

## **Legami secondari e lo stato fisico**

**Le molecole tendono ad aggregarsi per formare strutture più grandi proprio grazie alle interazioni mutuamente attrattive di natura elettrostatica.**

**La formazione degli stati solido e liquido per qualsiasi sostanza è il risultato della presenza delle forze intramolecolari.**

**La forza di queste interazioni determina lo stato fisico della materia e le conferisce alcune proprietà peculiari.**

**Per esempio, per un gas nobile quale il neon o per molecole apolari leggere ( $H_2$ ) sarebbe logico attendersi che rimangano gassose a qualsiasi temperatura. In realtà è possibile liquefare questi gas a temperature molto basse.**

**Esistono anche in questo caso forze molto deboli che consentono una coesione tra atomi (**Forze di dispersione - London**).**

# Stati di aggregazione della materia

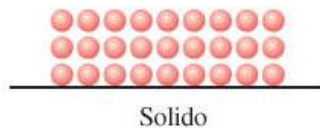
L'insieme di più atomi e strutture molecolari dà origine a quelli che sono definiti:

## gli stati aggregati nella materia

Il termine vapore è utilizzato ad indicare i gas che si formano per evaporazione di un liquido (o solido) e che vi permangono a contatto.

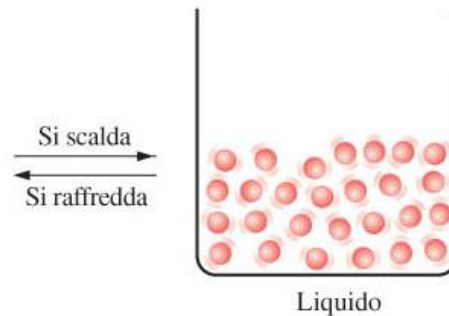
### **SOLIDO:**

**Forma e volume propri.**



### **LIQUIDO:**

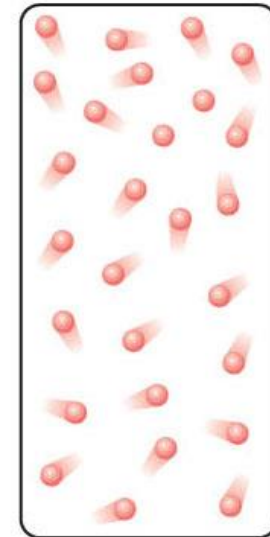
**Forma del recipiente in cui è contenuto, ma volume proprio.**



### **GASSOSO:**

**Forma e volume del recipiente in cui è contenuto.**

Si scalda o si diminuisce la pressione  
Si raffredda o si aumenta la pressione



# DENSITA'

**La densità di un dato materiale è la sua massa per unità di volume e dipende dalla temperatura**

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{m}{V}$$

Nel SI (sistema internazionale) l'unità base per la massa è il chilogrammo (kg) mentre per il volume l'unità nel SI è il metro cubo (m<sup>3</sup>) ma spesso si usa il litro:

$$\text{litro (L)} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

**In generale i solidi hanno una elevata densità. I liquidi hanno una densità minore mentre i gas hanno una densità molto bassa.**

$$d_{\text{Ferro}} = 7.96 \frac{\text{kg}}{1} \quad 0^\circ \text{C} \quad d_{\text{acqua}} = 0.998 \frac{\text{kg}}{1} \quad 20^\circ \text{C} \quad d_{\text{aria}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{1} \quad 20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$$

# I SOLIDI

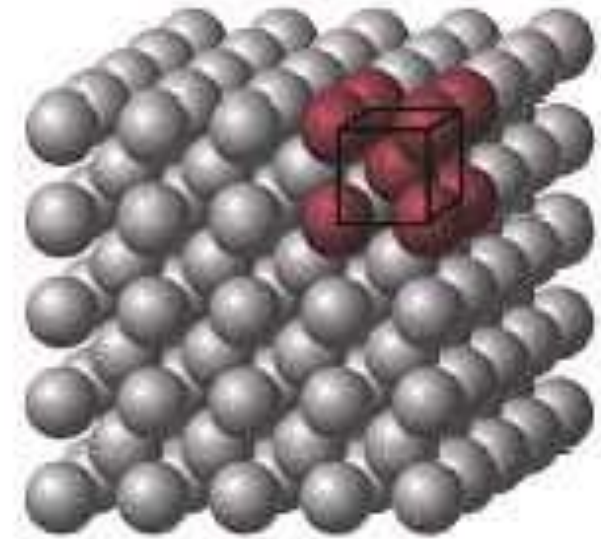
Un solido consiste di unità (atomi, molecole o ioni) che si attraggono in maniera sufficientemente forte da dare luogo ad una struttura rigida.

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**
- **solidi metallici**



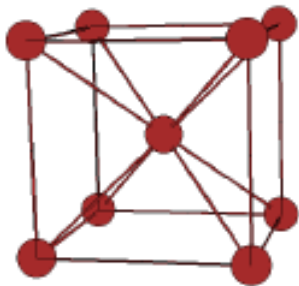
# Solidi cristallini e solidi amorfi

## Solidi cristallini

particelle disposte  
regolarmente nello  
spazio

anisotropia

punto di fusione ben  
definito



## Solidi amorfi

disposizione  
disordinata delle  
particelle

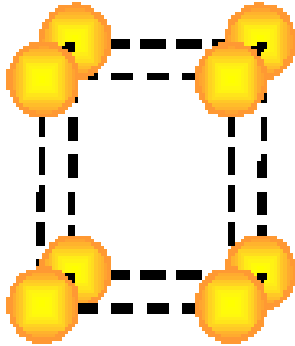
isotropia

punto di fusione  
non ben definito

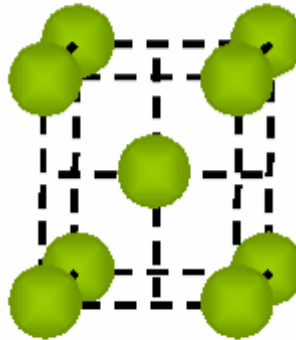
## Strutture cristalline

Ci sono 7 forme principali di celle definite dalle diverse combinazioni dei parametri reticolari: Lunghezza dei 3 lati e Angoli

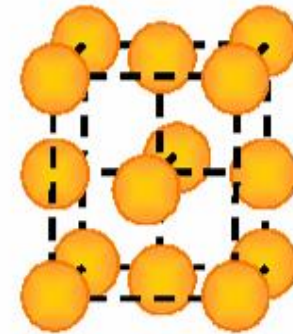
Esistono 14 reticoli possibili detti di Bravais



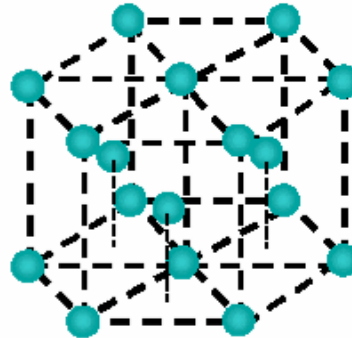
Cubica semplice



Cubica corpo centrato  
Cr, V, Mo



Cubica facce centrate  
Al, Cu, Ni, Pb



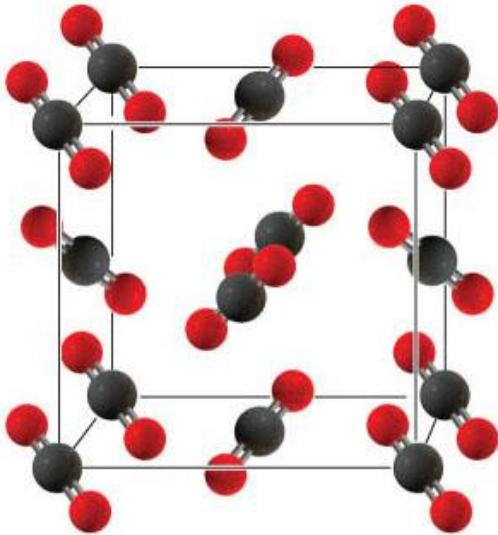
esagonale compatta  
Zn, Cd, Mg

# Solidi molecolari

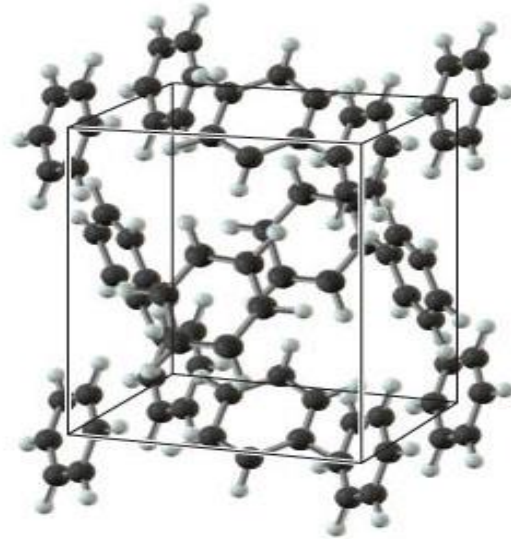
Sono costituiti da molecole o atomi tenuti assieme da forze intermolecolari.

**H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Ne**

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.



**CO<sub>2</sub>**

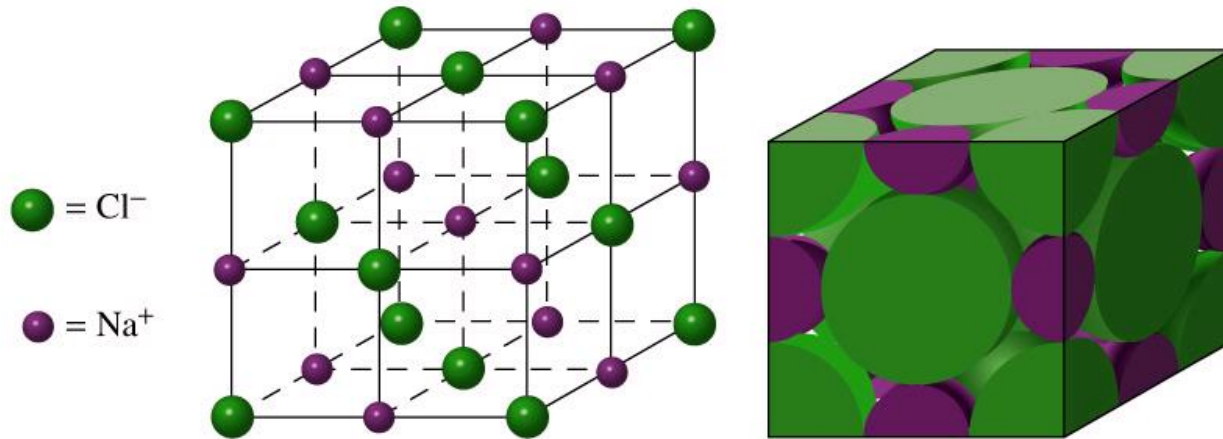


**Benzene**

# Solidi ionici

Sono costituiti da cationi ed anioni tenuti assieme da forze elettrostatiche attrattive forti. La carica totale (come per ogni solido) è nulla.

NaCl, MgO, KBr



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**.



# Solidi covalenti

Sono costituiti da atomi tenuti assieme da legami covalenti che formano catene o reticoli estesi nello spazio

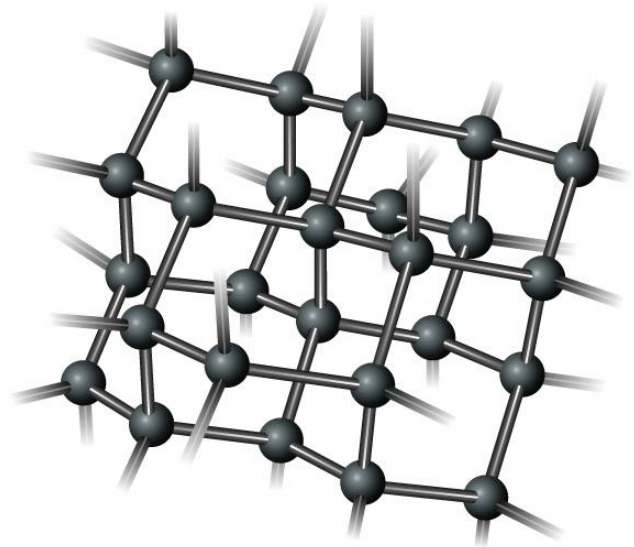
Diamante, Grafite, Silicio, Silice ( $\text{SiO}_2$ )

Non è possibile identificare molecole, tutti gli atomi del solido sono tenuti assieme da **legami chimici piuttosto forti**.

E' molto difficile deformarli e in genere se si applica una forza il legame si rompe perché gli angoli di legame sono molto direzionali.

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

**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**.

E' lucente perché la luce che incide può essere riflessa dagli elettroni.

# I LIQUIDI

Le forze intermolecolari tra le particelle di un liquido sono minori di quelle riscontrabili in un solido ma maggiori di quelle presenti nei gas.

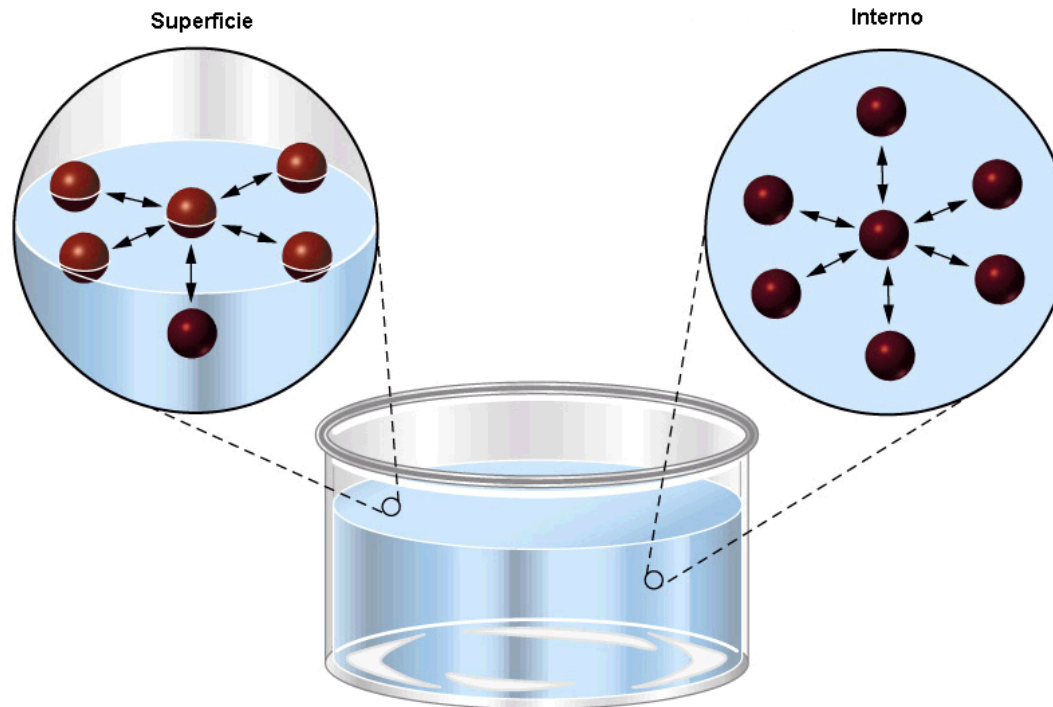
Le forze di interazione ne impediscono quindi la dispersione, a differenza di quanto avviene nei gas.

Non presentano un ordine regolare nella loro struttura: le molecole nei liquidi possono muoversi continuamente all'interno della massa liquida, pur rimanendo strettamente vicine.

Le forze intermolecolari sono anche importanti per stabilire due proprietà dello stato liquido: **la tensione superficiale e la viscosità**.

# 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.

# I GAS

Non hanno né forma né volume propri. Sono facilmente comprimibili.

**Le forze attrattive fra le molecole sono deboli e non sono sufficienti a tenerle vicine.**

Le molecole sono dotate di energia cinetica e si muovono liberamente in modo caotico urtandosi tra di loro e contro le pareti del contenitore.

Sono in genere gassose le **sostanze apolari** e/o e di **basso peso molecolare**.

esempi

$\text{H}_2$   $\text{N}_2$   $\text{O}_2$   $\text{F}_2$   $\text{Cl}_2$

He Ne Ar

CO  $\text{CO}_2$   $\text{NO}_2$   $\text{SO}_2$   $\text{CH}_4$

## Lo stato gassoso

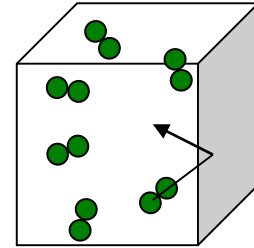
Per definire lo stato di un gas occorrono quattro grandezze:

- la **quantità** del gas **n** (in moli)
- la **pressione** del gas, **P** (in Pascal, Pa)
- il **volume** del gas, **V** (in m<sup>3</sup>)
- la **temperatura** assoluta del gas, **T**, (in Kelvin, K)

# PRESSIONE

Forza esercitata per unità di superficie

$$PRESSIONE = \frac{Forza}{Superficie} = \frac{F}{A}$$



Quindi per un gas la pressione è definita come la forza per unità di superficie che esso esercita sulle pareti del contenitore.

L'unità di misura della pressione nel SI è il Pascal (Pa).

Il Pascal ha dimensioni  $\text{kg}/(\text{ms}^2)$  o  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

Spesso in pratica si usa una unità di misura non SI, l'atmosfera corrispondente alla pressione esercitata al livello del mare dall'atmosfera terrestre.



$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ torr} = 133.3 \text{ Pa}$$

# MISURA DELLA PRESSIONE ATMOSFERICA

Per misurare la pressione dell'atmosfera si utilizza un dispositivo chiamato barometro (Torricelli, 1643)

Al livello del mare  $h=760$  mm

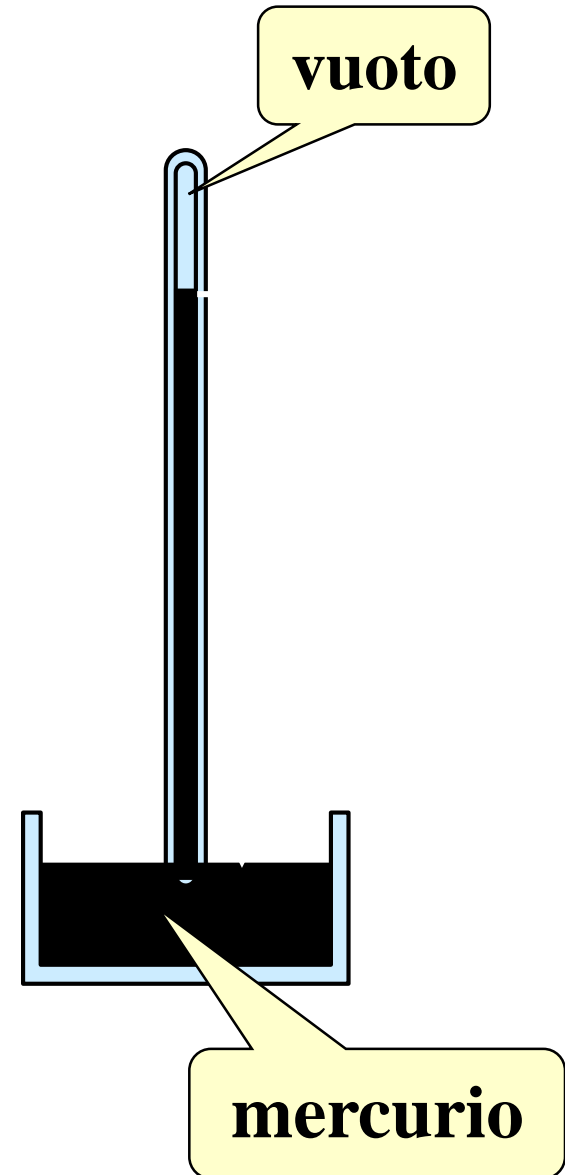
1 atmosfera = 760 mmHg (torr)

$$P = \frac{F}{A}$$

$$F = m \cdot g = V \cdot d \cdot g = A \cdot h \cdot d \cdot g$$

$$P = \frac{A h d g}{A} = h d g$$

$$d = \frac{m}{V}$$





# VOLUME

**Lo spazio occupato da una sostanza**

$$1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ l}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ cc} = 1 \text{ ml}$$

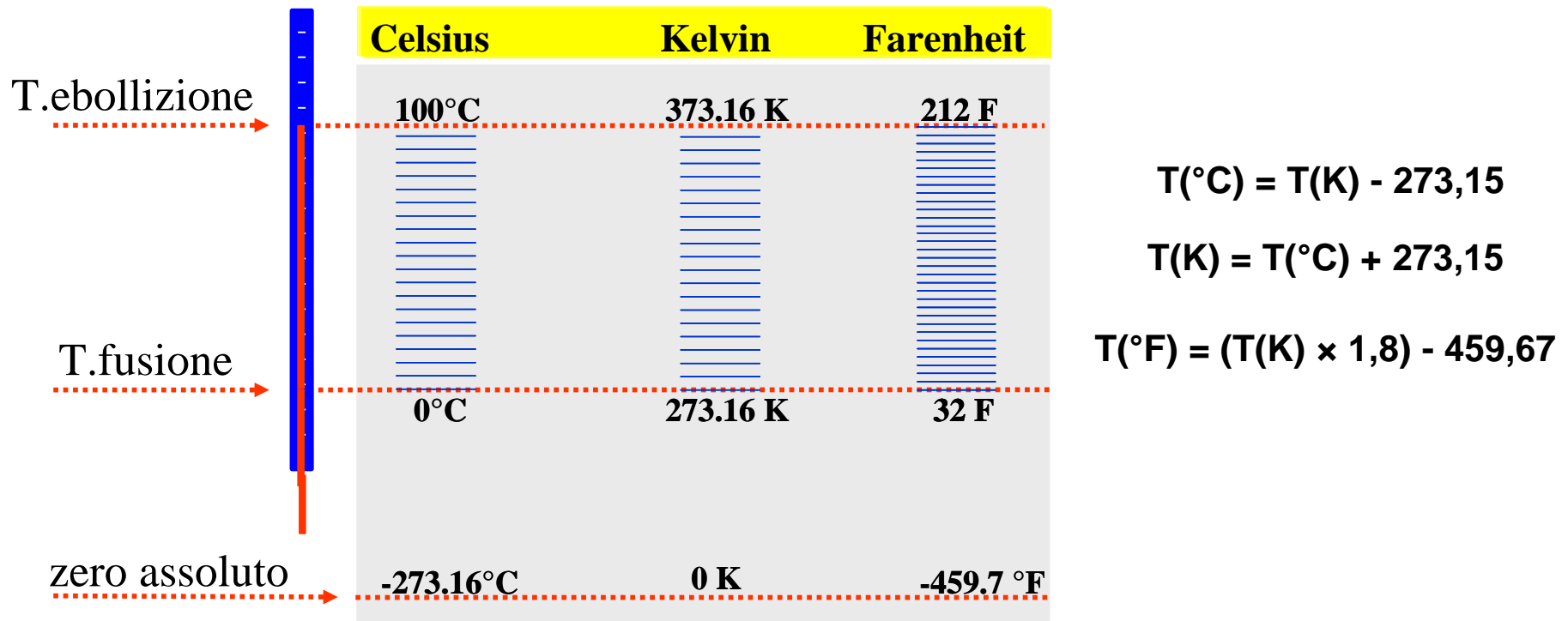
# Temperatura

E' noto che il calore passa da un oggetto più caldo ad uno più freddo  
⇒ **possiamo fare solo misure relative**

Da questo si può definire una scala di temperatura

**0°C** ⇒ temperatura di congelamento dell'acqua

**100°C** ⇒ temperatura di ebollizione dell'acqua



# Leggi empiriche dei gas

Le proprietà dei gas dipendono in maniera semplice da **P T V** e **n**.

Quando due di queste grandezze sono costanti esiste una relazione semplice fra le altre due.

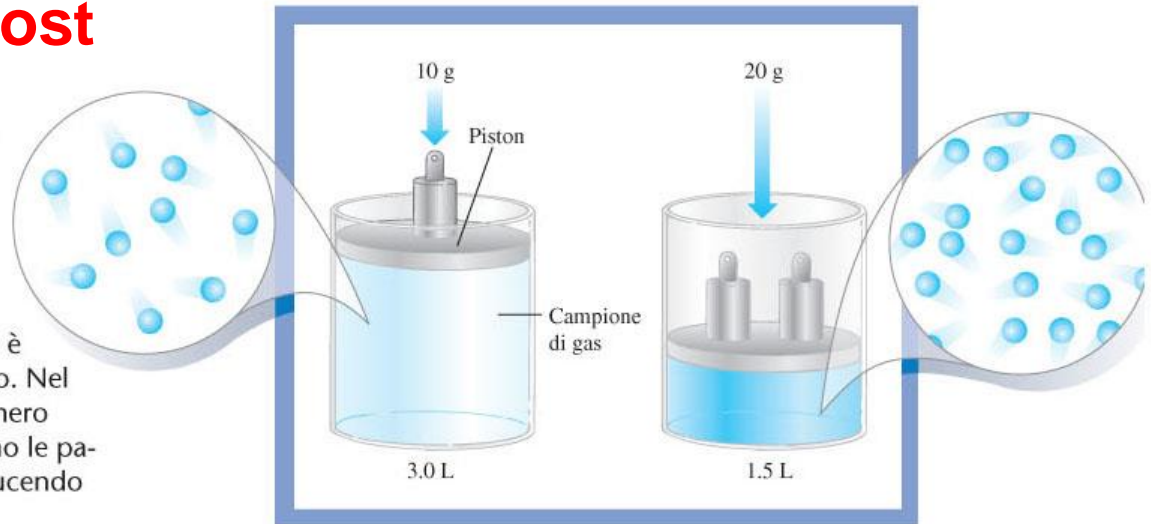
Tali relazioni furono scoperte tra la metà del 1600 e del 1800 e sono note come **leggi empiriche dei gas**.

# Legge di Boyle:

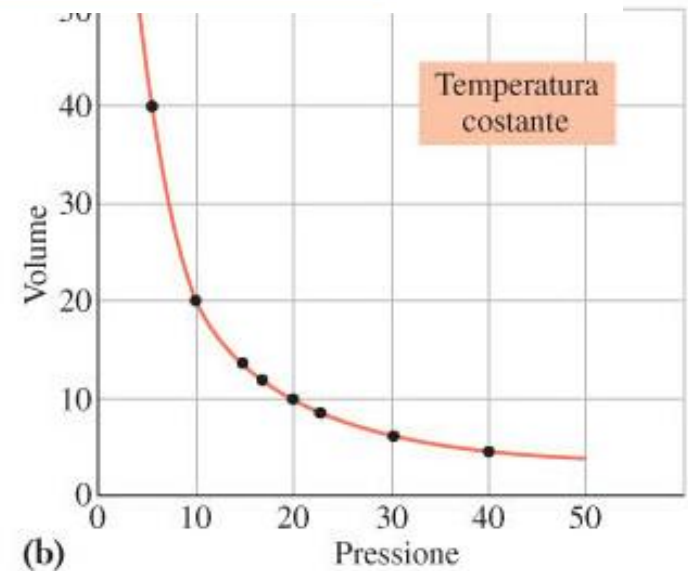
**A temperatura costante il prodotto tra pressione e volume di una determinata quantità di gas è costante**

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = \text{cost}$$

**Figura 12-10** Interpretazione molecolare della Legge di Boyle - il cambiamento della pressione di un gas al variare del volume (a temperatura costante). L'intero apparato è chiuso in un sistema a vuoto. Nel volume più piccolo, un numero maggiore di molecole urtano le pareti per unità di tempo producendo una pressione più alta.



<u>V(L)</u>	<u>P(atm)</u>	<u>PV</u>
<b>40</b>	<b>5</b>	<b>200</b>
<b>20</b>	<b>10</b>	<b>200</b>
<b>5</b>	<b>40</b>	<b>200</b>



**Problema: Una certa quantità di ossigeno occupa 50,0 L a 15,7 atm. Quale volume occuperà a 1,0 atm?**

$$\boxed{P_i V_i = P_f V_f}$$

$$V_i = 50,0 \text{ L}$$

$$P_i = 15,7 \text{ atm}$$

$$V_f = ?$$

$$P_f = 1,00 \text{ atm}$$

$$V_f = \frac{P_i V_i}{P_f} = \frac{15,7 \text{ atm} \times 50,0 \text{ L}}{1,00 \text{ atm}} = 785 \text{ L}$$

# Legge di Charles

**Il volume di una determinata quantità di gas, a pressione costante, aumenta linearmente all'aumentare della temperatura.**

$$V_t = V_0(1 + \alpha t)$$

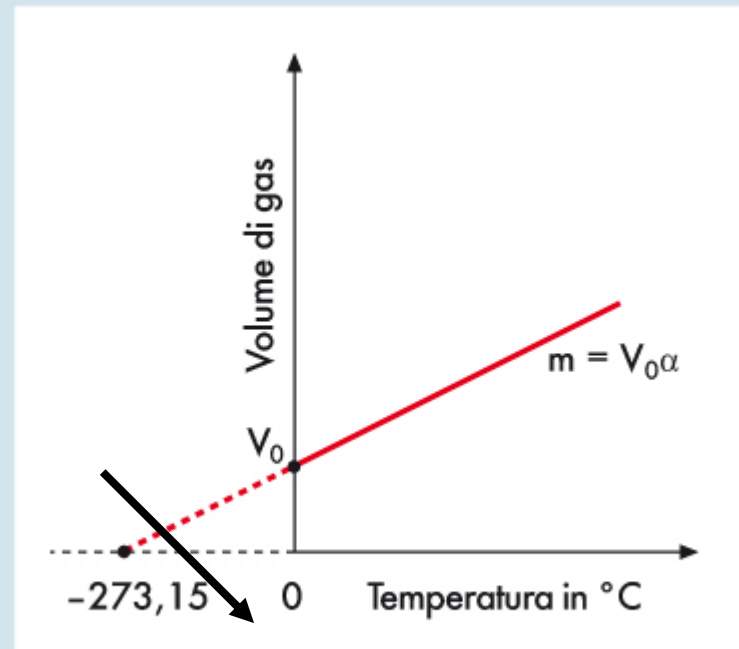
$$\alpha = \frac{1}{273.15} \quad \text{Coefficiente di dilatazione termica}$$

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273.15} \right) = V_0 \left( \frac{273.15 + t}{273.15} \right) = V_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} = \text{cost}$$

**Nota:** la temperatura è espressa in Kelvin

**Il V di una massa di qualsiasi gas, mantenuto a pressione costante, aumenta di 1/273.15 del suo valore iniziale per ogni grado di aumento della temperatura.**



**ZERO ASSOLUTO**

**Problema: Un gas ha un volume di 785 L a 21°C. Quale è il suo volume a 28°C?**

$$T_i = 21 + 273 = 294 \text{ K}$$

$$T_f = 28 + 273 = 301 \text{ K}$$

$$V_i = 785 \text{ L}$$

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$$

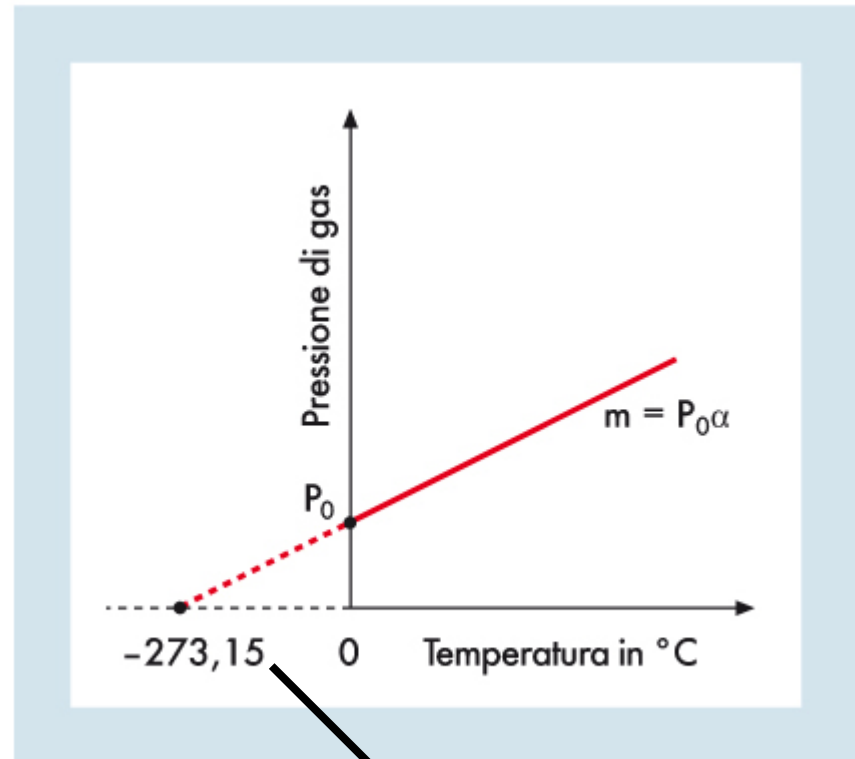
$$V_f = \frac{V_i}{T_i} \times T_f = 785 \text{ L} \times \frac{301 \text{ K}}{294 \text{ K}} = 804 \text{ L}$$

## Legge di Gay-Lussac:

la pressione di una determinata quantità di gas, a volume costante, aumenta linearmente all'aumentare della temperatura.

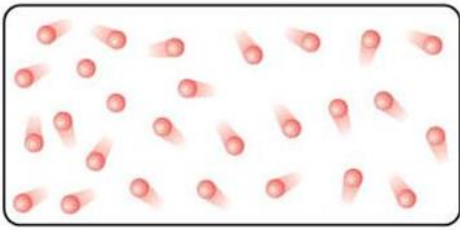
$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$

La P di una massa di qualsiasi gas, mantenuto a Volume costante, aumenta di 1/273.15 del suo valore iniziale per ogni grado di aumento della temperatura.



**ZERO ASSOLUTO**





# I gas perfetti

- le molecole del gas sono puntiformi
- tutta l'energia interna del gas è energia traslazionale
- le collisioni (urti) *intermolecolari* sono completamente elastiche
- non sono presenti interazioni energetiche fra le molecole gassose.

Per essere ideale, un gas deve avere **volume molecolare trascurabile** rispetto al volume del contenitore e **interazione tra le molecole nulla**.

Ciò si verifica a **basse pressioni** ed **alte temperature**

Un gas perfetto **si può espandere illimitatamente** e **si può comprimere completamente fino a raggiungere un volume pari a zero**.

- tra le molecole esistono comunque delle forze attrattive che si oppongono alla espansione illimitata;
- le sue molecole, anche se piccole, occupano comunque un certo volume.

# Legge combinata dei gas

E' possibile combinare le varie leggi dei gas per ottenere una legge che colleghi i tre parametri T, P e V.

## Legge di Boyle

$$V \propto 1/P$$

con T,n = cost.

## Legge di Charles

$$V \propto T$$

con P,n = cost.


$$V \propto T/P$$

$$V = \text{costante} \frac{T}{P}$$

# Legge di Avogadro

**Volumi uguali di qualsiasi gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole**

Una mole di ogni gas contiene lo stesso numero di molecole (il numero di Avogadro  $N = 6,022 \times 10^{23}$ ) e per tale legge deve occupare lo stesso volume ad una certa temperatura e pressione.

## **VOLUME MOLARE**

E' Il volume di una mole di gas  $V_m$

a **0°C ed 1 atm** di pressione vale  **$V_m = 22,4 \text{ L/mol}$**

(dipende quindi da T e P ma non dalla natura del gas).

$$V = \text{costante} \frac{T}{P}$$

**per una certa quantità di gas**

**La costante che collega P,T e V dipende solo dalla quantità di gas.**

**Se prendiamo in considerazione una mole di gas e chiamiamo R il valore di questa costante possiamo scrivere**

$$V_m = R \times \frac{T}{P}$$

**Poiché il volume di una mole  $V_m$  non dipende dalla natura del gas, nemmeno R dipenderà dalla natura del gas**

**Possiamo ricavare R conoscendo il valore di  $V_m$  a T 0°C e P 1 atm:**

$$R = V_m \times \frac{P}{T} = 22,4 \text{ L/mol} \times \frac{1,00 \text{ atm}}{273 \text{ K}} = 0,0821 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}$$

# Equazione di stato dei gas perfetti

$$P V = n R T$$

Dove R è la costante universale dei gas

$$R = 0.0821 \frac{\text{l atm}}{\text{mol K}}$$



**P in atm**  
**V in litri**  
**T in Kelvin**

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$



**P in Pascal (Nm<sup>-2</sup>)**  
**V in m<sup>3</sup>**  
**T in Kelvin**

**J (N m)**

**Esempio: 3.5 moli di O<sub>2</sub> vengono introdotte in una bombola di volume pari a 10,0 L. Alla temperatura di 25°C quale sarà la pressione?**

$$V = 10.0 \text{ L} \quad T = 25 + 273.2 = 298.2 \text{ K} \quad n = 3.5$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3.5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \cdot 298.2 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 8.56 \text{ atm}$$

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = 8.31 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{K mol}}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3.5 \text{ mol} \cdot 8.31 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{K mol}} \cdot 298.2 \text{ K}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 867314 \text{ Pa}$$

## densità dei gas

Ricordiamo che la densità è definita come

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{m}{V}$$

Per un gas ideale  $PV=nRT$

Il numero di moli  $n$  è dato dal rapporto tra massa e peso molecolare  $PM$

$$PV = \frac{m}{PM} RT \quad \text{da cui} \quad P \cdot PM = \frac{m}{V} RT = dRT$$

quindi

$$d = \frac{P \cdot PM}{RT}$$

# Miscele di gas non reagenti

I gas rispondono tutti alla stessa maniera alle variazioni di P, T o V e ciò rende ininfluyente il sapere se le molecole del gas sono o no uguali.

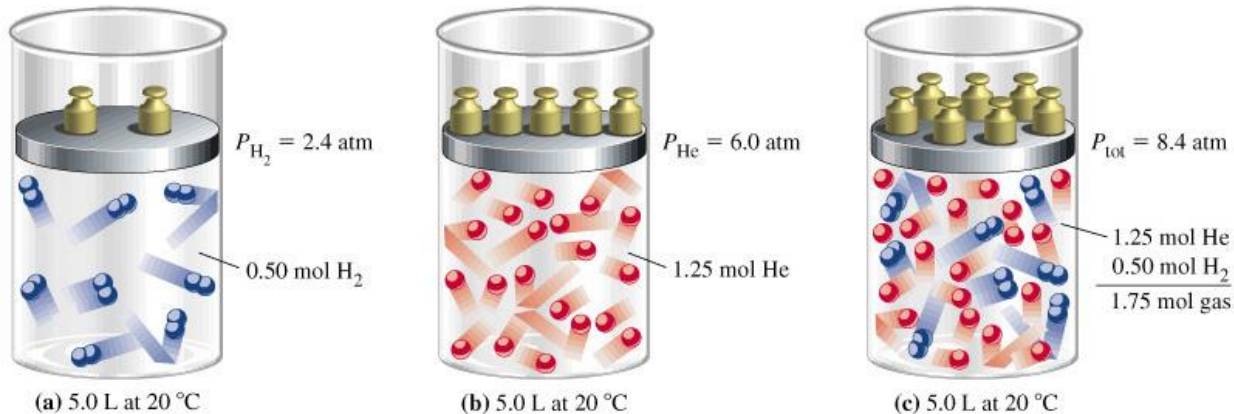
Una miscela di gas non reagenti può essere trattata come un gas puro.

La **pressione parziale** di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo il recipiente.

## Legge di Dalton

La **pressione totale** di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali (**Legge di Dalton delle pressioni parziali**).

$$P = p_A + p_B + p_C + \dots$$





**Le singole pressioni parziali seguono la legge dei gas ideali:**

$$p_A V = n_A R T \quad \Rightarrow \quad p_A = n_A \frac{RT}{V}$$

**Ricavando la pressione totale come somma delle pressioni parziali si ritorna all'equazione di stato con n numero di moli totali.**

$$P = p_A + p_B + \dots = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V} + \dots = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V} = n_{tot} \frac{RT}{V}$$

**Legame tra P parziale e P totale: la frazione molare**

**Ricavando la pressione totale come somma delle pressioni parziali si ritorna all'equazione di stato con n numero di moli totali.**

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A \frac{RT}{V}}{n \frac{RT}{V}} = \frac{n_A}{n} = x_A$$
$$\left\{ \begin{array}{l} x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C \dots} = \frac{n_A}{n_{totali}} \\ p_A = x_A P \end{array} \right.$$

**Esempio: In un recipiente di 10,0 L sono posti 0.0317 moli di O<sub>2</sub> e 0.0124 moli di CO<sub>2</sub> a 18°C. Determinare le pressioni parziali di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e la pressione totale. Determinare inoltre la frazione molare di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.**

$$p_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{RT}{V} = 0,0317 \text{ mol} \frac{0,0821 \text{ L atm}/(\text{K mol}) \times 291 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,0760 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \frac{RT}{V} = 0,0124 \text{ mol} \frac{0,0821 \text{ L atm}/(\text{K mol}) \times 291 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,0296 \text{ atm}$$

$$P = p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2} = 0,0760 + 0,0296 = 0,106 \text{ atm}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{P} = \frac{0,0760}{0,106} = 0,717$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P} = \frac{0,0296}{0,106} = 0,283$$

**La somma delle frazioni molari è pari a 1.**

# gas reali: discostamento da quelli ideali

gas reali:

- volume proprio delle molecole
- forze di interazione tra molecole

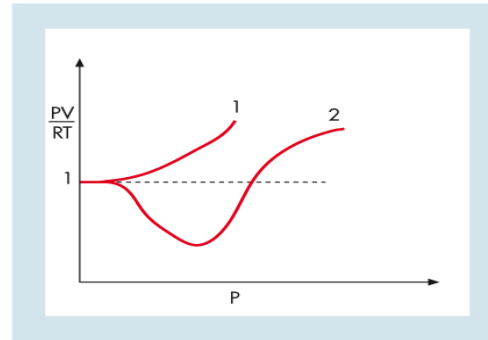


Figura 7.9

Rappresentazione del fattore di compressibilità  $PV/RT$  in funzione della pressione per un gas ideale (linea tratteggiata) e per due gas reali.



Palmisano, Schiavello  
Fondamenti di Chimica, III Ed.  
EdiSES

Per i gas reali è possibile modificare l'equazione di stato dei gas perfetti utilizzando due fattori correttivi:

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

Con **a** e **b** fattori correttivi caratteristici di ogni gas

**a** (pressione interna) → tiene conto della riduzione della pressione dovuto al fatto che il moto delle particelle in un gas reale non è uniforme e gli urti non sono elastici.

Il fattore **a** è legato a forze di interazione molecolare

**b** (covolume) → è il volume molare del gas a 0 K (cioè allo stato solido).

Il volume che una mole del gas reale ha a disposizione è in realtà  $V-b$ .