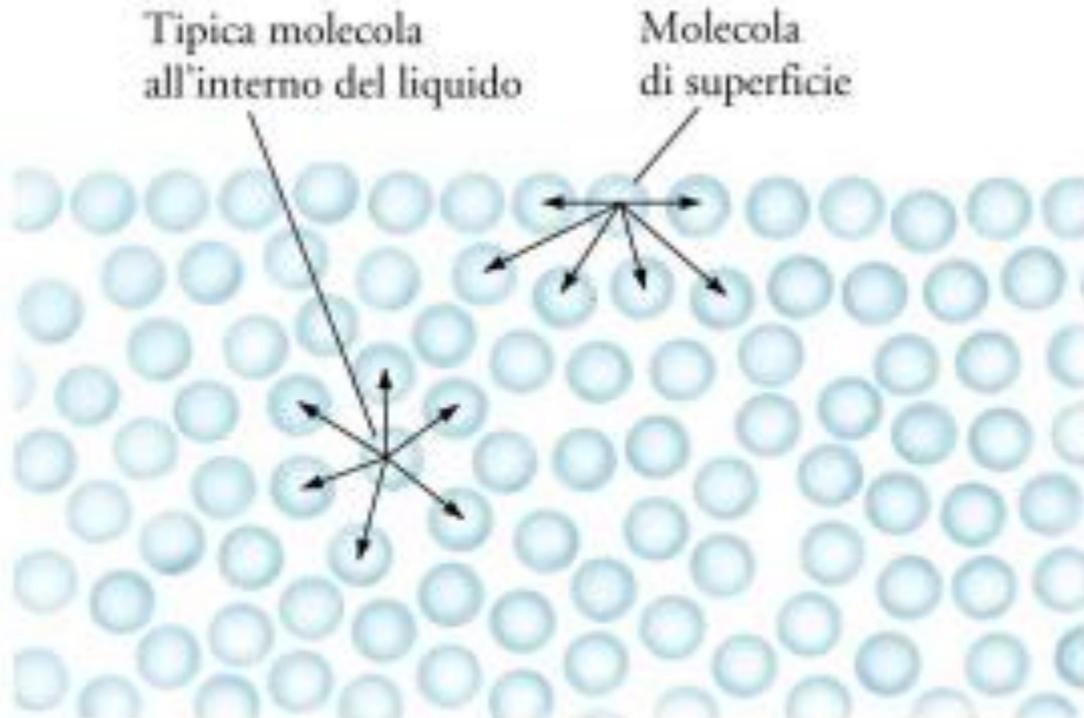
condensazione o liquefazione

- gas → solido

condensazione o deposizione (brinamento)

Tensione di vapore

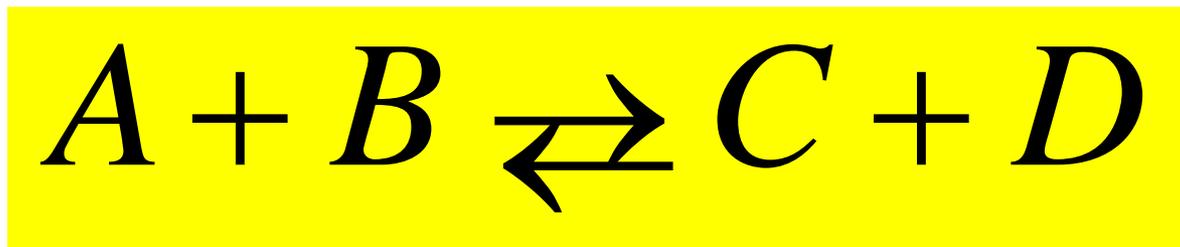
- I liquidi ed alcuni solidi (quelli molecolari) subiscono un processo continuo di evaporazione.
- Le molecole sono trattenute nel corpo del liquido da una forza netta di attrazione verso l'interno. Le molecole con maggiore energia cinetica possono però sfuggire dalla superficie.



In condizioni di equilibrio

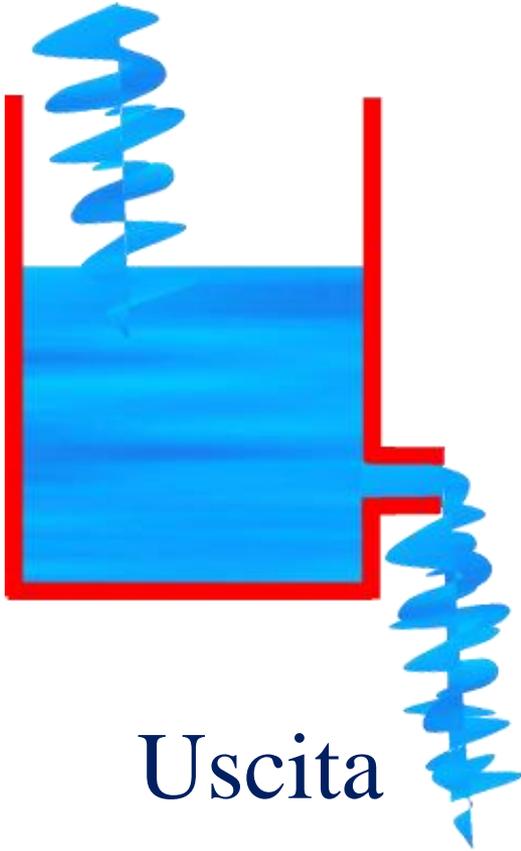


- Situazione dinamica in cui le trasformazioni possibili avvengono ad eguale velocità in direzioni opposte



- Non vi è tendenza al cambiamento delle quantità dei reagenti o dei prodotti
- Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti sul scala macroscopica

Entrata

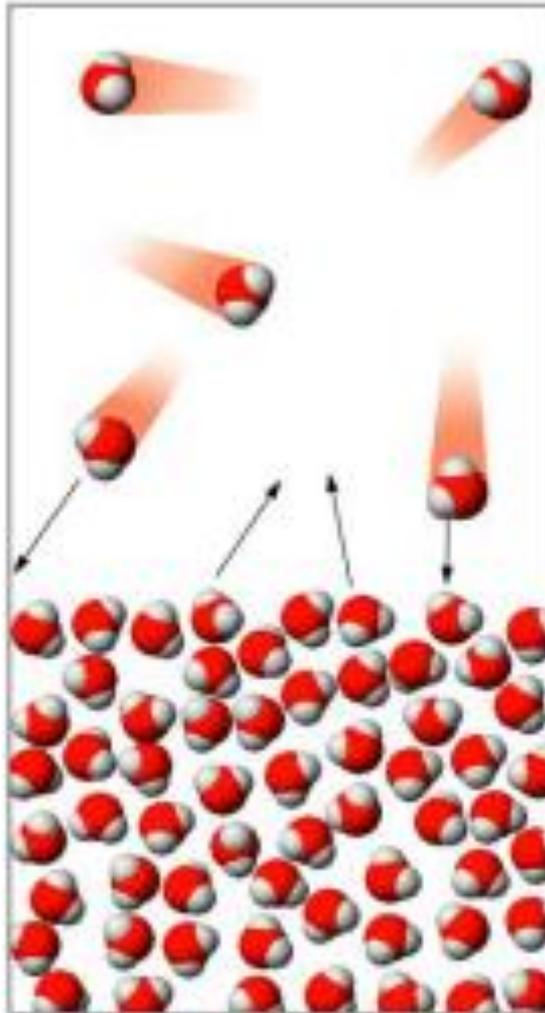


Lo stato stazionario

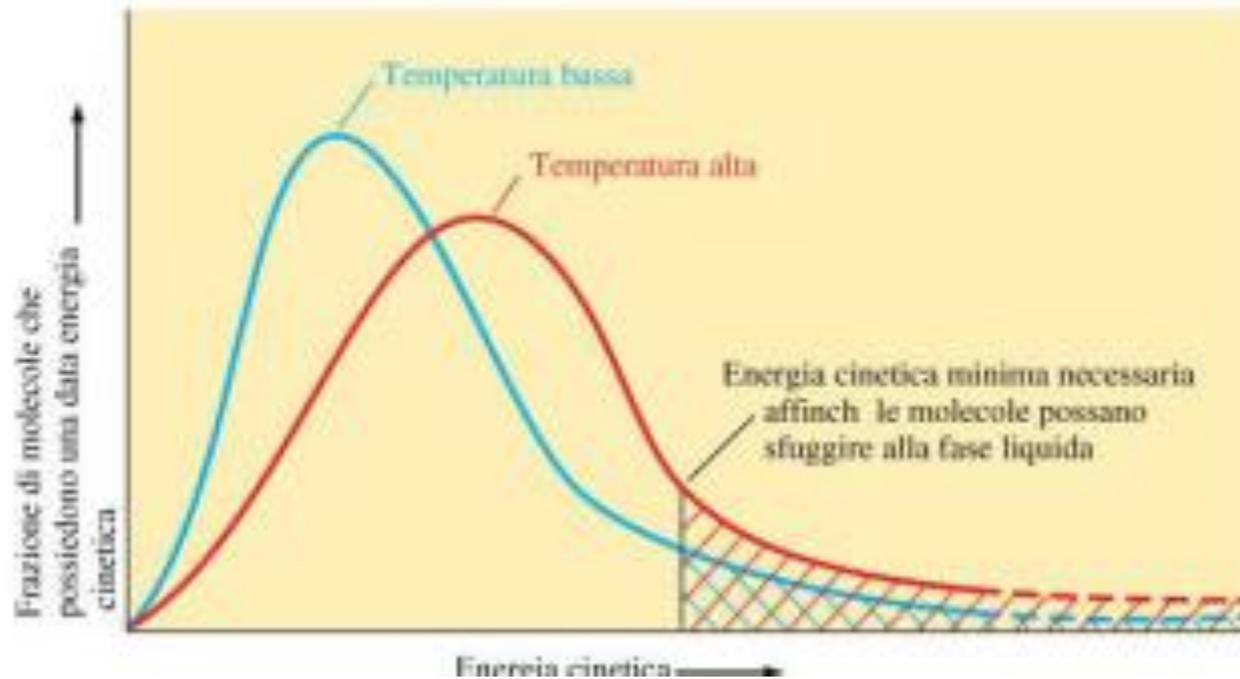
- Il sistema non è in equilibrio dal punto di vista termodinamico ma le velocità dei processi e delle reazioni rimangono costanti nel tempo

$$V_{\text{entrata}} = V_{\text{uscita}}$$

- Le molecole possono sia sfuggire dalla superficie del liquido verso il vapore che ricondensare dal vapore verso la superficie del liquido.

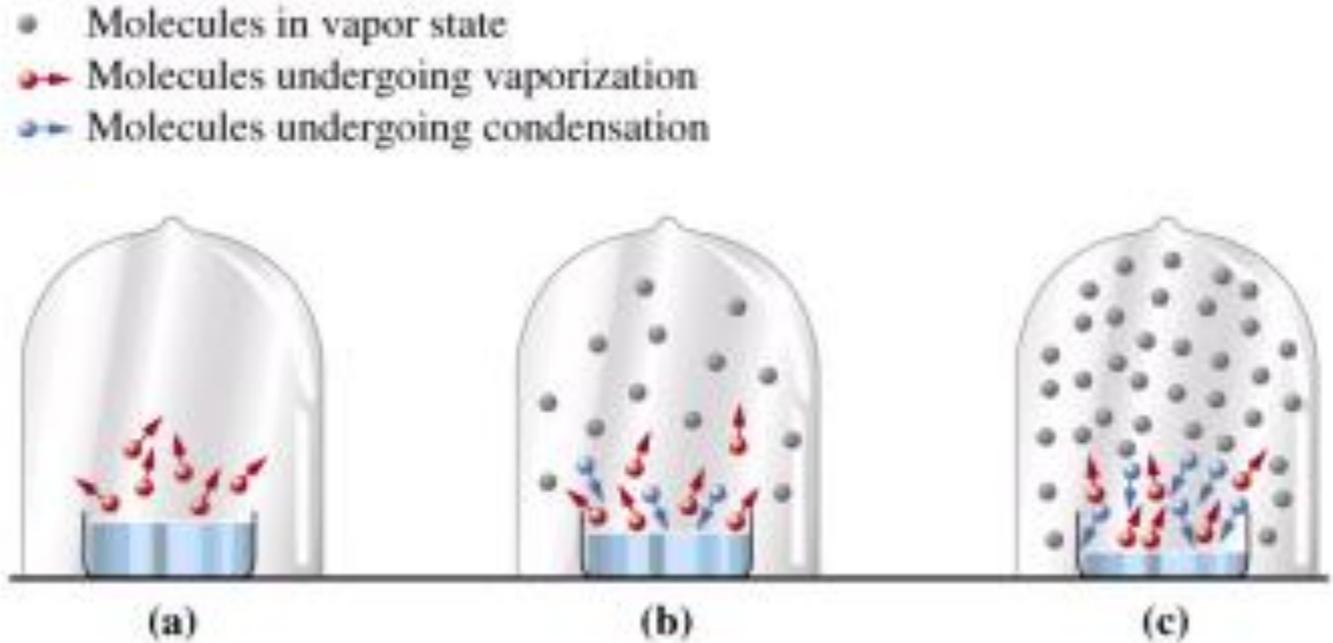


- Parte delle molecole del liquido (quelle con energia cinetica maggiore) tenderanno a sfuggire dalla superficie del liquido per cui nello spazio sovrastante il liquido si forma del vapore.



- Se il liquido è lasciato in un recipiente aperto col tempo evaporerà completamente. Diverso è il comportamento in un recipiente chiuso
- Consideriamo un liquido in un recipiente chiuso in cui sia stato fatto il vuoto (per evitare interferenze con altre molecole di gas)

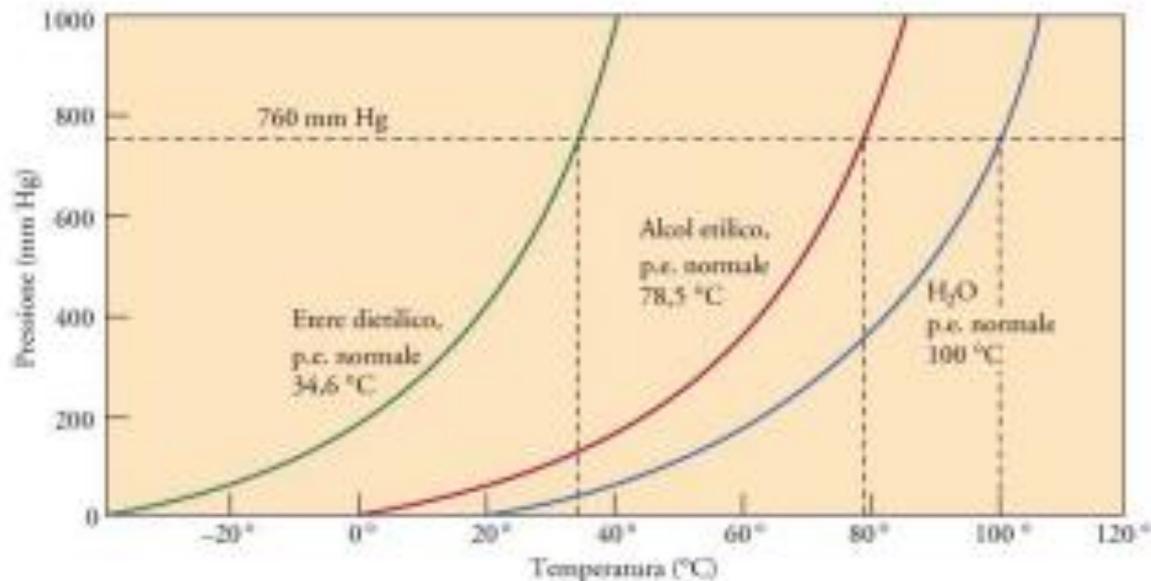
- La pressione parziale del vapore sovrastante il liquido aumenta progressivamente e con essa aumenta il numero di molecole presenti in fase vapore e, allo stesso tempo, la probabilità che molecole del vapore collidano con la superficie del liquido e riconsensino in fase liquida.



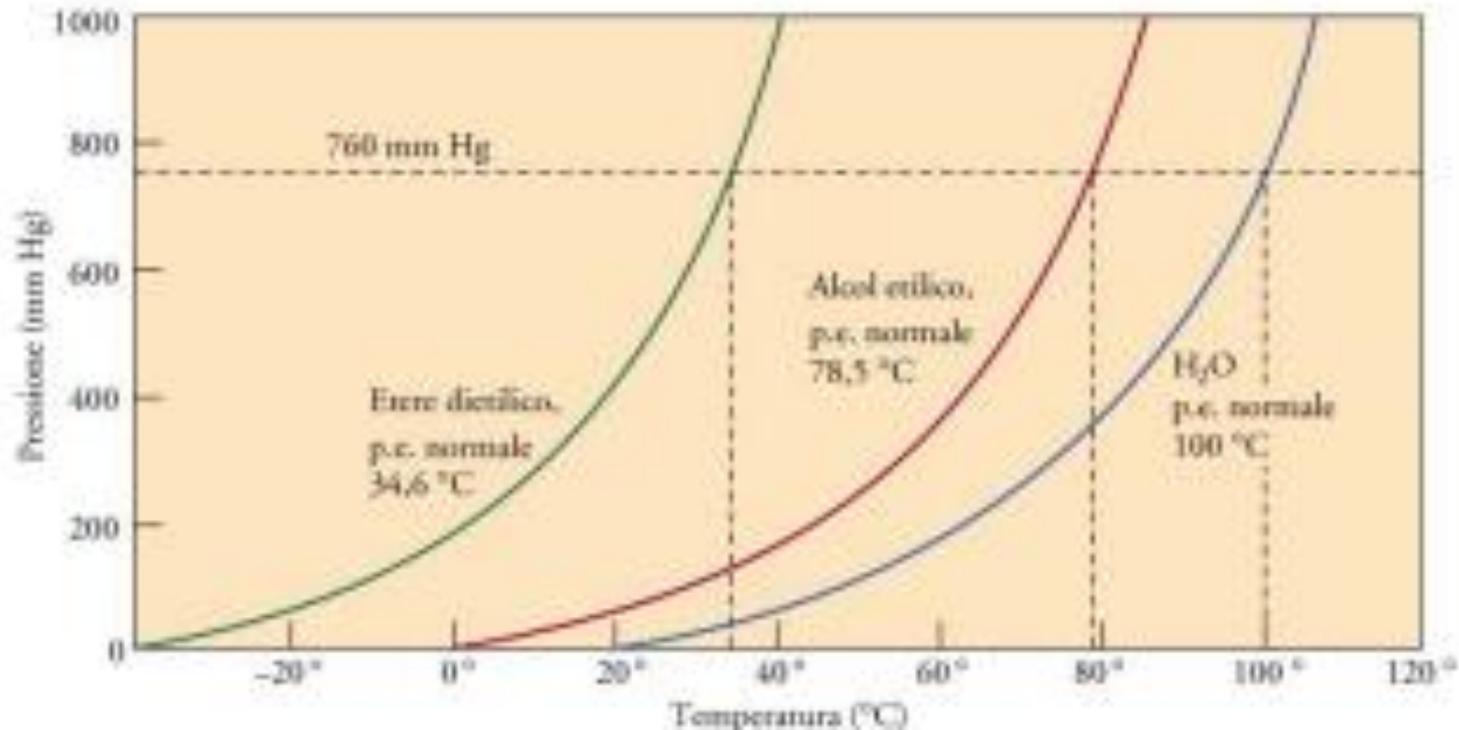
- Quando la velocità di condensazione diventa uguale alla velocità di evaporazione si raggiunge un equilibrio.



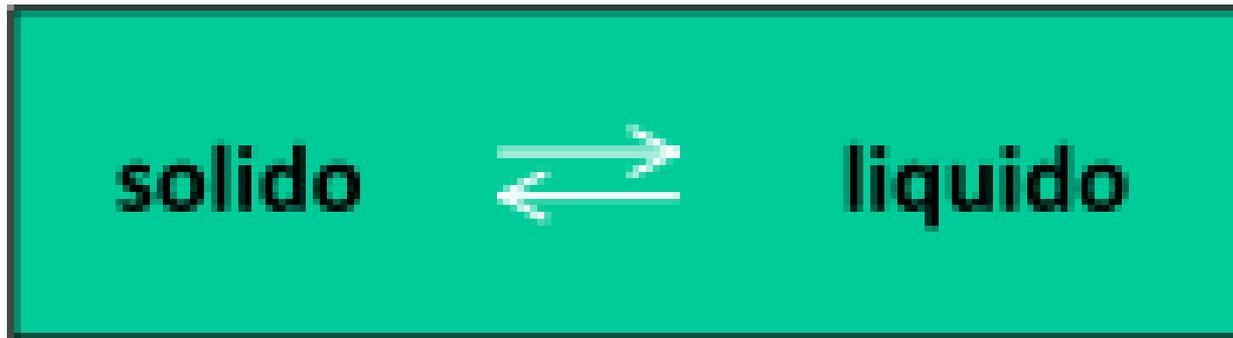
- La pressione parziale esercitata dal vapore in condizioni di equilibrio con il suo liquido è chiamata tensione di vapore. La tensione di vapore è una funzione di stato: non dipende dalla forma del recipiente, dalla quantità di liquido, ecc.
- La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura.
- Al crescere della temperatura aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido. Di conseguenza, la tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura.



- La temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (pressione atmosferica) si chiama punto di ebollizione.
- Il punto di ebollizione dipende dalla pressione esterna: l'acqua bolle a 100°C ad 1 atm, ma a $0,83$ atm (1500 m) bolle a 95°C .



- La temperatura alla quale un liquido si trasforma in un solido cristallino si chiama punto di solidificazione o di congelamento.
- La temperatura alla quale un solido cristallino si trasforma in un liquido si chiama punto di fusione.
- Punto di congelamento e punto di fusione coincidono e corrispondono alla temperatura alla quale solido e liquido sono in equilibrio dinamico fra di loro:

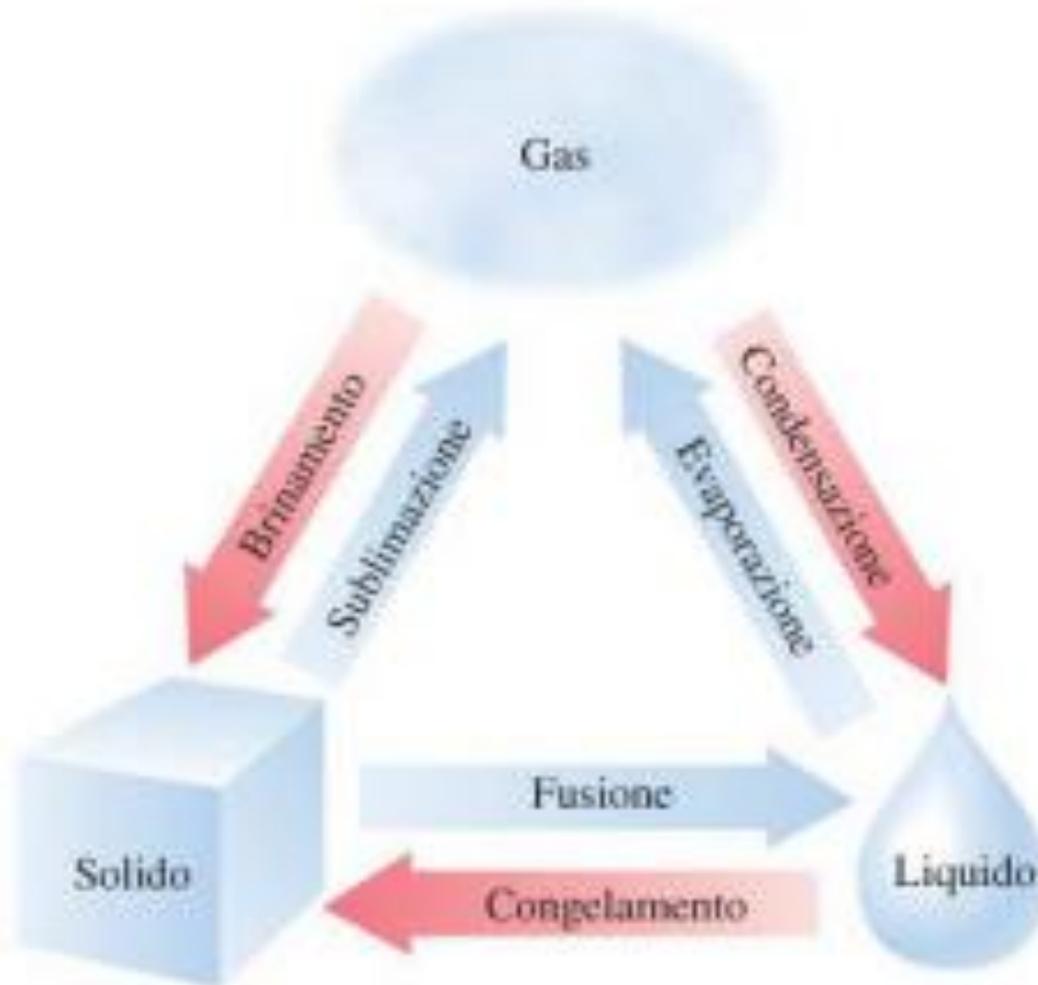


- Contrariamente al punto di ebollizione, il punto di fusione varia molto poco con la pressione. Sia il punto di fusione che quello di ebollizione sono caratteristici di una data sostanza.

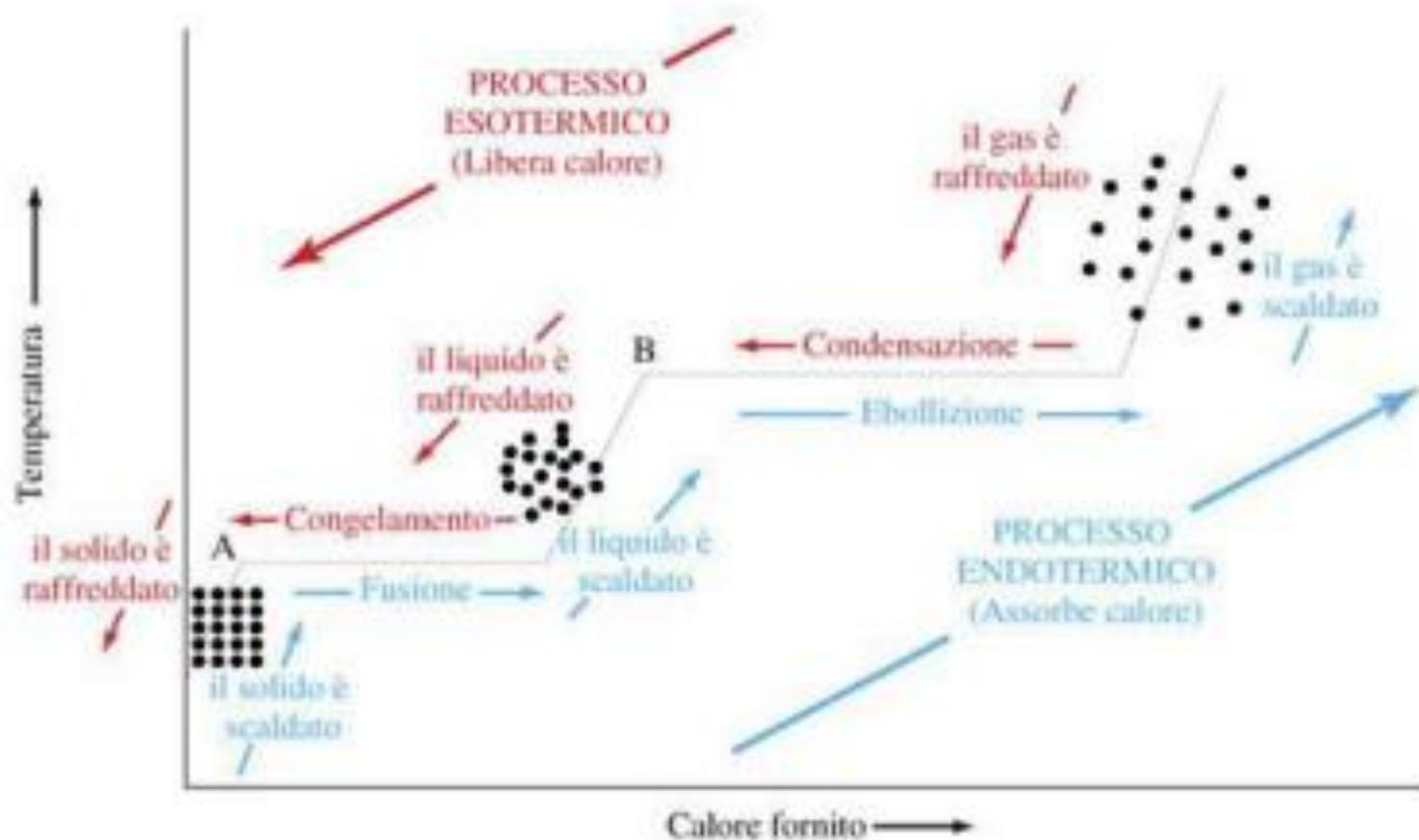
Calore nelle transizioni di fase

- Una qualsiasi transizione di fase implica liberazione o assorbimento di energia sotto forma di calore.
- In particolare è richiesto calore per:
 - far fondere un solido (fusione)
 - far evaporare un liquido (evaporazione)
 - far evaporare un solido (sublimazione)
- Ovvero, questi processi fisici sono endotermici ($\Delta H > 0$).
- Al contrario, i processi inversi sono esotermici ($\Delta H < 0$) e producono la stessa quantità di calore.

Riassunto relazione tra calore e transizioni di fase



Schema delle variazioni di entalpia nelle transizioni di fase



- Lo scambio di calore durante la transizione di fase fa sì che la temperatura della sostanza rimanga costante ¹⁴

- Infatti, riscaldando una sostanza - sia essa solida, liquida o gassosa – il calore fornito provoca un aumento della temperatura secondo la ben nota relazione:

$$q = m \times C_s \times \Delta T$$

- Durante la transizione di fase nel verso

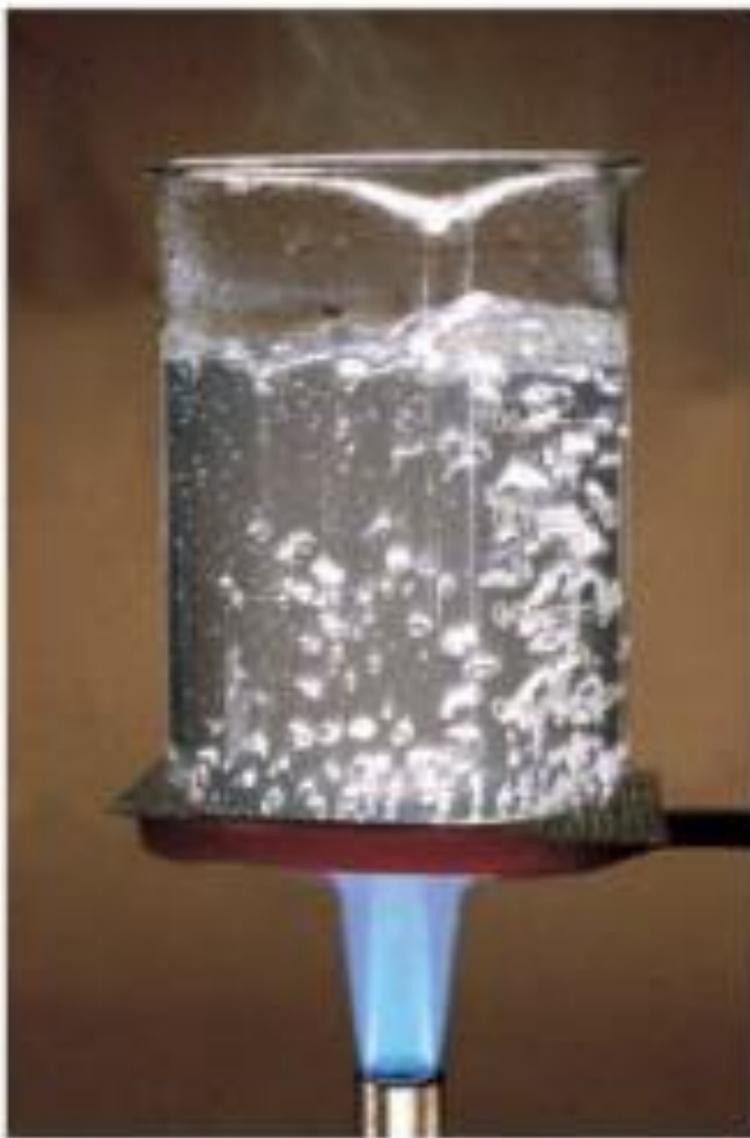
solido ➡ liquido ➡ gas

invece, il calore fornito serve per separare le molecole e la temperatura rimane costante fino a che tutta la sostanza non è passata alla fase successiva.

- Raffreddando una sostanza il calore viene sottratto e la temperatura diminuisce ma rimane costante durante una transizione di fase nel verso

gas ➡ liquido ➡ solido

- Durante una transizione di fase, fin tanto che sono presenti entrambe le fasi, la temperatura si mantiene costante.



Acqua
 $t=100,0^{\circ}\text{C}$



Durante una qualunque trasformazione di fase:

liquido \rightleftharpoons gas

e

solido \rightleftharpoons liquido

la temperatura si mantiene costante.

Acqua
 $t=0,0^{\circ}\text{C}$

I diagrammi di fase

- E' possibile costruire un grafico pressione-temperatura in cui ogni punto del grafico rappresenta uno stato (fase) in cui può trovarsi una sostanza. Tale rappresentazione grafica viene detta diagramma di fase e fornisce le condizioni di temperatura e pressione alle quali una sostanza esiste come solido, liquido o gas, o come due o tre di queste fasi sono in equilibrio tra loro.

Un diagramma di fase consiste di un grafico pressione-temperatura e per la maggior parte delle sostanze è costituito da 3 curve.

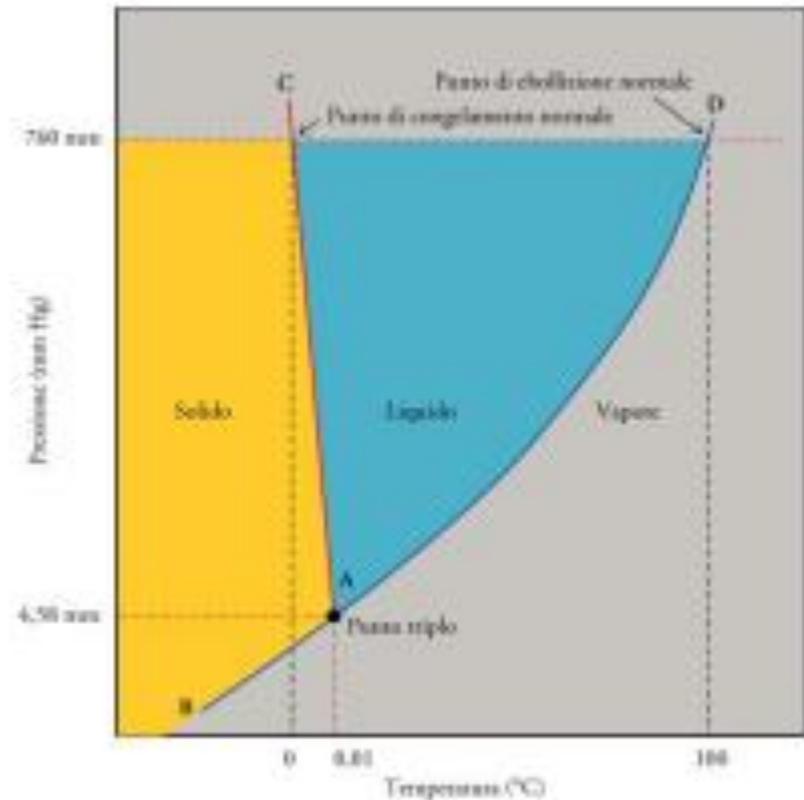


Diagramma di fase dell'acqua

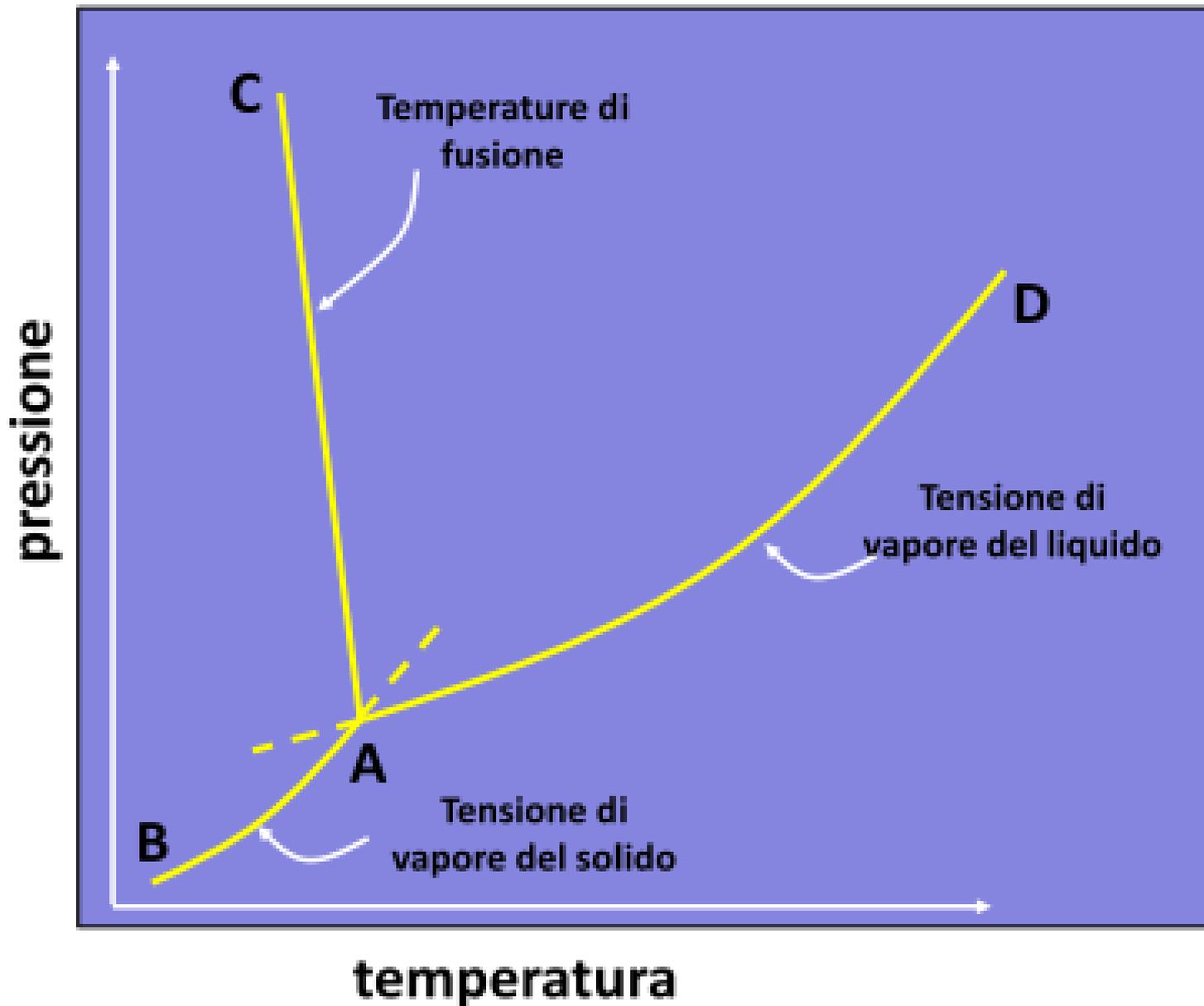
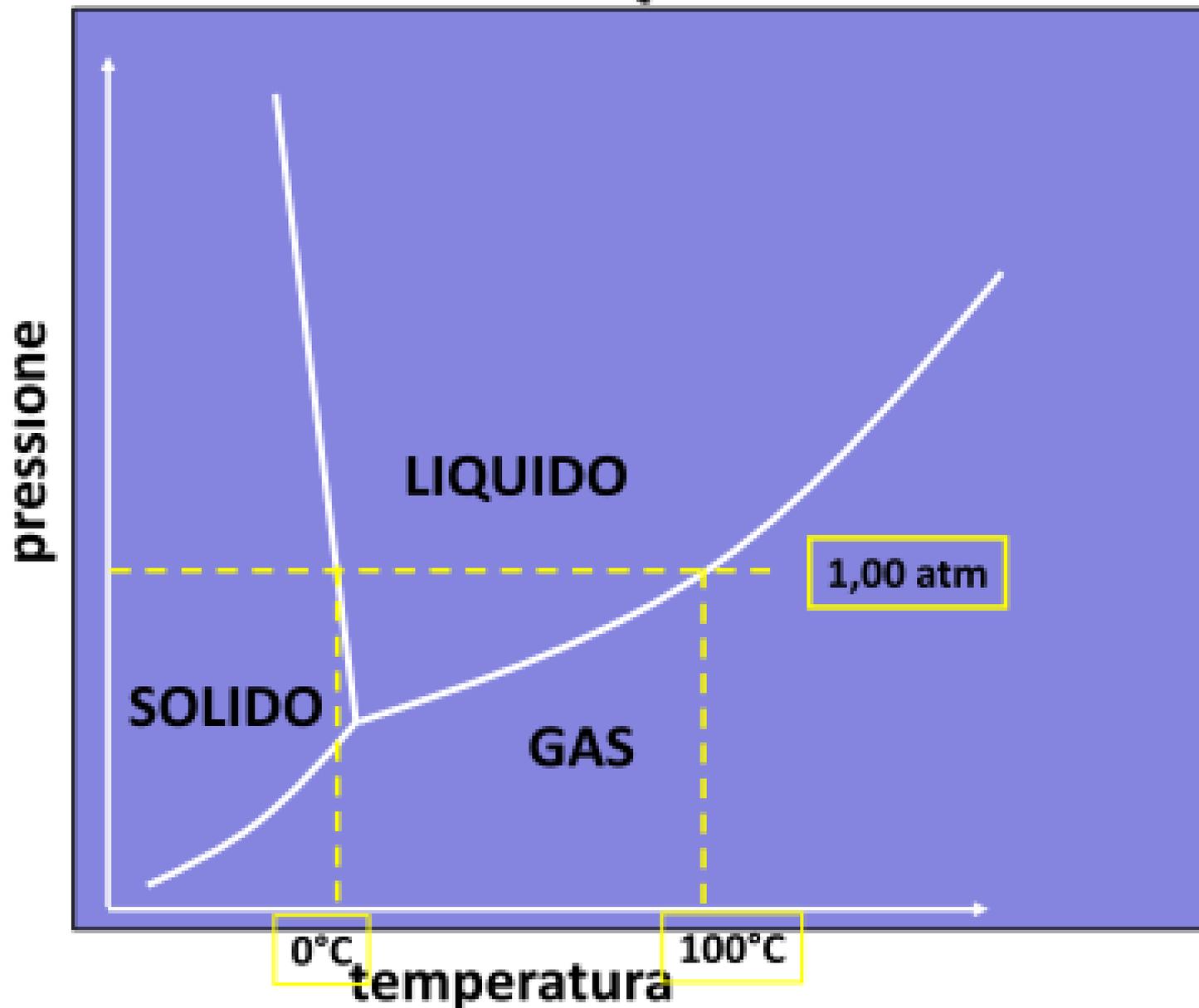
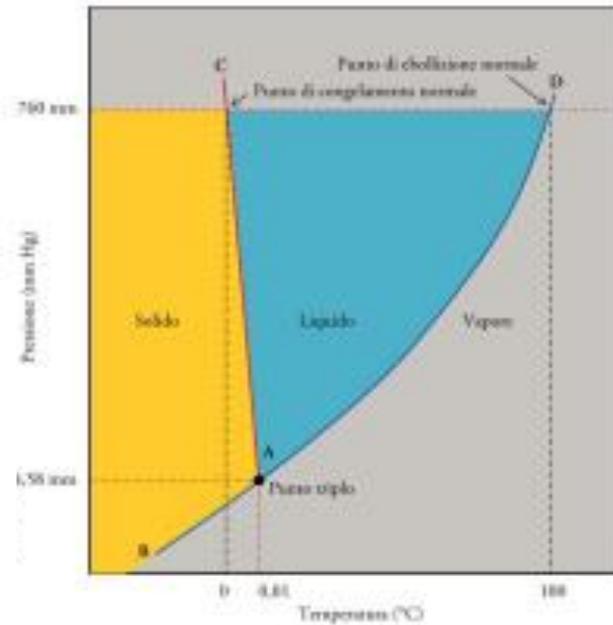
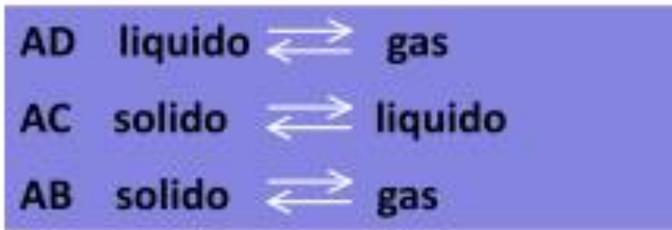


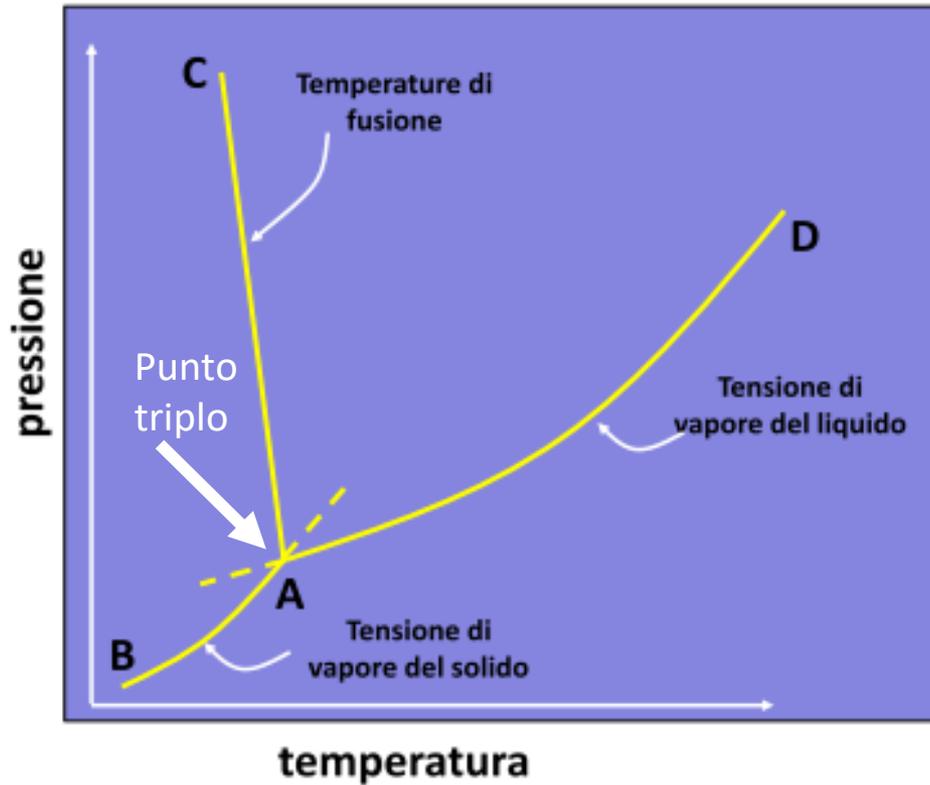
Diagramma di fase dell'acqua



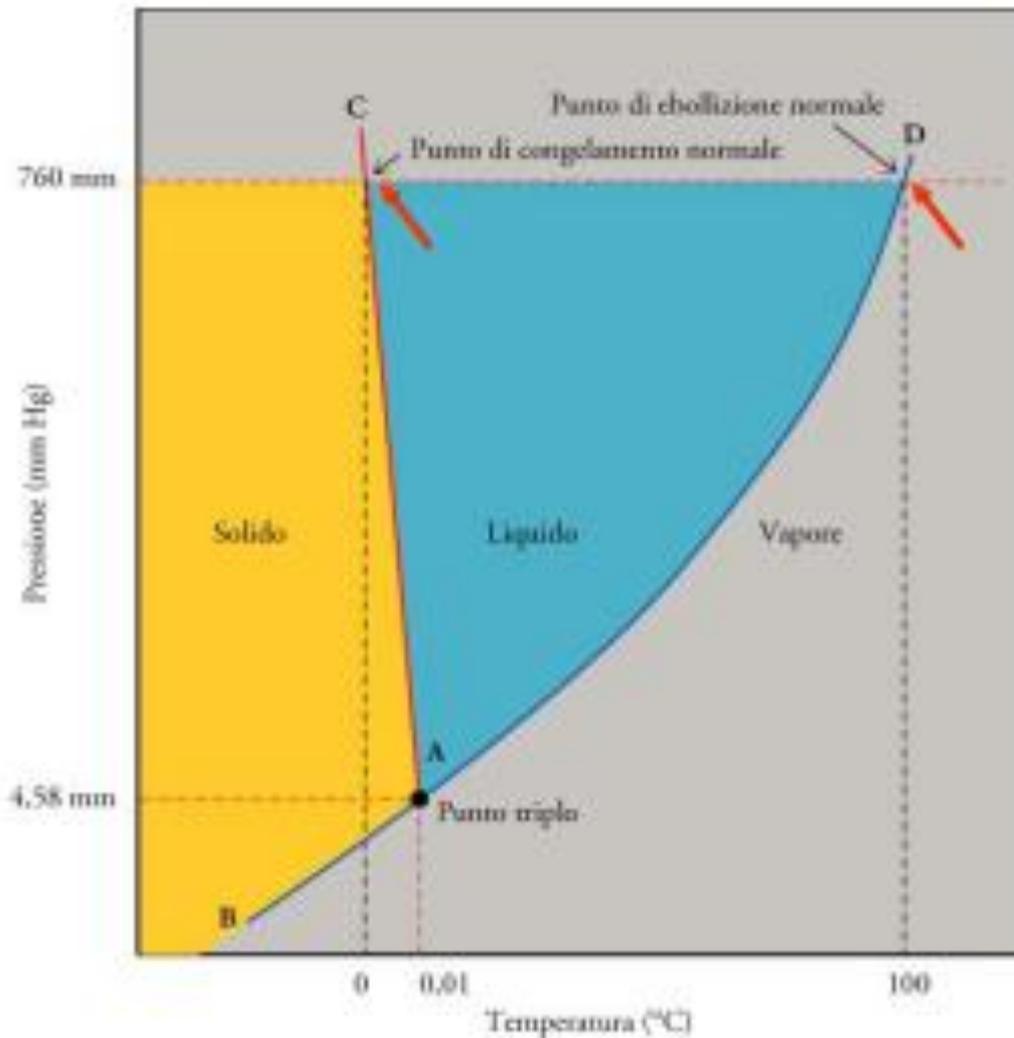
- Le tre curve dividono il diagramma in tre regioni in cui è stabile lo stato specificato.
- Ogni punto su ciascuna delle curve corrisponde a valori di pressione e temperatura ai quali i due stati confinanti sono in equilibrio fra di loro.



- La curva AD è la curva della tensione di vapore della sostanza liquida in funzione della temperatura (evaporazione)
- La curva AB è la curva della tensione di vapore della sostanza solida in funzione della temperatura (sublimazione)
- La curva AC rappresenta l'effetto della pressione sul punto di fusione della sostanza: essendo questo molto poco influenzato dalla pressione, la curva AC è quasi verticale.



- Le tre curve si incrociano in A detto punto triplo e corrisponde al valore di temperatura e pressione in corrispondenza al quale le tre fasi esistono in equilibrio fra di loro.
- Per l'acqua esso è a $0,01^{\circ}\text{C}$ e $4,6 \text{ mmHg}$ (0.006 Atm)
- Per la CO_2 esso è a $-56,7^{\circ}\text{C}$ e $5,1 \text{ atm}$
- Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza.

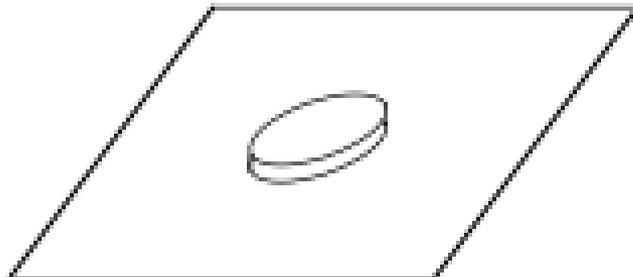


- Per l'acqua il cui punto triplo è a 4,6 mmHg, a pressione atmosferica (1 Atm = 760 mmHg), in seguito a riscaldamento, si ha prima fusione e poi evaporazione

La pressione

- La pressione si definisce come la forza esercitata per unità di superficie

$$\text{Pressione} = \frac{\text{Forza}}{\text{Area}} = \frac{F}{A}$$



moneta su un piano

F peso della moneta
A area della moneta

La pressione

- L'unità di misura della pressione è chiamata Pascal (Pa) nel SI.
- Il Pascal ha dimensioni N m^{-2} , cioè $\text{Kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$
- E' una unità di misura molto piccola (circa 100000 volte più piccola della pressione atmosferica).
- Spesso in pratica si usa una unità di misura non SI, l'atmosfera corrispondente alla pressione esercitata al livello del mare dall'atmosfera terrestre.
- In alternativa:

Unità di misura della pressione di uso comune

Unità	Pressione atmosferica	Campo scientifico
<i>Pascal (Pa)</i>	$1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$	Unità SI; fisica; chimica
<i>Atmosfera (atm)</i>	1 atm	usata in chimica
<i>Millimetro di mercurio (mmHg)</i>	760 mmHg	Unità ammessa tra quelle fuori SI; chimica; medicina; biologia
<i>bar</i>	1,01325	Unità ammessa tra quelle fuori SI; chimica; fisica; meteorologia

Equivalenze

– $1 \text{ bar} = 10 \text{ N/cm}^2$

– $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} = 0,1 \text{ Mpa}$

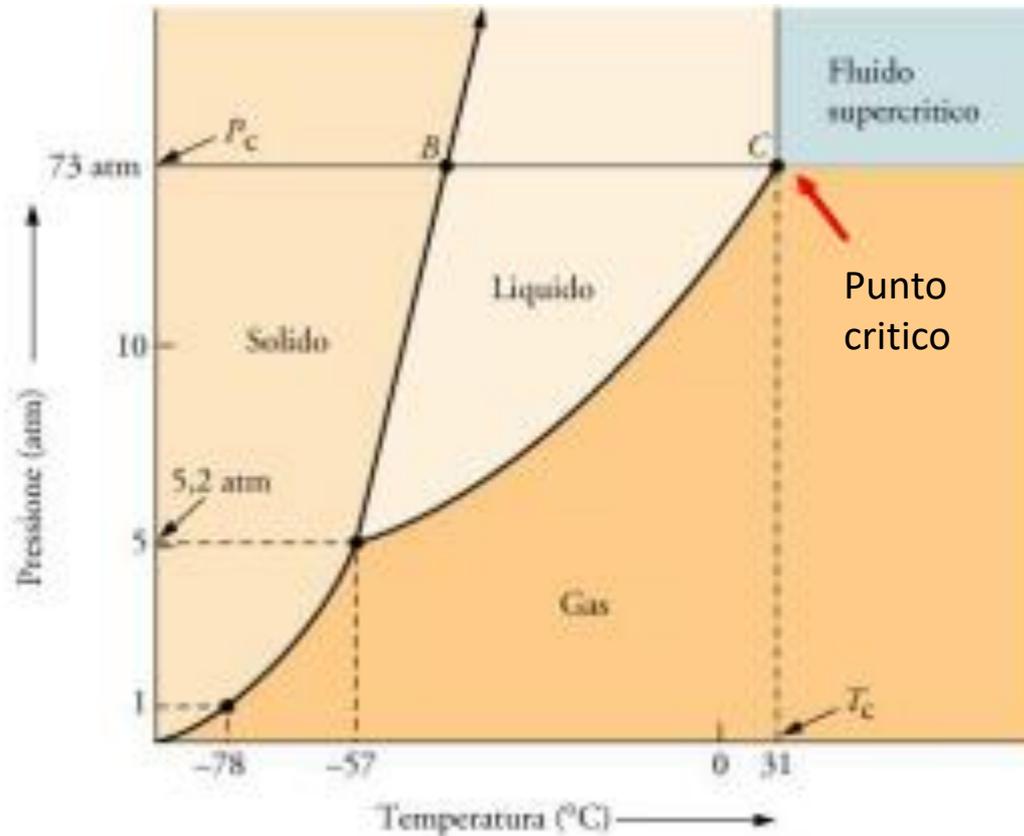
Un suo sottomultiplo molto usato soprattutto in meteorologia è il millibar, simbolo mbar (o mb): $1 \text{ mbar} = 10^{-3} \text{ bar} = 0,001 \text{ bar} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa}$ (ettopascal)

La pressione atmosferica normale è pari a:

– $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1013,25 \text{ mbar} = 1013,25 \text{ hPa} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg}$

quindi:

– $1 \text{ bar} = 0,9869 \text{ atm}$



- La curva di equilibrio liquido-gas termina in un punto detto punto critico caratterizzato da una temperatura critica, T_c , ed una pressione critica, P_c .
- La temperatura critica è quella temperatura al di sopra della quale una sostanza non può più esistere allo stato liquido. La pressione critica è la tensione di vapore della sostanza alla Temperatura critica.

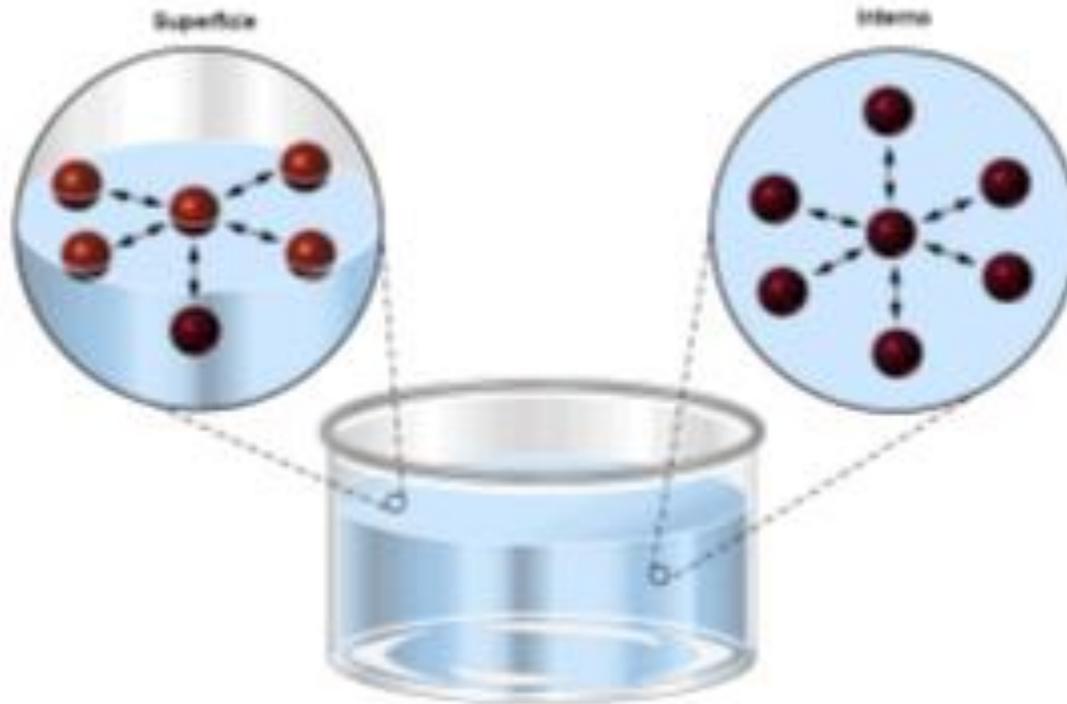
- La formazione degli stati solido e liquido suggerisce che tra le molecole o atomi di tale sostanza debbano esistere delle forze, anche se, come nel caso degli atomi di Ne, molto deboli.
- Queste deboli forze attrattive, generalmente chiamate forze intermolecolari, si esercitano tra gli atomi o tra le molecole di un composto.
- Le corrispondenti energie di attrazione sono molto inferiori alle energie di legame che legano fra loro gli atomi di una molecola.
- Le forze intermolecolari sono però molto importanti perchè sono quelle che permettono la formazione dei liquidi e di alcuni tipi di solidi.

I liquidi

- Quando le forze intermolecolari sono sufficientemente intense, le molecole sono avvicinate a tal punto da essere confinate in un volume ben definito: il gas condensa a liquido.
- Il punto di ebollizione di un liquido è quindi strettamente correlato alle forze intermolecolari.
- Le forze intermolecolari sono anche importanti per stabilire la tensione superficiale e la viscosità di un liquido.

Tensione superficiale

- I liquidi hanno la tendenza ad assumere l'area superficiale minima. Questo è dovuto al fatto che una molecola all'interno del liquido è attratta con ugual forza in tutte le direzioni mentre una molecola sulla superficie subisce un'attrazione netta verso l'interno del liquido.



- Le gocce di acqua hanno forma sferica perché la sfera è la forma geometrica con minor area rispetto al volume.

Tensione superficiale e viscosità

- Per aumentare l'area superficiale di un liquido occorre che le molecole si muovano dall'interno alla superficie e ciò significa compiere un lavoro e quindi fornire energia.
- La tensione superficiale è l'energia richiesta per aumentare la superficie di un liquido di una quantità unitaria.
- Un'altra proprietà correlata almeno in parte con le forze intermolecolari è la viscosità, cioè la resistenza di un liquido al flusso. Questa può essere misurata in base al tempo che una data quantità di liquido impiega a fluire attraverso un tubo capillare.
- Più forti sono le forze intermolecolari di attrazione maggiore è la viscosità.

Tensione di vapore

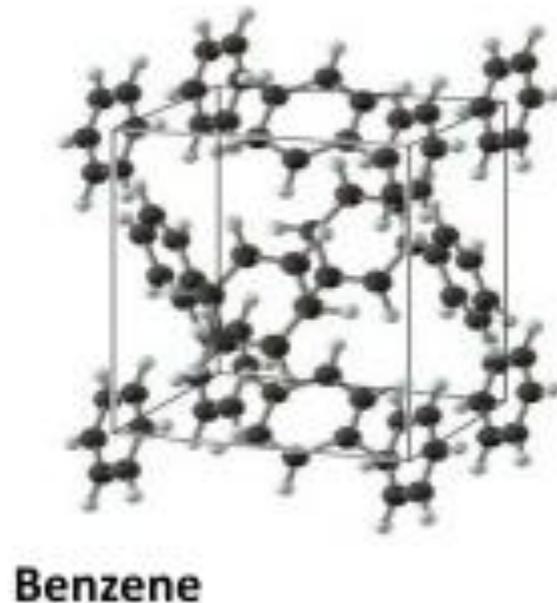
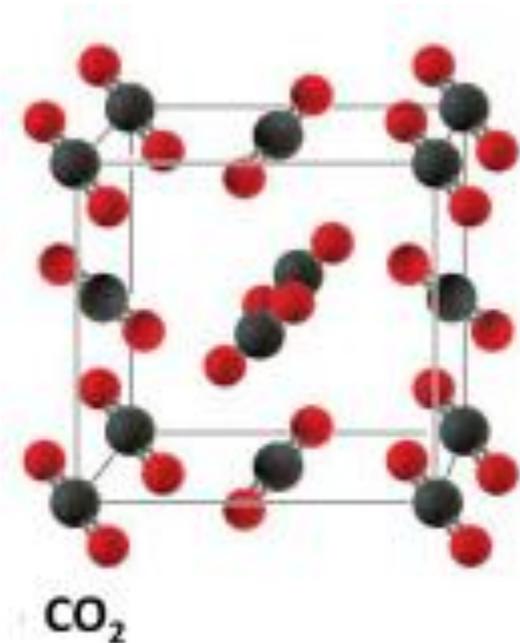
- La tensione di vapore di un liquido dipende dalle forze intermolecolari: la facilità con cui una molecola abbandona il liquido è determinata dalla forza con cui è attratta dalle altre molecole.
- In generale un liquido in cui le forze intermolecolari sono elevate ha una bassa tensione di vapore e, di conseguenza, un'elevata temperatura di ebollizione.
- Poiché le forze di van der Waals (in particolare quelle di London) aumentano con il peso molecolare, la temperatura di ebollizione di un liquido, in cui agiscono solo queste forze, aumenta anch'essa con il peso molecolare, visto che diminuisce la tensione di vapore.
- Un'importante eccezione a questo andamento è rappresentata dalle molecole che formano legami a idrogeno

Gli stati della materia: solidi

- Un solido consiste di unità – atomi, molecole o ioni – che si attraggono in maniera sufficientemente forte da dare luogo ad una struttura rigida.
- Spesso sono costituiti dalla ripetizione nello spazio di un'impalcatura tridimensionale, il reticolo cristallino. Una caratteristica specifica dei solidi è l'anisotropia, cioè il fatto che le proprietà meccaniche dei solidi dipendono dalla direzione in cui le si esaminano.
- Possiamo classificare i solidi in base alle forze che tengono unite tali unità come: solidi molecolari, solidi ionici, solidi covalenti o solidi metallici.

Solidi molecolari

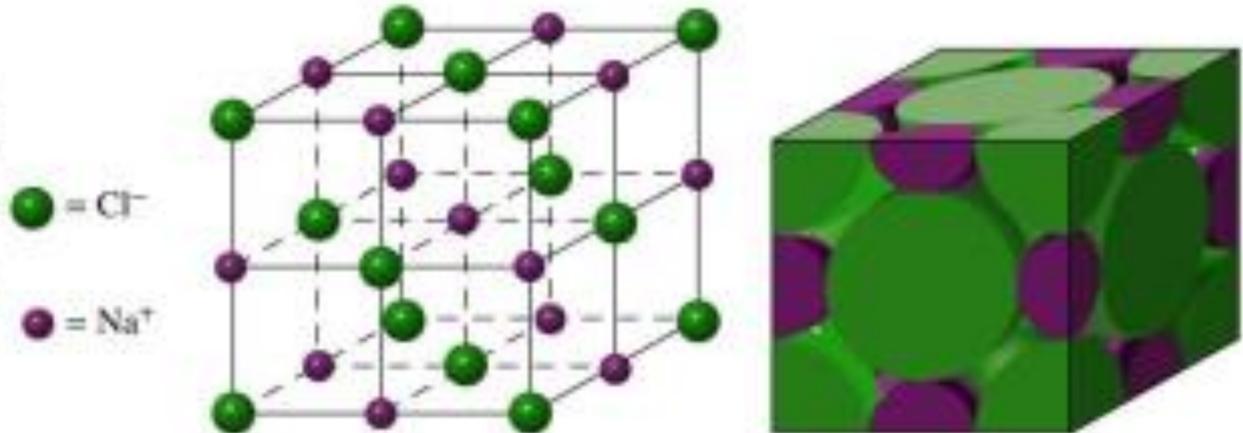
- Sono costituiti da molecole o atomi tenuti assieme da forze intermolecolari.
- Sono quindi forze deboli, con basse energie di sublimazione (tendono a passare subito in fase gassosa, fa eccezione l'acqua, per la presenza di legami a idrogeno). Sono solidi facilmente deformabili.



Solidi ionici

- Sono costituiti da cationi ed anioni tenuti assieme da forze elettrostatiche attrattive forti. La carica totale (come per ogni solido) è nulla.
- Sono solidi molto duri, difficili da deformare. Sono isolanti allo stato solido (una sostanza per condurre energia deve avere cariche libere di muoversi). Poiché le forze elettrostatiche sono forti occorre molta energia per distruggere un solido ionico, quindi avremo grandi energie di sublimazione e di fusione. Poiché le forze elettrostatiche sono forze coulombiane, la forza del legame è proporzionale al prodotto delle cariche degli ioni (es. per l'NaCl è di 700 kJ/mol e per l'MgO 2500 kJ/mol).

Consideriamo NaCl:
è costituito da ioni Na^+ e Cl^- alternati. Ogni ione Cl^- è circondato da 6 ioni Na^+ (nelle tre direzioni dello spazio) e viceversa.



Solidi covalenti

- Sono costituiti da atomi tenuti assieme da legami covalenti che formano catene o reticoli estesi nello spazio (tipo: Diamante, Grafite, Silicio, Silice).
- Non è possibile identificare molecole, tutti gli atomi del solido sono tenuti assieme da legami chimici fra di loro. Questi legami sono piuttosto forti, è molto difficile deformarli e in genere se si applica una forza il legame si rompe perché gli angoli di legame sono molto direzionali. Sono quindi fortemente anisotropi

Es.: diamante (carbonio ibridizzato sp^3 , struttura tetraedrica).

Gli elettroni sono impegnati nei legami chimici, quindi i solidi covalenti sono isolanti.

Fondono o sublimano a temperature molto alte, perché occorre rompere legami chimici.



Solidi metallici

- Sono costituiti da una struttura rigida di ioni positivi circondati da un “mare” di elettroni liberi che danno luogo al legame metallico (tipo: Fe, Cu, Ag)
- Più di 2/3 degli elementi allo stato elementare sono metalli. Un metallo è molto malleabile, si possono deformare perché gli elettroni sono liberi di muoversi; conduce molto bene sia calore che elettricità, conduce bene anche allo stato fuso. È lucente perché la luce che incide può essere riflessa dagli elettroni.

Solidi cristallini e amorfi

- Dal punto di vista strutturale i solidi possono essere
 - cristallini - Sono composti da uno o più cristalli, ognuno con una struttura tridimensionale ben definita ed ordinata
 - Amorfi - Hanno una struttura disordinata: “liquidi rigidi”. Ad esempio il vetro, che si ottiene raffreddando il liquido rapidamente in modo che le unità costituenti rimangono congelate in una posizione casuale.

Stati d'aggregazione della materia: GAS

SOLIDO:

Forma e volume propri.

LIQUIDO:

Forma del recipiente in cui è contenuto, ma volume proprio.

GASSOSO:

Forma e volume del recipiente in cui è contenuto.

Parametri di stato

Volume:

in m^3 , oppure (non ufficialmente) in L

Massa:

in kg, oppure in mol

Pressione:

in $\text{N m}^{-2} = \text{Pa}$, oppure in atm

Temperatura:

in K, oppure (non ufficialmente) in $^{\circ}\text{C}$

I gas

- Non hanno né forma né volume propri. Sono facilmente comprimibili. Sono in genere gassose le sostanze costituite da molecole piccole e di basso peso molecolare.

