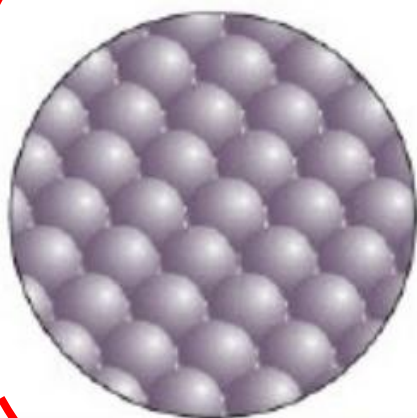


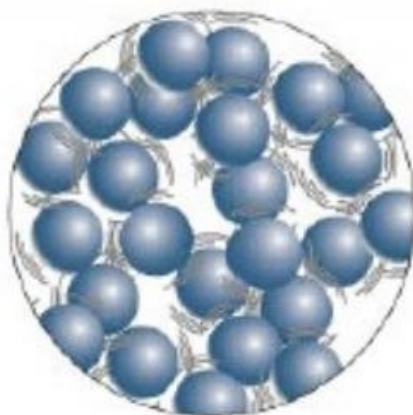
I solidi, i liquidi e gli aeriformi: le proprietà osservabili

Gli **stati fisici** o di **aggregazione** della materia sono tre:

solido



liquido



aeriforme



LO STATO SOLIDO

Incompressibilità

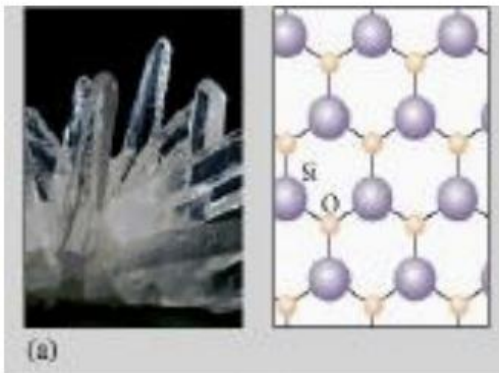
Rigidità

Forma definita

Lo stato solido è caratterizzato da un forte addensamento delle particelle che costituiscono la materia e da una resistenza alle variazioni di forma e volume. In una sostanza che si trova allo stato solido, le forze che intervengono tra le componenti (atomi, molecole o ioni) sono molto intense, tanto da permettere soltanto moti di vibrazione (senza reali spostamenti reciproci delle particelle). In questo stato, le molecole si posizionano solitamente secondo un reticolo cristallino o in maniera amorfa. In base alle condizioni assunte dalle particelle del solido, distinguiamo sostanze solide:

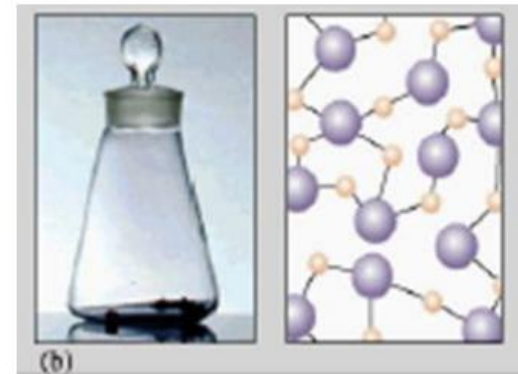
Solidi cristallini

- particelle disposte regolarmente nello spazio
Ordine a lungo raggio
- punto di fusione ben definito



Solidi amorfi

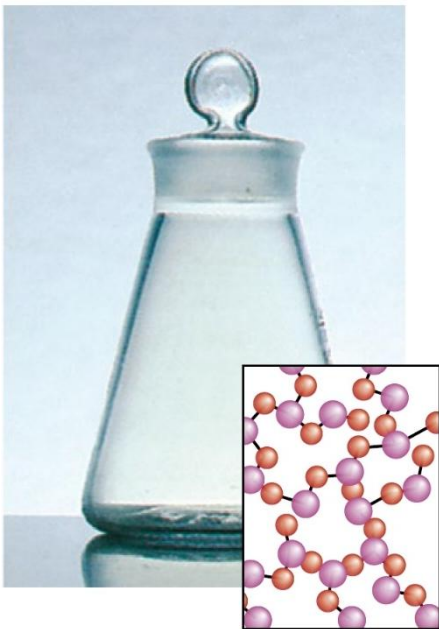
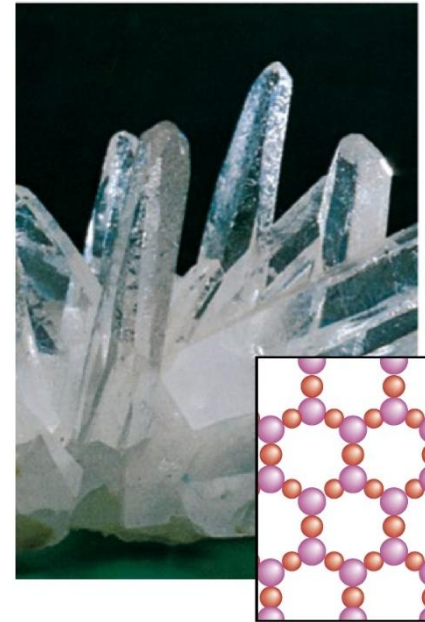
- disposizione disordinata delle particelle
ordine a corto raggio
- punto di fusione non ben definito
(intervallo di rammollimento)



Solidi cristallini e solidi amorfi

I **solidi cristallini** sono costituiti a livello microscopico da un'unità sempre uguale di atomi o di molecole, che si ripete nelle tre direzioni dello spazio. Nei solidi cristallini, le particelle che formano il solido sono disposte con un ordine a lungo raggio. Sono spesso cristallini i solidi ionici, i solidi metallici e i solidi covalenti. Possono essere cristallini anche i solidi molecolari.

Esempio: il quarzo ha formula SiO_2 ed è un solido cristallino covalente.



Solidi amorfi: sono solidi che non presentano un ordine a lungo raggio (indipendentemente dal tipo di interazioni). La temperatura di fusione non è ben definita, ma è un intervallo e varia a seconda delle interazioni: i solidi amorfi prima si ammorbidiscono e poi si sciolgono.

Esempio: il vetro è formato da ossigeno e silicio, ma non ordinati come nel reticolo cristallino del quarzo, in una forma disordinata, o con un ordine a corto raggio.

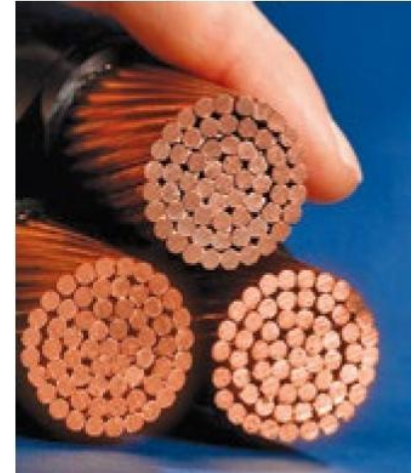
Solidi e la natura dei legami

A differenza dello stato liquido, in cui le interazioni intermolecolari sono transienti, le interazioni che formano il solido non variano significativamente nel tempo.

A seconda delle interazioni che li costituiscono, i solidi possono essere classificati in 4 gruppi, ciascuno con caratteristiche specifiche che dipendono dalle interazioni:

1. **Solidi metallici:** in questo caso la forza che li tiene insieme è il **legame metallico (attrazione elettrostatica che si instaura tra gli elettroni di valenza e gli ioni positivi metallici)**. Sono buoni conduttori di corrente e di calore. Temperature di fusione molto variabili. Lucenti, malleabili.

Esempi: rame, stagno, ferro, oro, leghe metalliche...



2. **Solidi ionici:** basati su legami ionici. In genere i solidi ionici hanno strutture che si ripetono nello spazio, formando cristalli. Allo stato solido sono cattivi conduttori di elettricità. Temperature di fusione molto alte. Sono solidi duri ma fragili.

Esempi: NaCl, cristalli di sali.

3. Solidi molecolari: formati da molecole tenute assieme da interazioni intermolecolari (interazioni dipolo-dipolo, legami a idrogeno, forze di London). Sono solidi teneri, con temperature di fusione piuttosto basse. Qualche volta volatili.

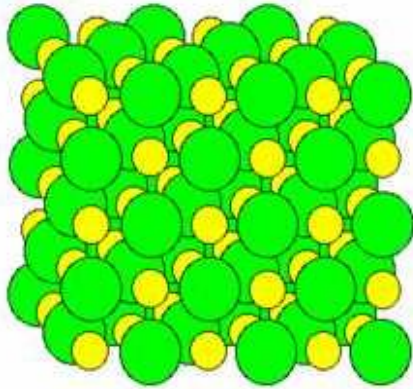
Esempi: saccarosio (zucchero da cucina), tenuto assieme da legami a idrogeno; I_2 , formato attraverso forze di dispersione.



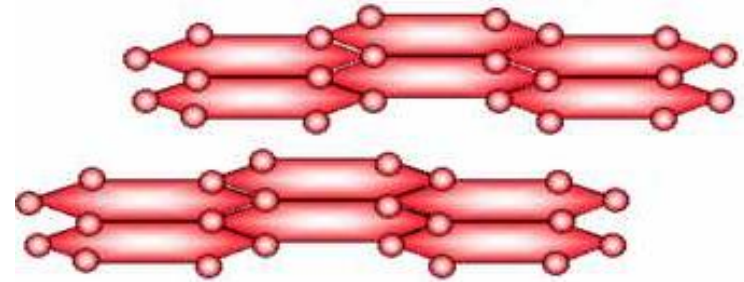
4. Solidi covalenti: atomi tenuti assieme da legami covalenti. Sono molto duri, cristallini e isolanti.

Esempi: solidi di elementi del IV gruppo, ovvero il carbonio (diamante e grafite) e il silicio, sia nella forma pura che come ossido (silicati, quarzo).

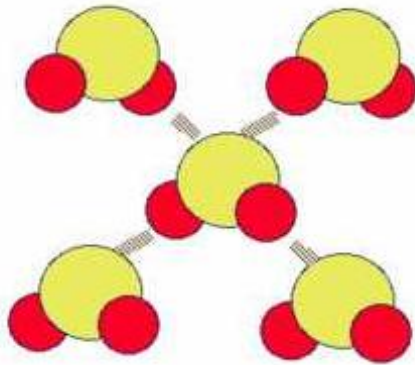
Solidi cristallini



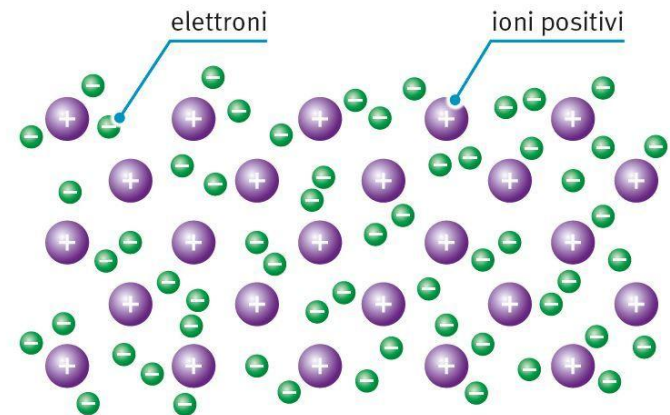
Solidi cristallini ionici: NaCl



Solidi cristallini
covalenti: grafite



Solidi cristallini
molecolari: ghiaccio

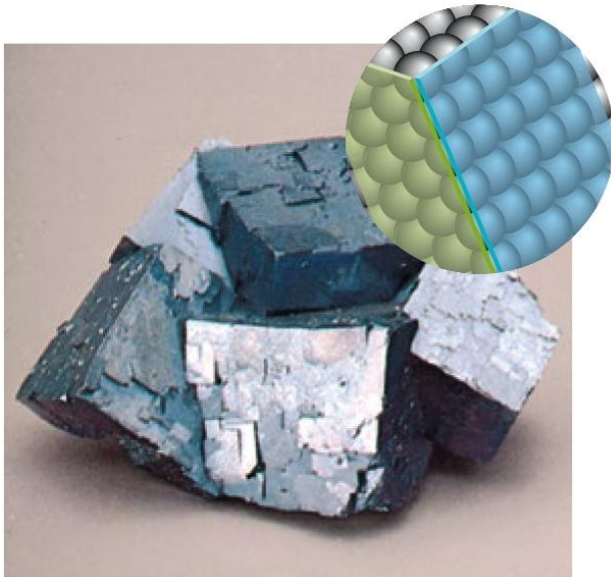
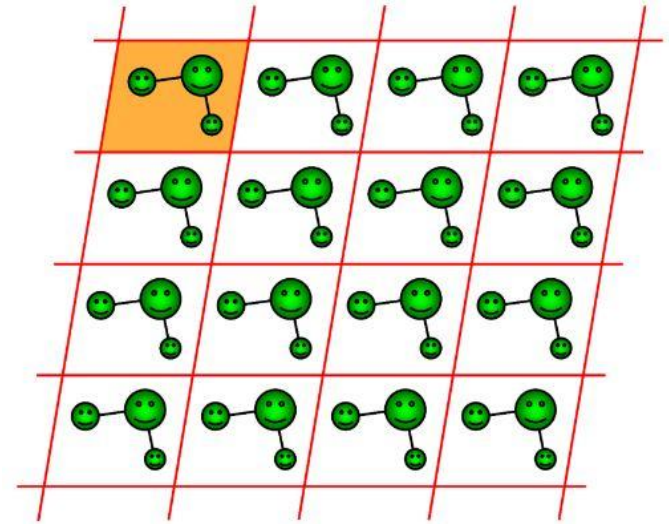


Solidi metallici

Il reticolo cristallino

I cristalli sono formati da molecole (o atomi, o ioni) allineati in un **reticolo cristallino** che si ripete nello spazio. L'unità fondamentale di questo reticolo, chiamata **cella elementare**, si ripete lungo 3 direzioni dello spazio per traslazione, formando tutto il solido.

La **cella elementare** è sempre un **parallelepipedo**, ma può avere lati e angoli diversi.

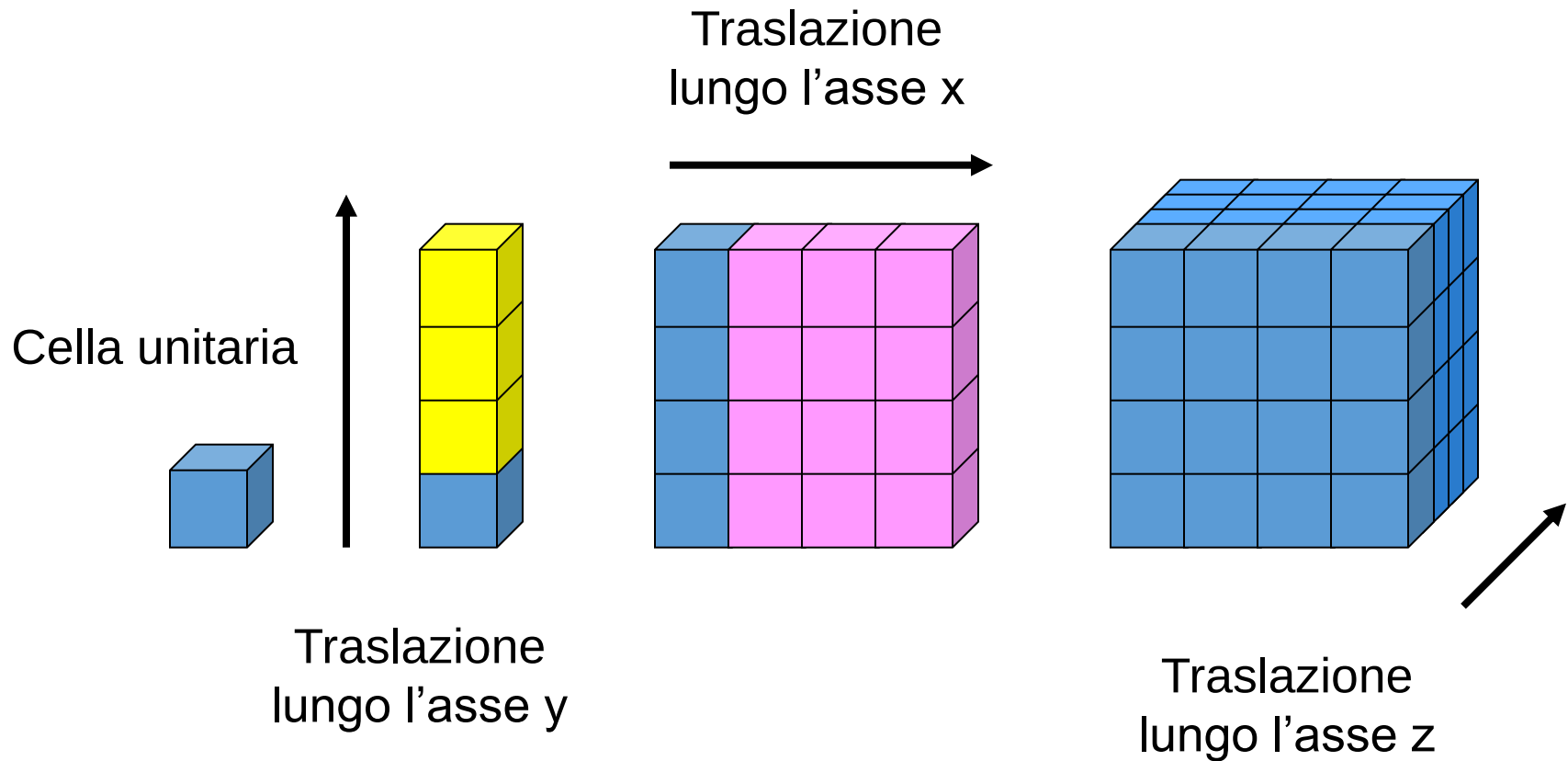


Nel caso più semplice la cella elementare è un cubo, con tutti i lati uguali e gli angoli di 90° .

L'ordine della cella elementare si ripete nelle facce del solido cristallino. I cristalli infatti mostrano una struttura piuttosto regolare anche a livello macroscopico, con facce piane e spigoli vivi. Solitamente hanno forme geometriche ben definite.

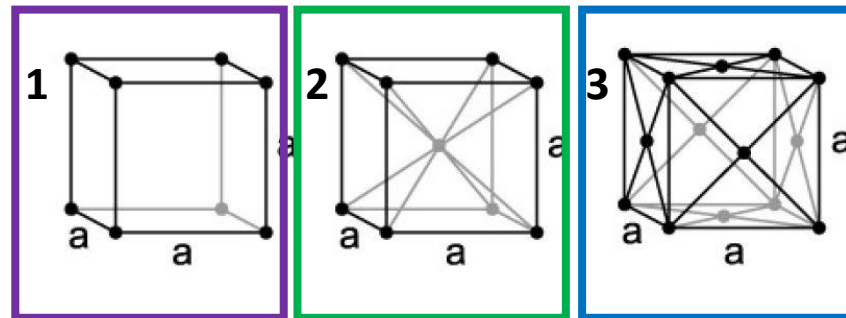
Cella elementare (o *cella unitaria*)

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

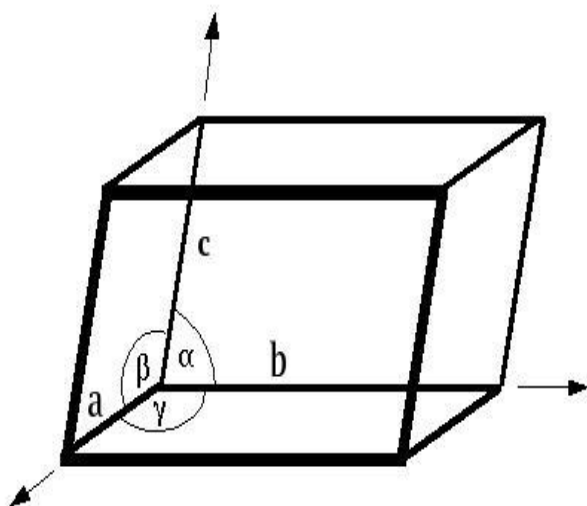


Una cella che contiene le unità strutturali solo ai suoi vertici viene detta **cella primitiva (1)**

Sono possibili anche celle con unità strutturali all'interno della cella (**cella a corpo centrato, 2**) o sulle facce del parallelepipedo (**cella a facce centrate, 3**).



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



Parametri di reticolo

a, b, c

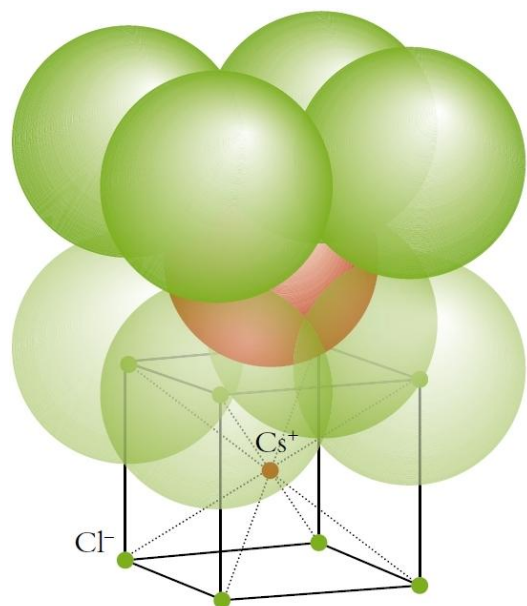
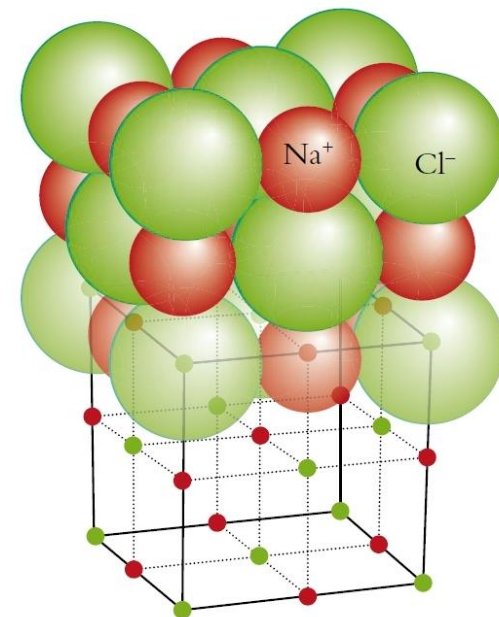
α, β, γ

Celle elementari di NaCl e di CsCl

Nel cristallo di cloruro di sodio, gli ioni cloro si trovano sui nodi reticolari di **un reticolo cubico a facce centrate**.

Gli **ioni sodio** si posizionano negli interstizi tra questi. In questo modo si massimizza l'interazione tra ioni positivi e negativi e, quindi, **l'energia reticolare (energia che si libera quando ioni gassosi separati, positivi e negativi, si uniscono per formare una mole di composto ionico solido)**.

(E' possibile vedere la stessa struttura come formata da un reticolo cubico a facce centrate di ioni sodio).



Nel cristallo di **cloruro di cesio**, gli **ioni cloro** si trovano sui nodi reticolari di un reticolo cubico primitivo. Gli **ioni cesio**, infatti, sono più grandi degli ioni sodio e non riescono a sistemarsi nella stessa posizione del sodio (sopra).

Da quanti ioni cloruro è circondato ciascuno ione cesio?

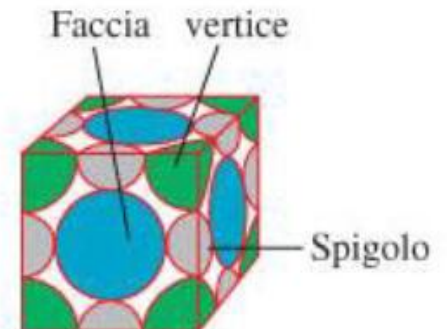
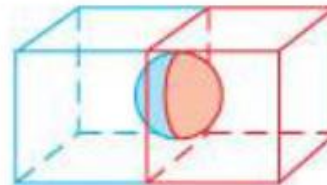
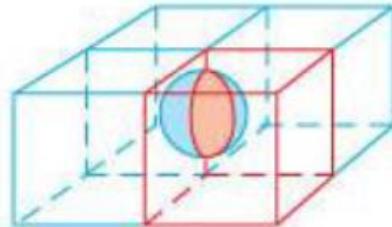
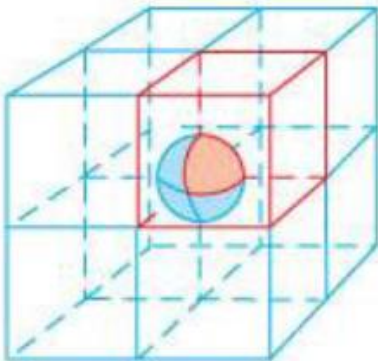
Quanti ioni cesio sono presenti nella cella elementare?

Quanti ioni cloruro?

Quanti ioni Na^+ e Cl^- sono presenti nella cella di NaCl?

Calcolare il numero di atomi in ogni cella elementare

- 1 se appartiene ad 1 sola cella
- $\frac{1}{2}$ se è condiviso tra 2 celle
- $\frac{1}{4}$ se è condiviso tra 4 celle
- $\frac{1}{8}$ se è condiviso tra 8 celle

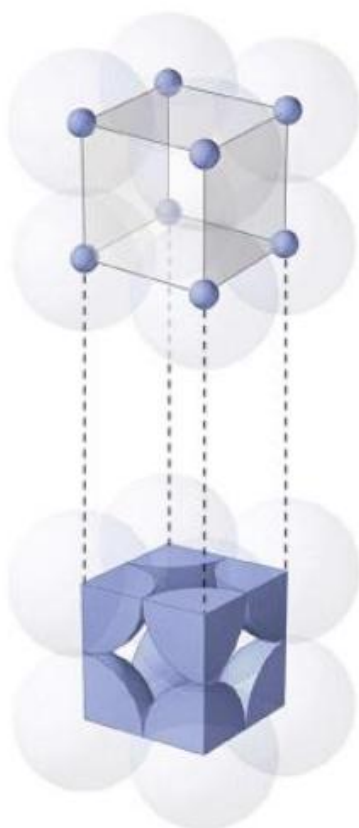


Numero di atomi per cella elementare

Cella cubica semplice

Atomi negli spigoli = $1/8$

$$8 \times 1/8 = \mathbf{1 \text{ atomo/cella}}$$

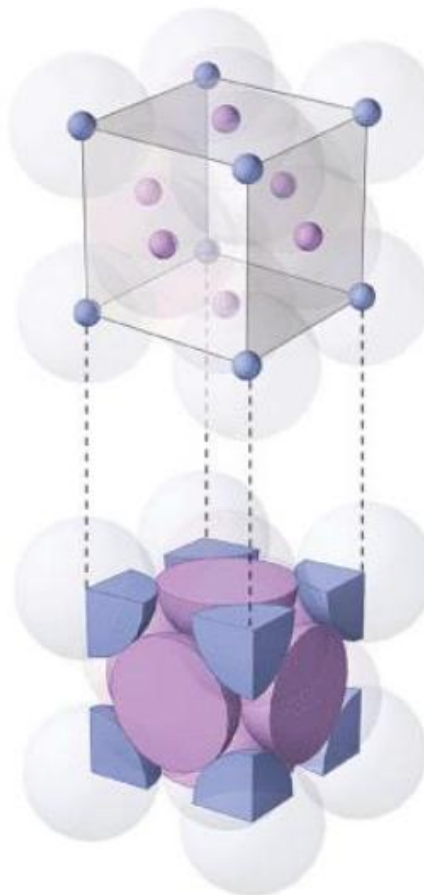


Cella cubica a facce centrate

Atomi negli spigoli = $1/8$

Atomi al centro delle facce = $1/2$

$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = \mathbf{4 \text{ atomi/cella}}$$

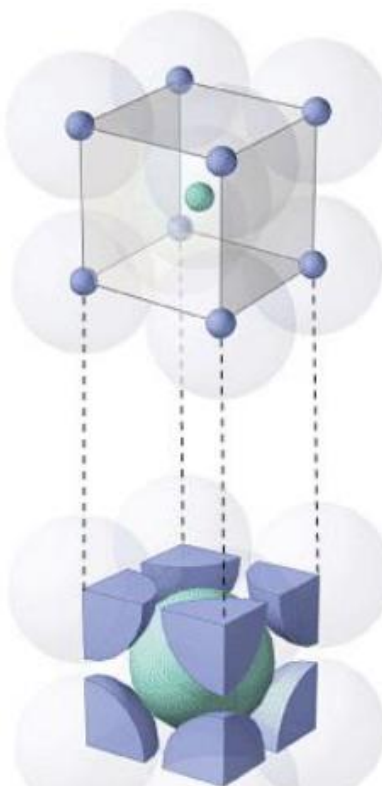


Cella cubica a corpo centrato

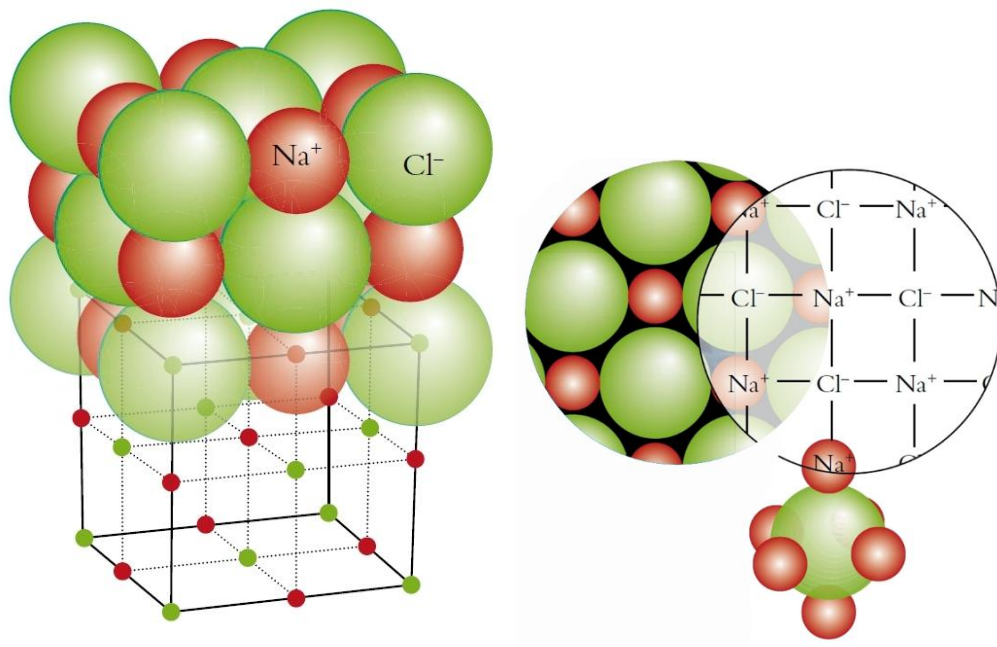
Atomi negli spigoli = $1/8$

Atomi nel centro = 1

$$8 \times 1/8 + 1 = \mathbf{2 \text{ atomi/cella}}$$



NaCl



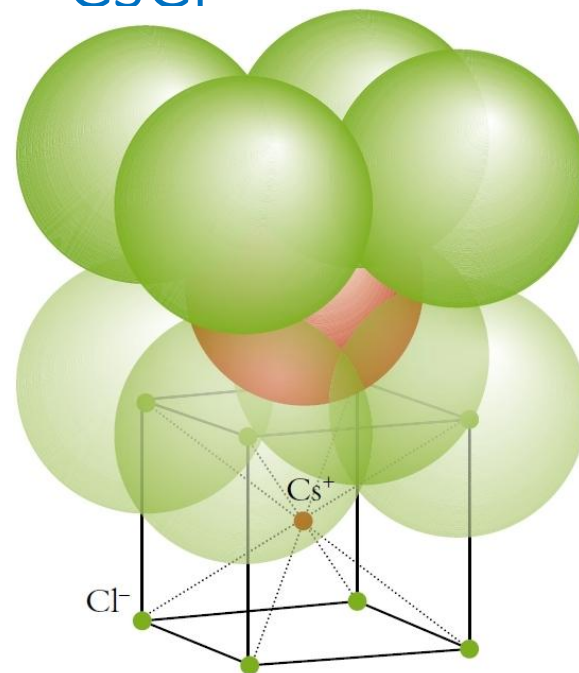
Da quanti ioni sodio è circondato ciascuno ione cloruro? 6

Quanti ioni Na^+ e Cl^- sono presenti nella cella di NaCl?

$$\#\text{Cl}^-: 6 \text{ facce} \times 0.5 + 8 \text{ vertici} \times 0.125 = 4$$

$$\#\text{Na}^+: 12 \text{ spigoli} \times 0.25 + 1 \text{ al centro} = 4$$

CsCl

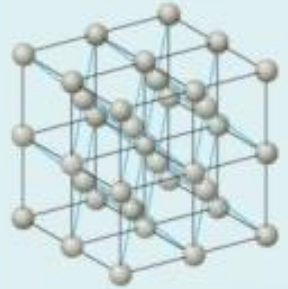
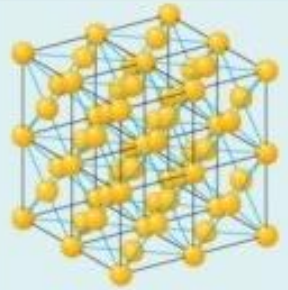


Da quanti ioni cloruro è circondato ciascuno ione cesio? 8

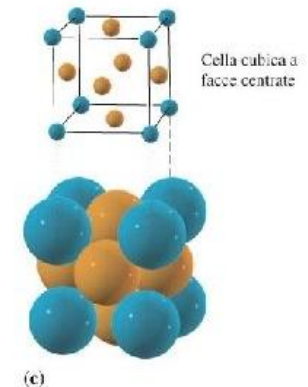
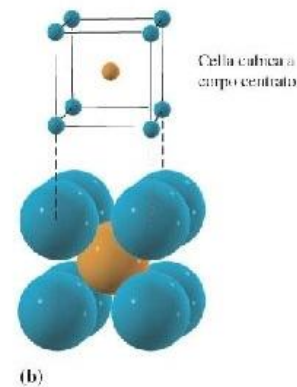
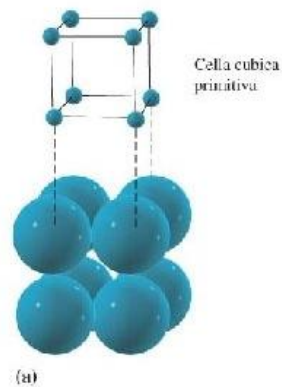
Quanti ioni Cs^+ e Cl^- sono presenti nella cella di CsCl?

$$\#\text{Cl}^-: 8 \text{ vertici} \times 0.125 = 1$$

$$\#\text{Cs}^+: 1 \text{ al centro} = 1$$

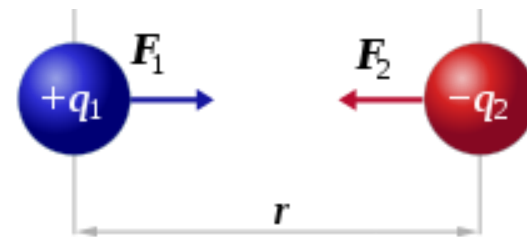
	Cella elementare	Reticolo cristallino	Immagine tridimensionale	Esempio
(a)	 Cella cubica semplice			Polonio metallico
(b)	 Cella cubica a corpo centrato			Uranio metallico
(c)	 Cella cubica a facce centrate			Oro metallico

Celle cubiche

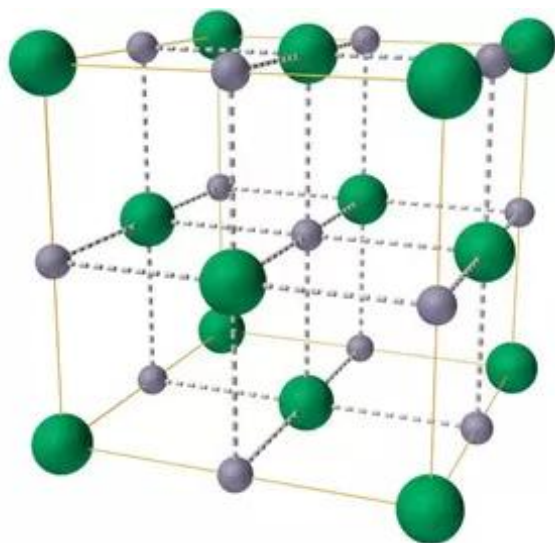


Energia reticolare nei solidi ionici

I solidi ionici sono tenuti assieme da **forze elettrostatiche** Coulombiane tra ioni positivi/negativi. In base alla legge di Coulomb, **l'energia del legame ionico** è proporzionale alla carica degli ioni positivo e negativo e inversamente proporzionale al quadrato della distanza tra questi.



$$|F_1| = |F_2| = k_e \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$



L'energia reticolare di un solido ionico è l'energia che tiene assieme gli ioni, considerando tutti i contributi, sia di ioni vicini che di quelli più lontani. I primi vicini sono di segno opposto e quindi si creano **forze attrattive**, mentre gli atomi a questi vicini sono di segno uguale allo ione iniziale, generando quindi forze repulsive. E così via.

Per **NaCl**, l'energia reticolare può essere descritta come l'energia associata alla reazione: $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$

L'energia reticolare aumenta

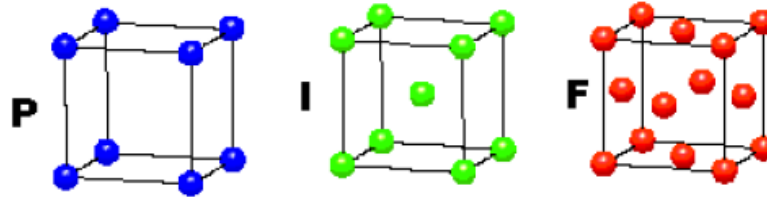
- all'aumentare della carica degli ioni coinvolti: $E_R(\text{MgCl}_2) > E_R(\text{NaCl})$
- al diminuire delle loro dimensioni: $E_R(\text{NaF}) > E_R(\text{NaCl})$

I reticoli di Bravais

CUBIC

$$a = b = c$$

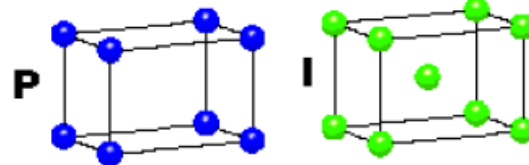
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

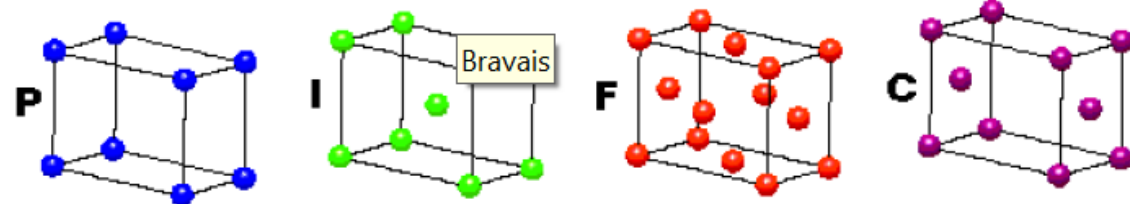
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

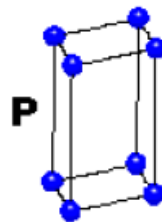


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

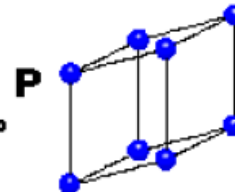
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

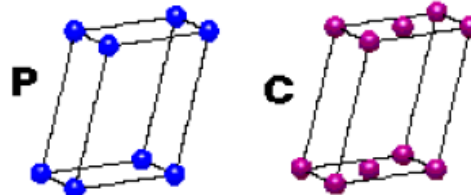


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

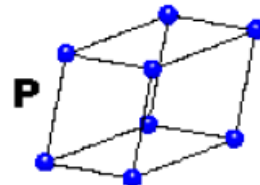
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

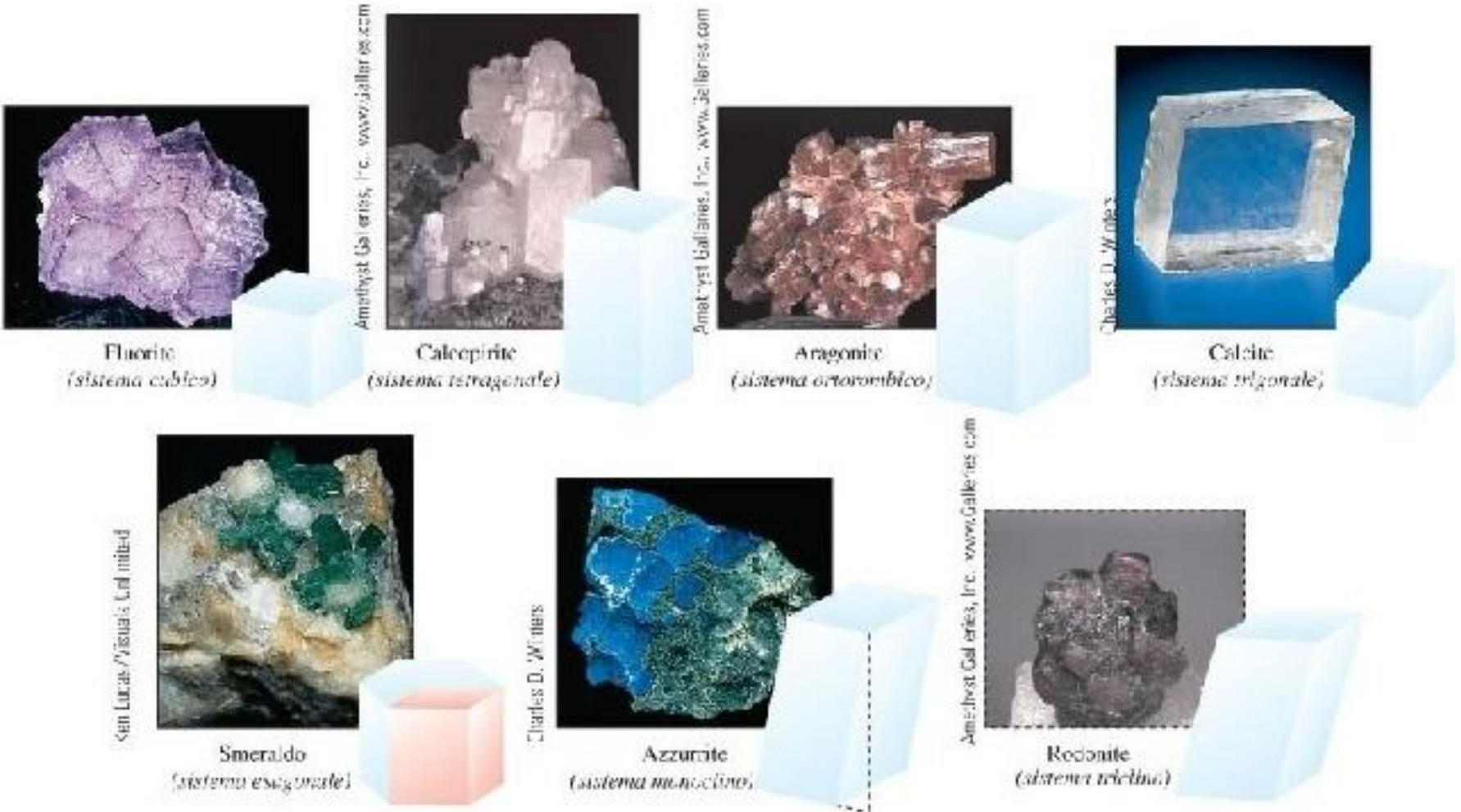
+

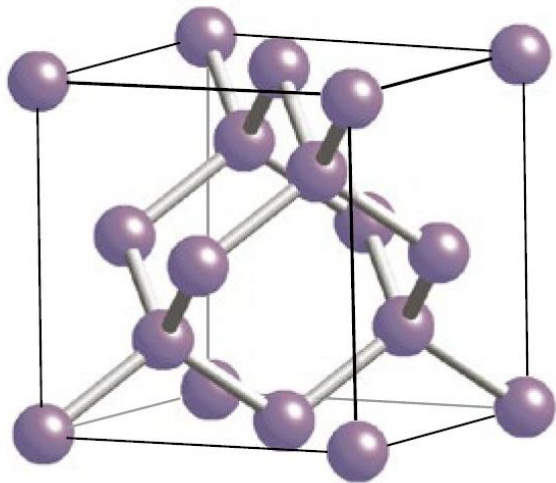
7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

I sette sistemi cristallini

Celle elementari



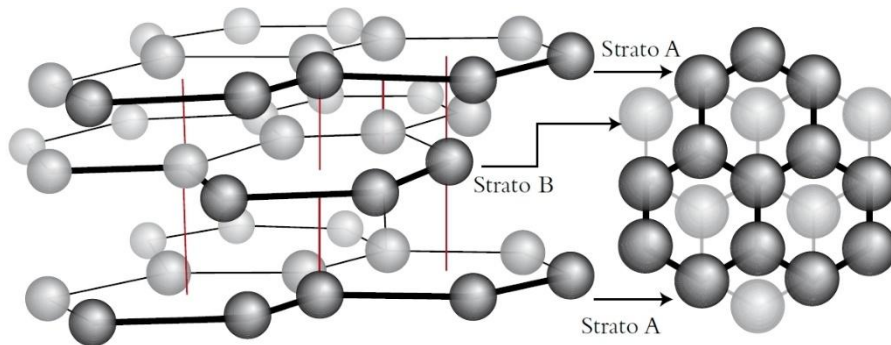


Solidi covalenti: diamante e grafite

Nella struttura del **diamante**, un solido covalente, ogni atomo di carbonio è circondato da 4 legami covalenti con altrettanti atomi, formando una geometria tetraedrica. Il legame covalente è molto forte rendendo il diamante il solido noto con più alta temperatura di fusione e tra i solidi più duri.

Questa però non è l'unica forma del carbonio che possiamo trovare: gli **allotropi** sono solidi della stessa sostanza (che hanno lo stesso tipo di atomi e le stesse connessioni tra gli atomi), ma che presentano proprietà diverse a causa della diversa struttura.

Nella **grafite** gli atomi di carbonio si dispongono in piani con struttura esagonale. I piani di grafite sono tenuti assieme da interazioni meno forti e possono scivolare uno sull'altro.



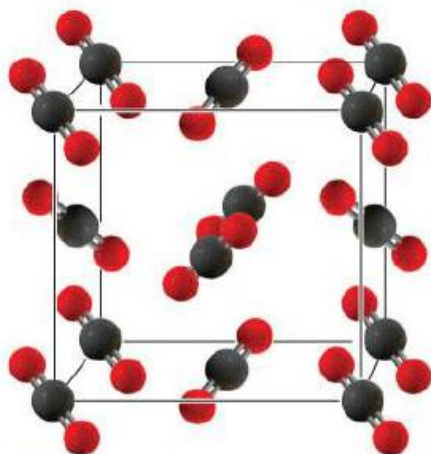
Altre forme allotropiche del carbonio sono ad esempio il fullerene (che però è un solido molecolare), i nanotubi di carbonio, e il grafene (Nobel per la fisica nel 2010).

Solidi molecolari

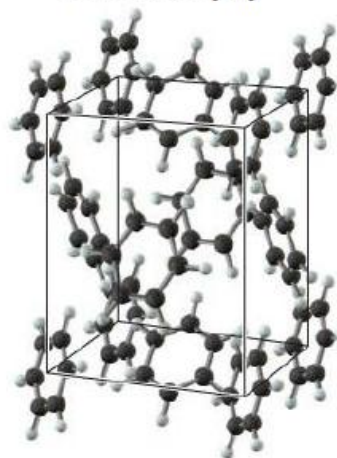
Nei nodi del reticolo cristallino dei solidi molecolari sono presenti molecole legate con deboli legami intermolecolari

L'impacchettamento in un cristallo molecolare dipende dalla forma delle molecole e dalla forza delle interazioni

biossido di carbonio, CO_2



benzene, C_6H_6



- Temperatura di fusione bassa
- Scarsa durezza
- Alta tensione di vapore

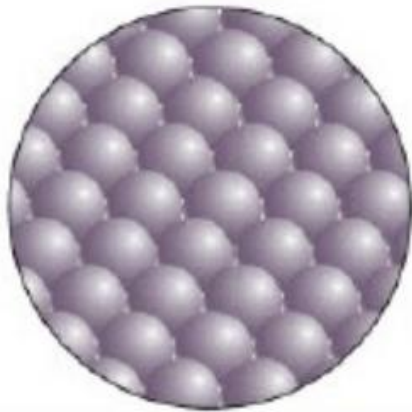
Tali proprietà sono conseguenza delle deboli forze esistenti fra le molecole; i legami sono infatti legami intermolecolari e quindi molto più deboli di quelli interatomici

Solo il ghiaccio, in virtù dei legami a ponte di idrogeno, presenta una discreta durezza.

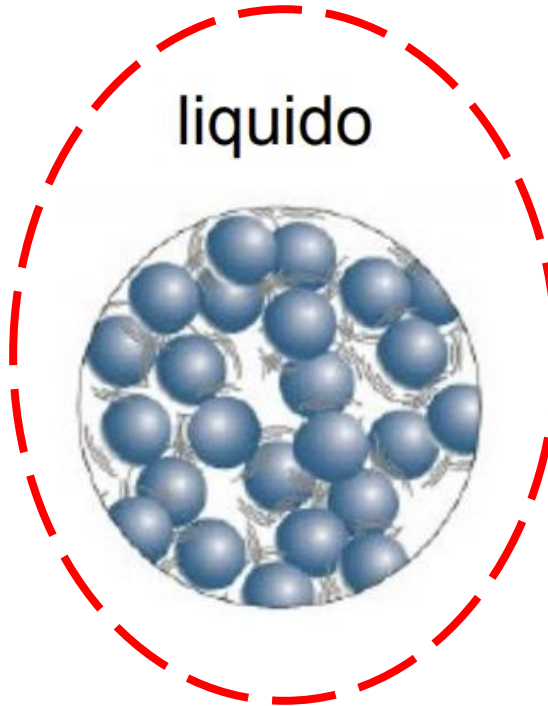
I solidi, i liquidi e gli aeriformi: le proprietà osservabili

Gli **stati fisici** o **di aggregazione** della materia sono tre:

solido



liquido

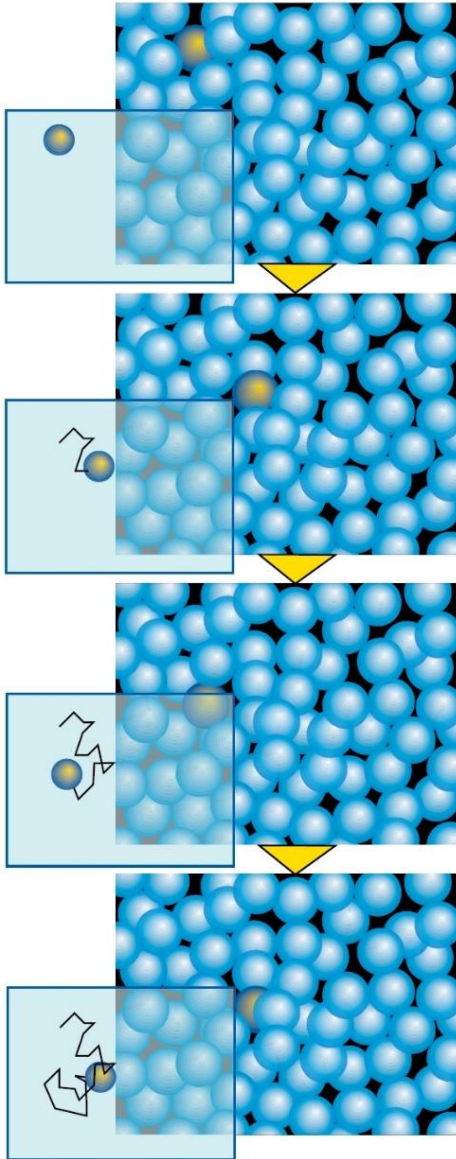


aeriforme



Lo stato liquido è uno stato di aggregazione con caratteristiche intermedie tra quelle dello stato gassoso (altamente disordinato) e quelle dello stato solido (altamente ordinato).

Lo stato liquido



A differenza di un gas, in un liquido si instaurano **forze intermolecolari** che hanno un'energia superiore all'energia cinetica che possiedono le molecole.

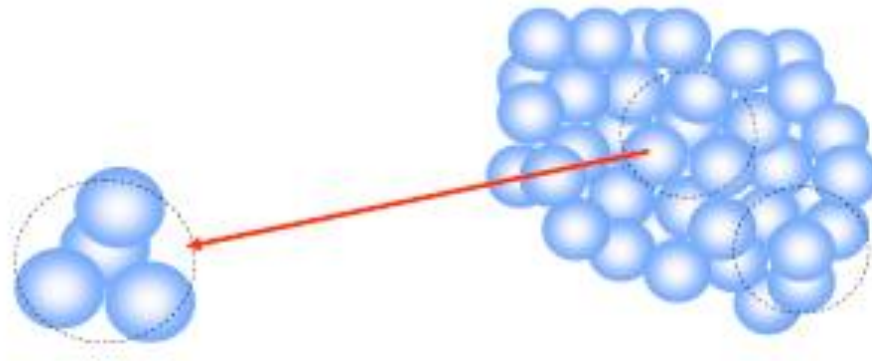
Il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido avviene abbassando la temperatura, cioè quando l'energia cinetica delle molecole viene del tutto compensata dalle forze intermolecolari.

In un liquido, le molecole sono tra loro in contatto, ma sono anche in continuo movimento, a differenza che in un solido, rendendo il liquido fluido.

I liquidi sono:

- Poco comprimibili e per questo hanno volume proprio;
- Ordinati a corto raggio e possono diffondere l'uno nell'altro;
- Isotropi (= le loro proprietà sono uguali in tutte le direzioni).

Ordine a corto raggio

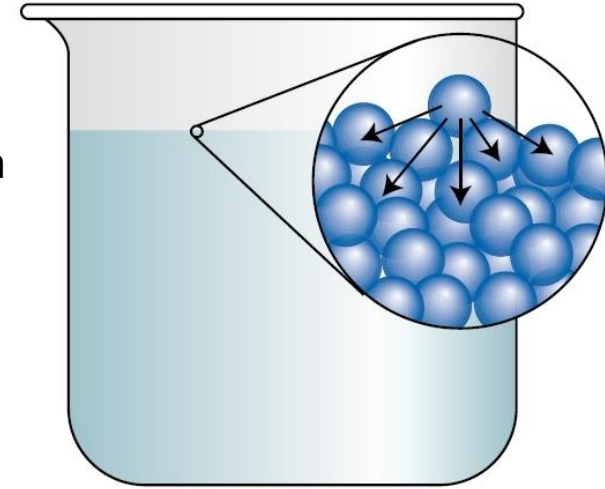


PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

- **Tensione superficiale**
- **Capillarità**
- **Viscosità**
- **Tensione di vapore**

Proprietà dei liquidi

Tensione superficiale: Le molecole all'interno sono tenute insieme da molte interazioni, mentre le molecole sulla superficie interagiscono solo da un lato con altre molecole della stessa sostanza. La forza attrattiva di cui risentono le molecole superficiali verso il centro del recipiente non è controbilanciata e determina la **tensione superficiale**.
La tensione superficiale fa sì che le gocce di acqua abbiano una forma tonda (e una certa dimensione).



Alcuni insetti sfruttano la tensione superficiale per camminare sull'acqua

TENSIONE SUPERFICIALE

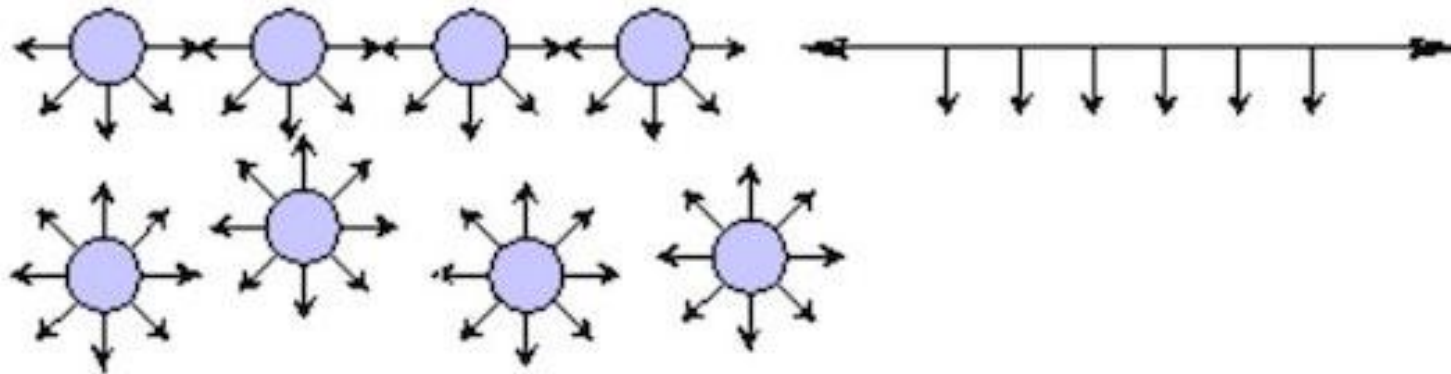
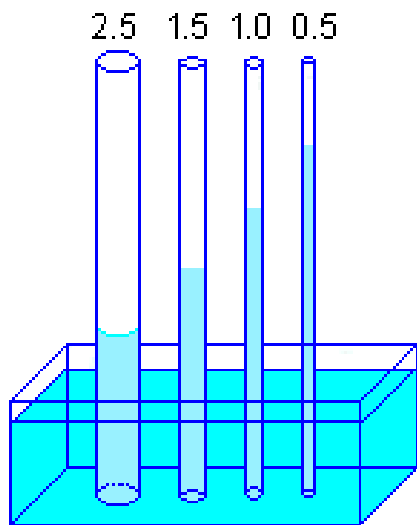


Figura 2 - Schema delle forze di attrazione fra le molecole di un liquido. Le molecole interne sono in equilibrio fra loro. Le forze che agiscono sulle molecole di superficie non sono invece equilibrate verso l'alto e da ciò risulta una compressione verso l'interno. Inoltre, la coesione fra le molecole determina una tensione tangenziale alla superficie. La superficie di un liquido si comporta quindi come una membrana elastica.

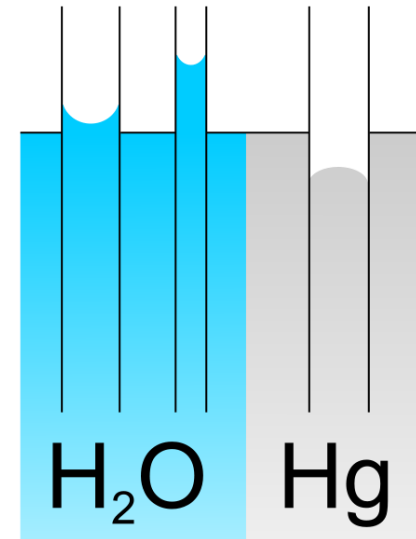


Capillarità: è la capacità di un liquido di risalire attraverso un sottile tubo (capillare) grazie alle forze intermolecolari che tengono insieme le molecole del liquido. *Le forze che si manifestano sono la coesione, l'adesione e la tensione superficiale.*

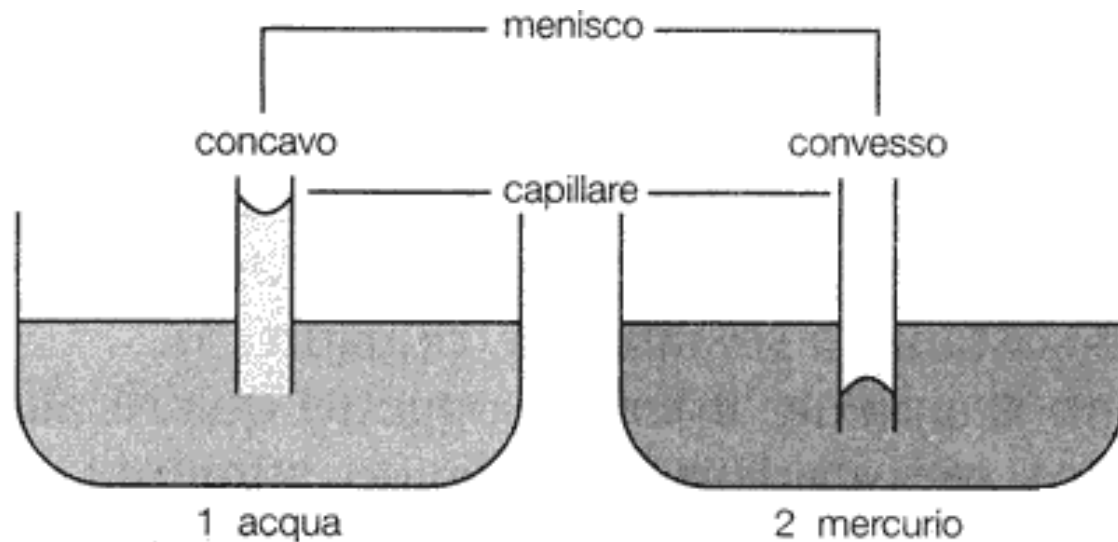
La capillarità è la ragione per cui alberi molto alti sono in grado di sopravvivere prendendo nutrienti dal suolo, senza bisogno di una pompa che faccia salire il liquido fino alla cima.

Il nome deriva dal fatto che il fenomeno è particolarmente evidente nei tubi sottili di sezione paragonabile a quella di un capello.

Formazione del menisco del liquido: Le stesse forze intervengono nella formazione del menisco. Se le molecole del liquido interagiscono con la superficie del contenitore con interazioni più forti di quelle tra loro, il menisco si incurva, per rendere massimo il contatto con il contenitore.



Il fenomeno della **capillarità**, connesso alla tensione superficiale, consiste nel fatto che se si immerge in un liquido l'estremità di un capillare (tubo di vetro di diametro molto piccolo), il liquido stesso tenderà a disporsi nel capillare a un livello più alto (1) o più basso (2) rispetto al livello del liquido esterno; inoltre, la superficie libera del liquido all'interno del capillare non è piana, ma tende ad assumere una forma curva (*menisco*), rispettivamente concava nel caso (1) o convessa nel caso (2).

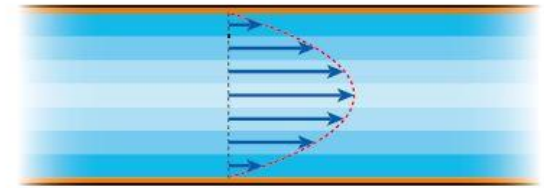


Il numero di molecole dell'acqua a contatto con il vetro è molto più grande, quindi prevalgono le **forze di adesione** tra liquido e vetro sulle **forze di coesione**.

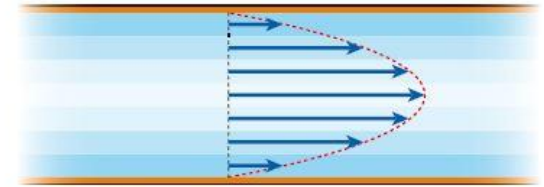
Nel secondo caso, tipico del *mercurio*, il liquido "non bagna" il vetro, cioè le forze di coesione prevalgono su quelle di adesione.

Viscosità: E' la resistenza che il liquido pone allo scorrimento e dipende da quanto sono transienti (facili da rompere e riformare) le interazioni intermolecolari che tengono assieme le molecole del liquido. Si misura in N s/m^2 . La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura.

(Attenzione! Da non confondere con densità!)



fluido con viscosità maggiore



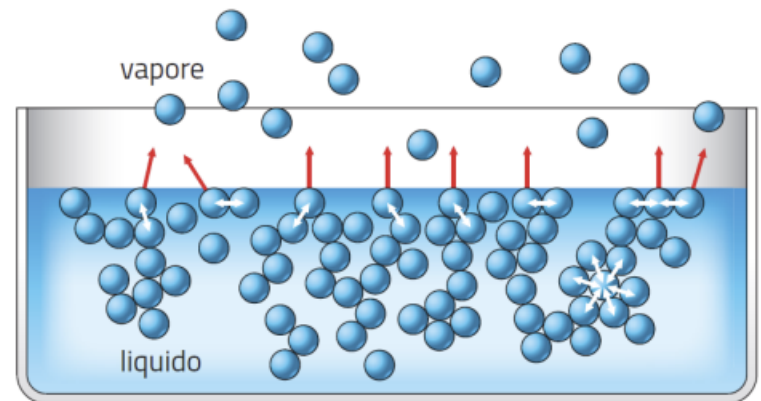
fluido con viscosità minore

Un modello per i liquidi: particelle legate da deboli forze attrattive

I liquidi hanno *volume proprio*, ma non forma propria e assumono la *forma del recipiente* che li contiene.

Il modello particellare spiega come mai un liquido in un recipiente aperto evapora completamente.

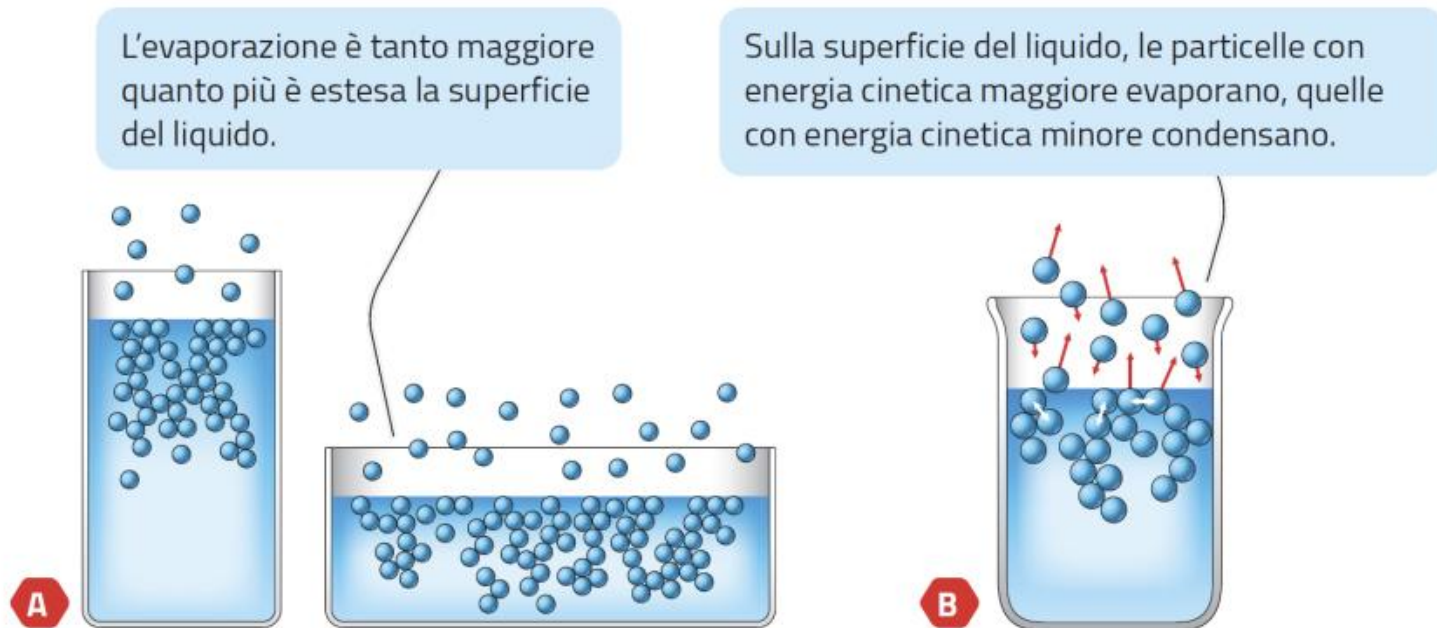
Le particelle sono legate da **forze di coesione**, ma in superficie non sono vincolate verso la superficie stessa e con sufficiente energia cinetica possono passare allo stato di vapore.



Alcuni liquidi sono volatili, cioè evaporano più facilmente perché le particelle sono legate da forze meno intense.

La velocità di **evaporazione** dipende anche da:

- temperatura
- ventilazione
- estensione della superficie



Durante l'evaporazione alcune particelle possono perdere energia a causa degli urti con altre particelle e tornare alla fase liquida. **Evaporazione** e **condensazione** sono quindi processi inversi.

TENSIONE DI VAPORE

Si chiama **tensione di vapore** la pressione che, a una data temperatura, il vapore esercita sulla superficie del liquido sottostante.

I valori della tensione di vapore sono diversi da liquido a liquido. La tensione di vapore è una misura della tendenza di un liquido a evaporare.

La tensione di vapore dipende dalla temperatura: i suoi valori aumentano all'aumentare della temperatura.

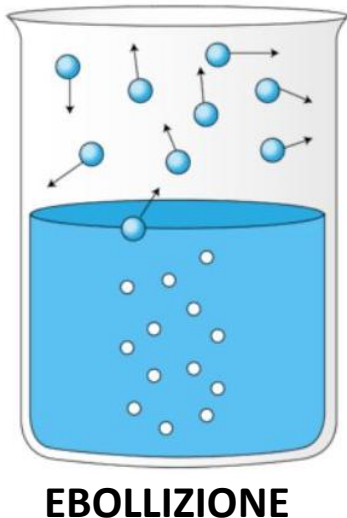
Evaporazione, condensazione ed ebollizione

L'**evaporazione** è un processo endotermico (= con assorbimento di calore) di superficie, in cui le molecole alla superficie del liquido passano allo stato di gas dopo aver rotto le interazioni intermolecolari che le tengono assieme alle molecole vicine.

L'evaporazione avviene a qualsiasi temperatura, perchè a qualsiasi temperatura è presente una frazione di molecole che ha sufficiente energia cinetica per rompere i legami intermolecolari.



La **condensazione** è il passaggio di stato opposto, in cui le molecole del gas passano allo stato liquido formando interazioni con altre molecole. E' sempre esotermica.



Quando la temperatura raggiunge la **temperatura di ebollizione**, la gran parte delle molecole possiede energia sufficiente per sfuggire allo stato liquido e passare allo stato di vapore. A questo punto si ha il fenomeno di **ebollizione** del liquido.

L'ebollizione coinvolge tutto il liquido (si formano bolle di vapore in tutto il liquido). Alla temperatura di **ebollizione la tensione di vapore del liquido è pari alla pressione esterna sul liquido**.

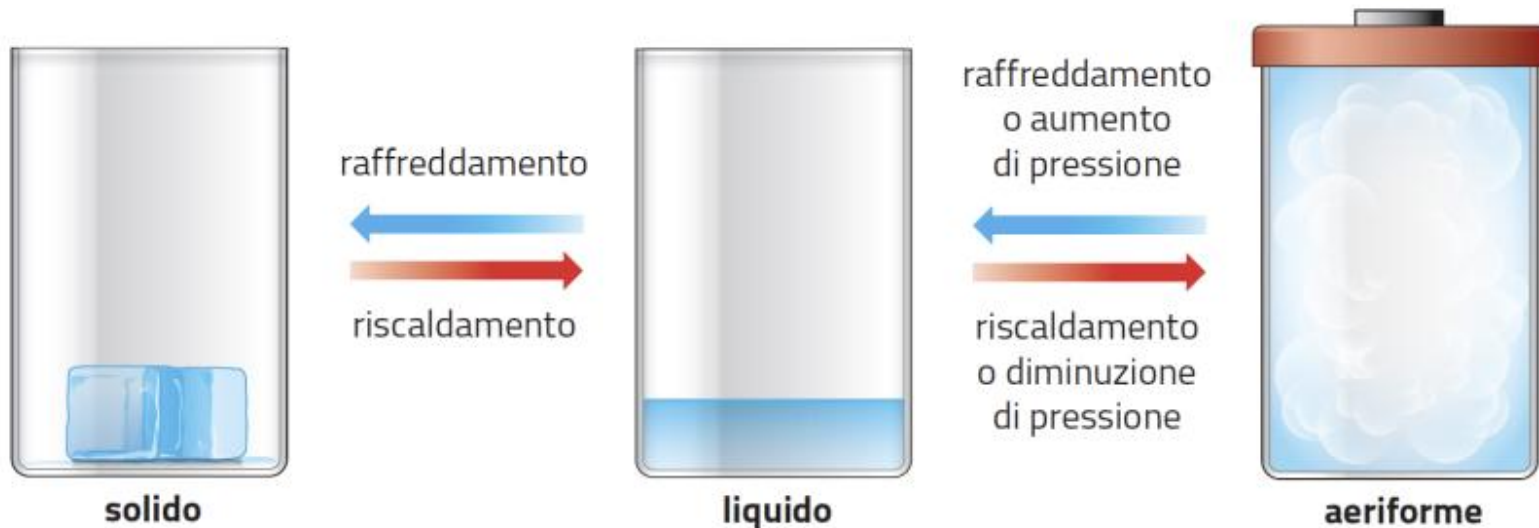
Più il liquido è volatile, minore è la temperatura di ebollizione.

I passaggi di stato

I fenomeni in cui la materia cambia il suo stato fisico si chiamano passaggi di stato o di fase.

Ve ne sono di tre tipi:

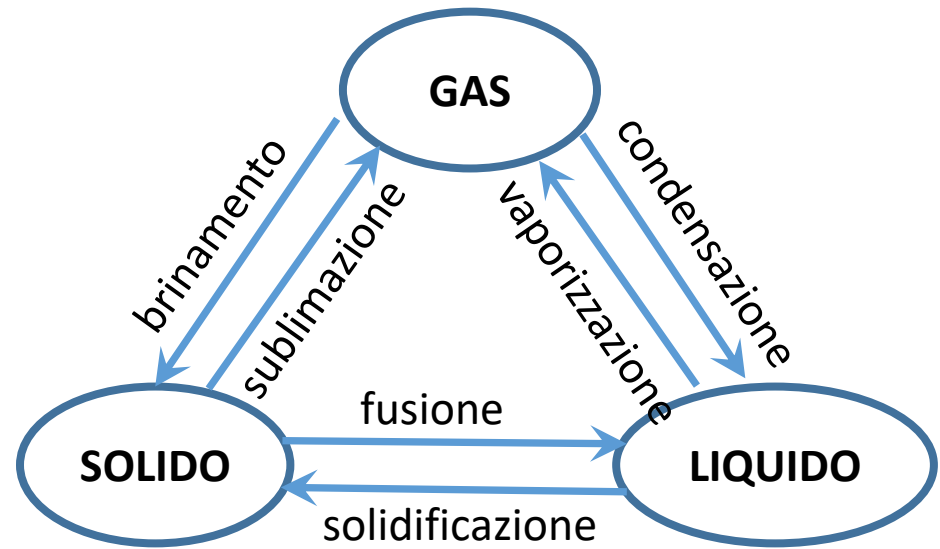
- da solido a liquido e viceversa
- da liquido ad aeriforme e viceversa
- da solido a vapore e viceversa.



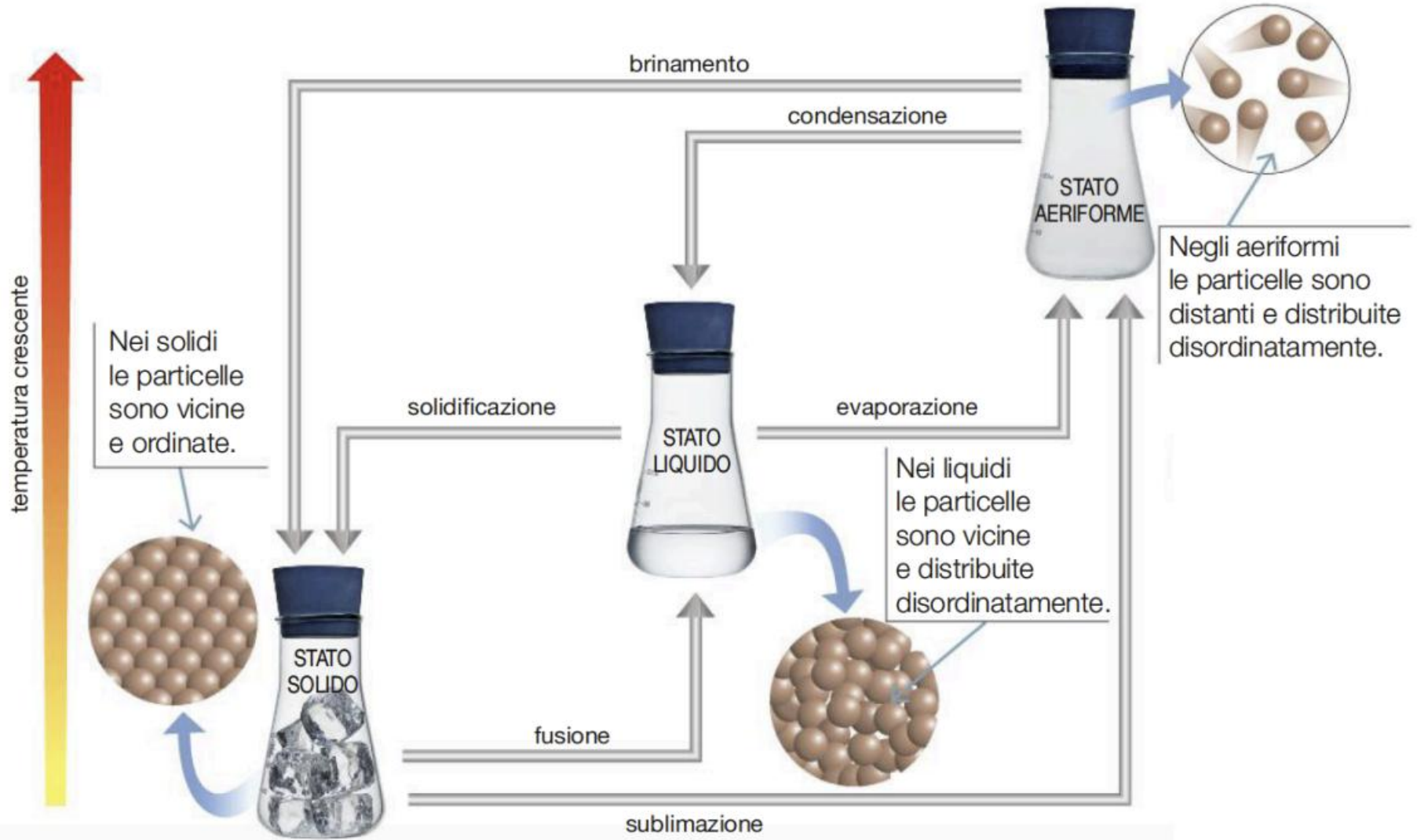
Ogni passaggio di stato avviene con assorbimento o liberazione di energia.

Transizioni di stato

Quando la temperatura di un solido viene alzata, l'energia cinetica delle sue molecole aumenta. Ad una certa temperatura (**temperatura di fusione**), l'energia cinetica supera l'energia delle interazioni che tengono assieme il solido e questo diventa liquido. Il passaggio di stato da solido a liquido viene chiamato **fusione**. Il passaggio opposto, che avviene raffreddando il liquido, viene chiamato **solidificazione**.

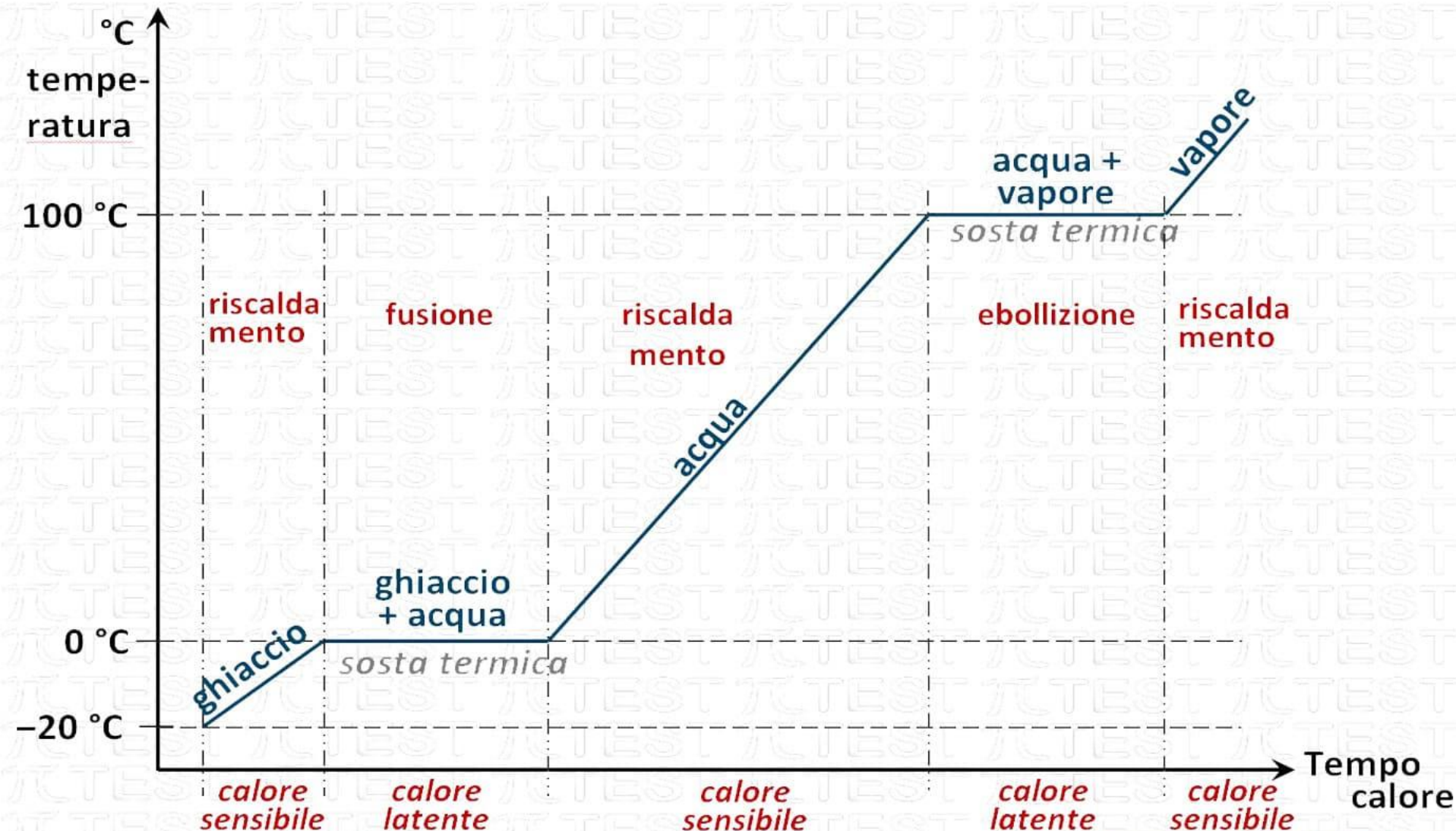


In particolari condizioni, un solido può passare direttamente allo stato gassoso. In questo caso il passaggio di stato (solido → gas) viene detto **sublimazione**. Il passaggio di stato opposto (gas → solido) viene chiamato **brinamento**.



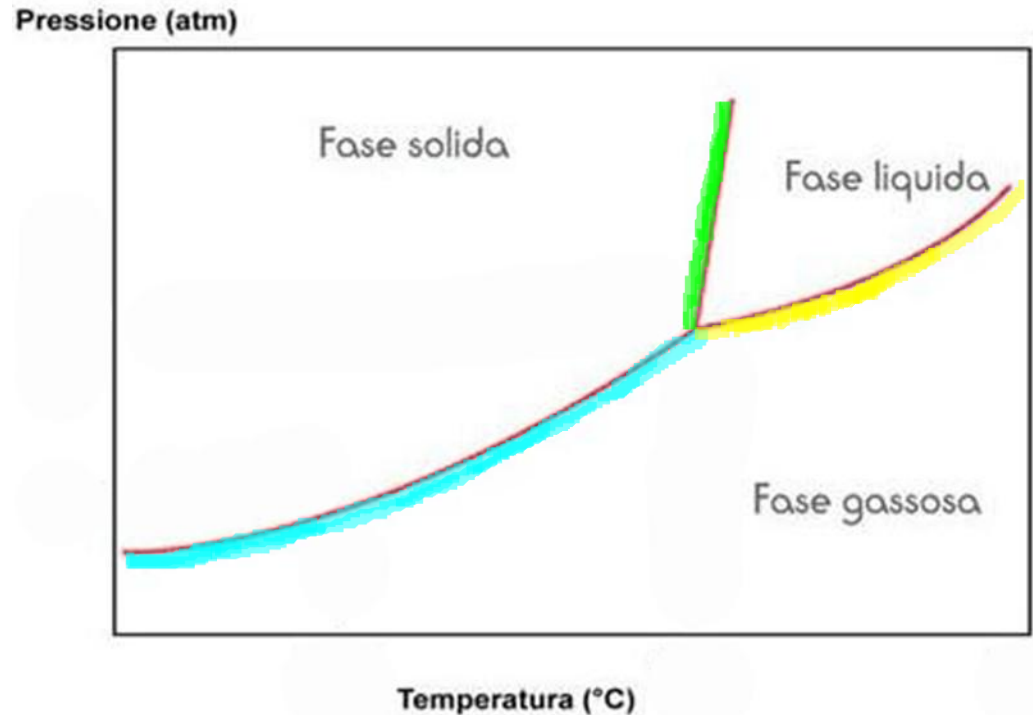
Gli stati di aggregazione dell'acqua

Gli stati di aggregazione sono determinati dal tipo di forze esistenti tra le particelle e, sottraendo o fornendo energia sotto forma di calore, si possono modificare queste forze facendo avvenire un cambiamento o passaggio di stato



Diagrammi di fase

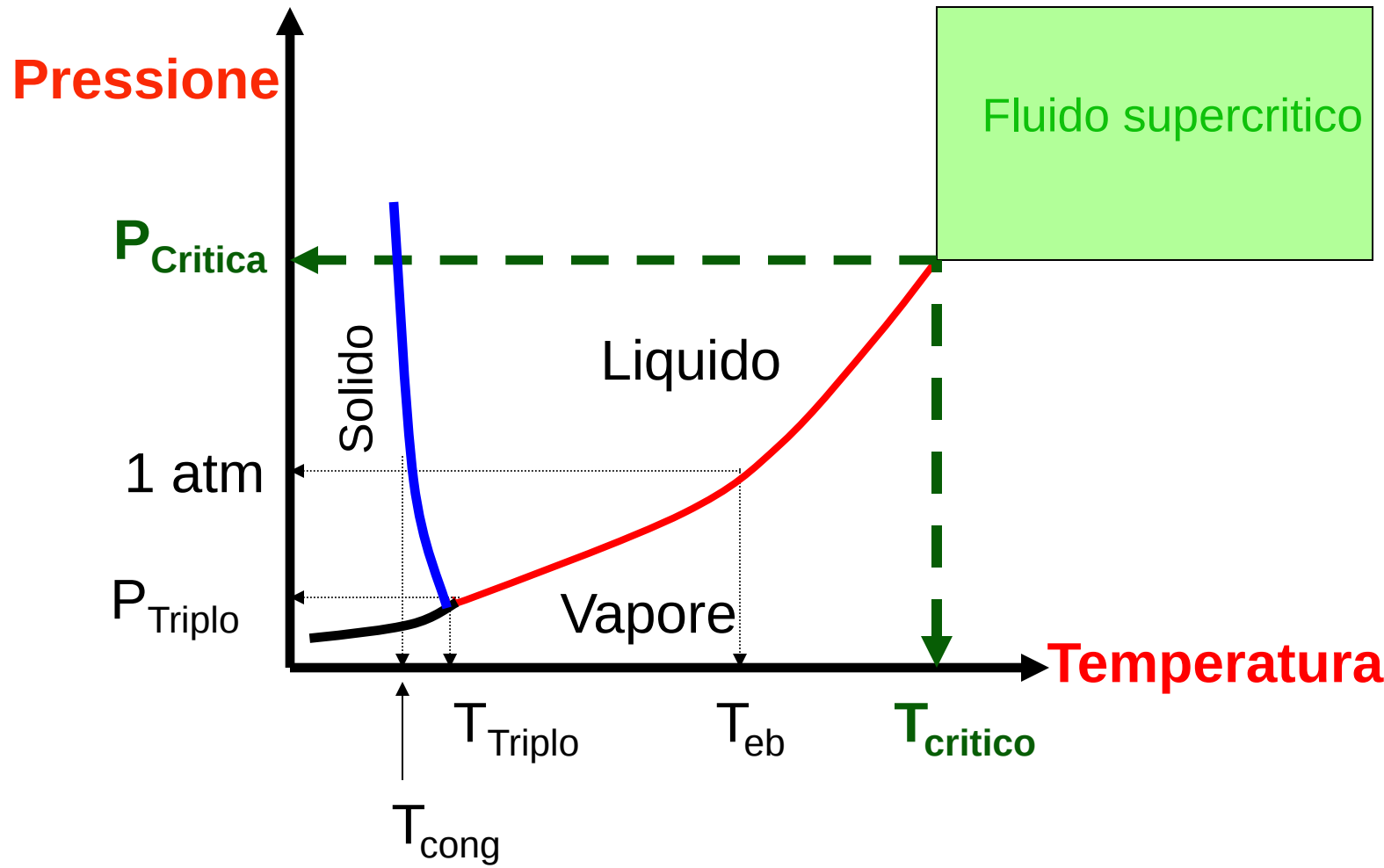
I diagrammi di fase riportano gli **stati di equilibrio** di una sostanza (elemento o composto) a diversi valori di temperatura (in ascissa) e pressione (in ordinata). Ciascun punto del diagramma rappresenta una condizione diversa di pressione e temperatura e indica lo stato della sostanza, solido, liquido o gassoso, **all'equilibrio**.



- La curva che divide le fase liquida e gassosa è quella della **pressione di vapore**, che rappresenta stati in cui il gas e il liquido coesistono all'equilibrio.
- La **curva di fusione** divide la fase solida dalla fase liquida e rappresenta condizioni di pressione e temperatura in cui il liquido e il solido coesistono all'equilibrio.
- La **curva di sublimazione** divide fase solido e fase gassosa e rappresenta condizioni di pressione e temperatura in cui gas e solido coesistono all'equilibrio.

(Nel caso più semplice) il diagramma di fase divide il piano p - T in tre zone, delimitate dai tre rami di curva discussi: ciascun ramo rappresenta il luogo dei punti di equilibrio fra due fasi mentre in ciascuna regione del piano p - T , la temperatura e la pressione sono tali per cui solo una fase (solida, liquida o gassosa) può esistere in condizioni di equilibrio. La temperatura a cui si ha **equilibrio solido-liquido** alla pressione di **1 atm** viene detta **temperatura normale di congelamento**; analogamente, la temperatura a cui si ha **equilibrio liquido-vapore** alla pressione di 1 atm viene detta **temperatura normale di ebollizione**. In generale, l'ebollizione è una transizione dalla fase liquida a quella vapore quando la pressione di vapore del liquido è uguale o maggiore della pressione esterna. **Mentre nell'evaporazione solo le molecole della superficie del liquido passano in fase vapore, nell'ebollizione, tutte le molecole del liquido (anche quelle che si trovano al di sotto della superficie) passano in fase vapore**: ciò si manifesta con la formazione di bolle di vapore nella massa del liquido. La formazione delle bolle è dovuta proprio al fatto che la pressione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna: infatti, affinché una bolla possa formarsi e crescere, bisogna che la pressione del vapore al suo interno sia uguale alla pressione esterna, che è uguale a quella atmosferica (più il piccolo contributo dovuto al peso del liquido soprastante).

Diagrammi di fase: H₂O



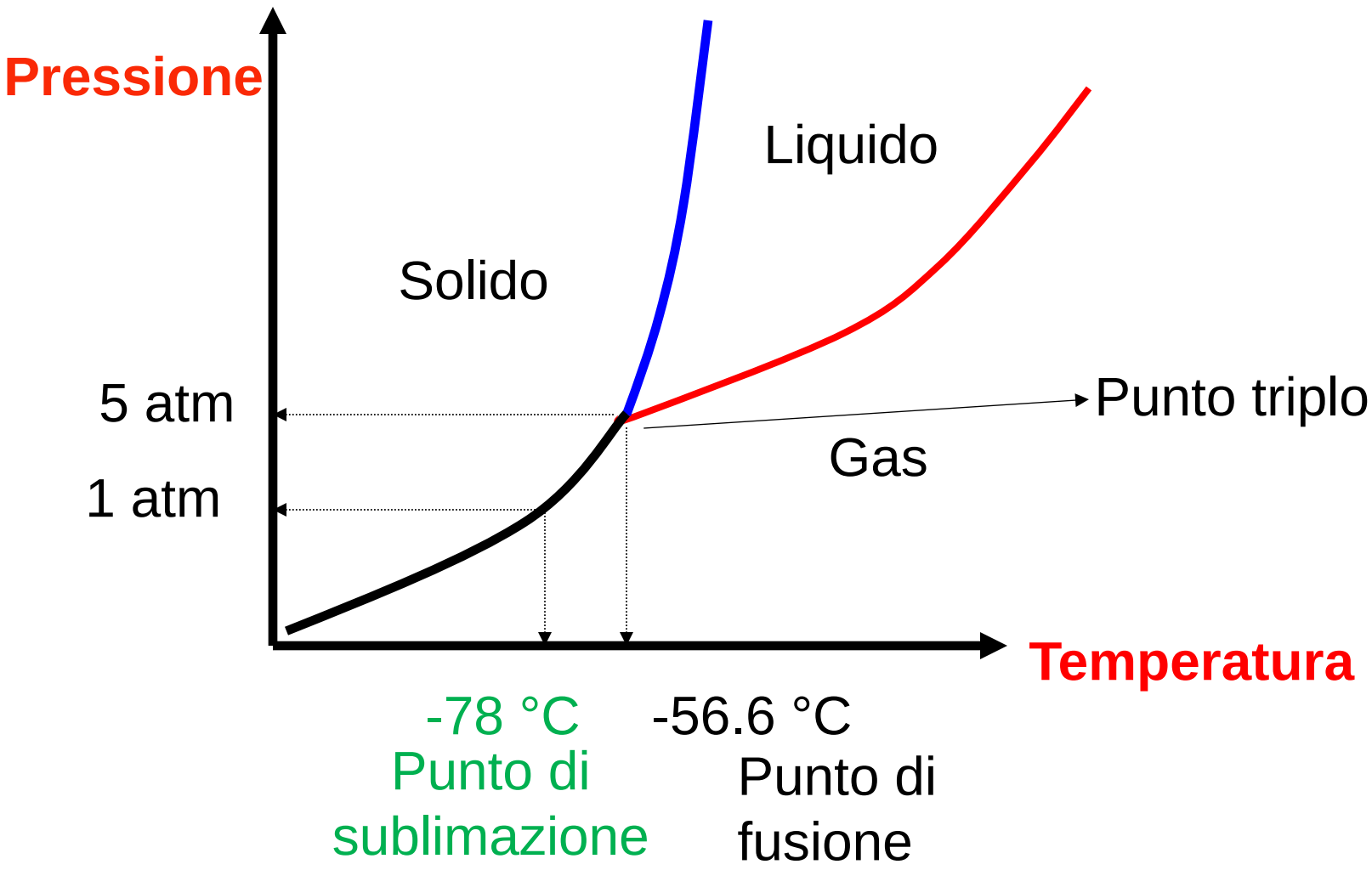
$P_T = 4.58 \text{ mmHg}$

$T_T = 0.098 \text{ }^\circ\text{C}$ ➡ Ghiaccio sublima

$T_{\text{eb}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{cong}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

Diagrammi di fase: CO_2



LE SOLUZIONI

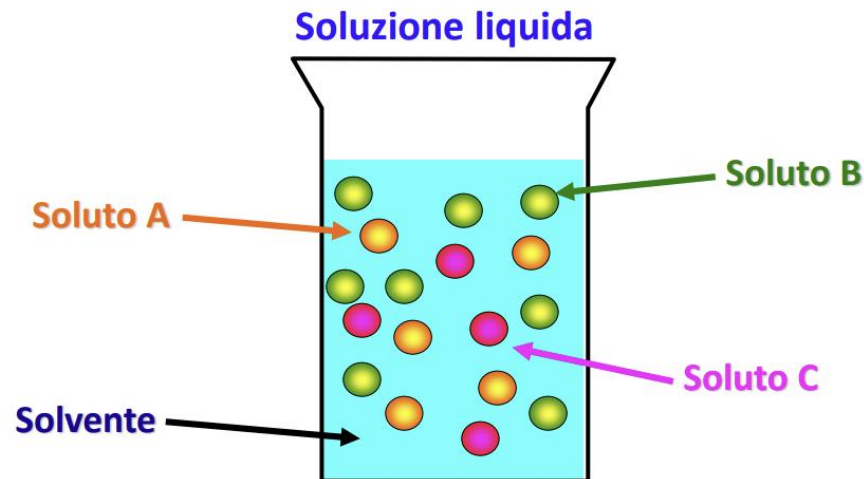
Una **soluzione** è una miscela **omogenea** (la sua composizione e le sue proprietà sono uniformi in ogni parte del campione) di due o più sostanze formate da ioni o molecole.

Differenza con i **colloidi** che differiscono in quanto le particelle sono più grandi delle molecole normali ma non ancora visibili al microscopio (10-2000 Å).

Le soluzioni possono esistere in ognuno dei tre stati della materia: **gas, liquido o solido**.

Il **solvente** è il componente presente in quantità maggiore o che determina lo stato della materia in cui la soluzione esiste.

Il **soluto** è un componente presente in quantità minore.



Soluzione

Unica fase:

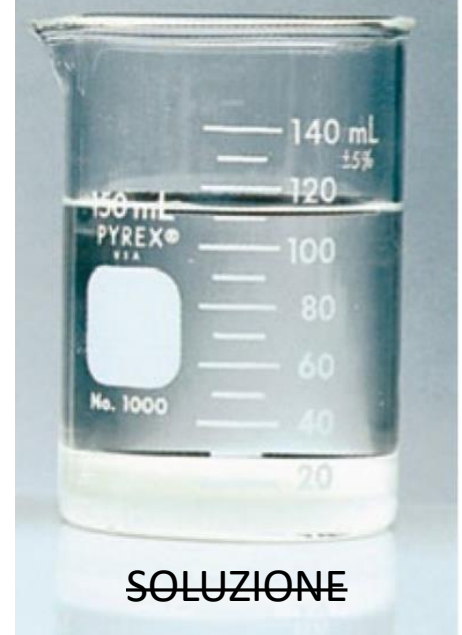


Una soluzione è una **miscela omogenea** di almeno due componenti (sostanze diverse) che si mescolano formando un'unica fase.

La componente in quantità maggiore viene detta **solvente**. Le componenti in quantità minore (anche una sola) vengono dette **soluti**.

Le componenti di una soluzione possono essere separate per mezzo di processi fisici (evaporazione, distillazione, cristallizzazione).

Separazione di fasi:



Le soluzioni possono essere:

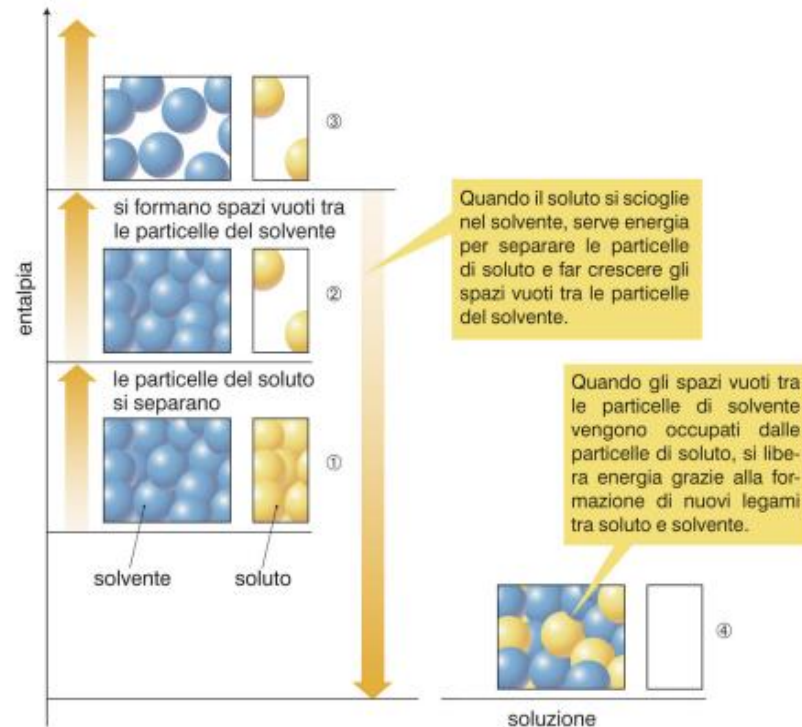
- gassose: miscele di due o più gas sono SEMPRE omogenee, sono sempre soluzioni
- liquide: formate da solvente liquido e soluto che può essere (1) solido (*ad esempio: acqua di mare*), (2) liquido (*vino*) oppure (3) gassoso (*acqua gassata*)
- solide: generalmente chiamate leghe (*ad esempio: ottone, bronzo, acciaio*)

Perché le sostanze si sciolgono?



Perché le sostanze si sciolgono?

La formazione di una soluzione presenta sempre una variazione del contenuto energetico dovuto alla rottura (energia acquisita) e alla formazione (energia liberata) di legami: il sistema tende alla minor energia potenziale possibile.



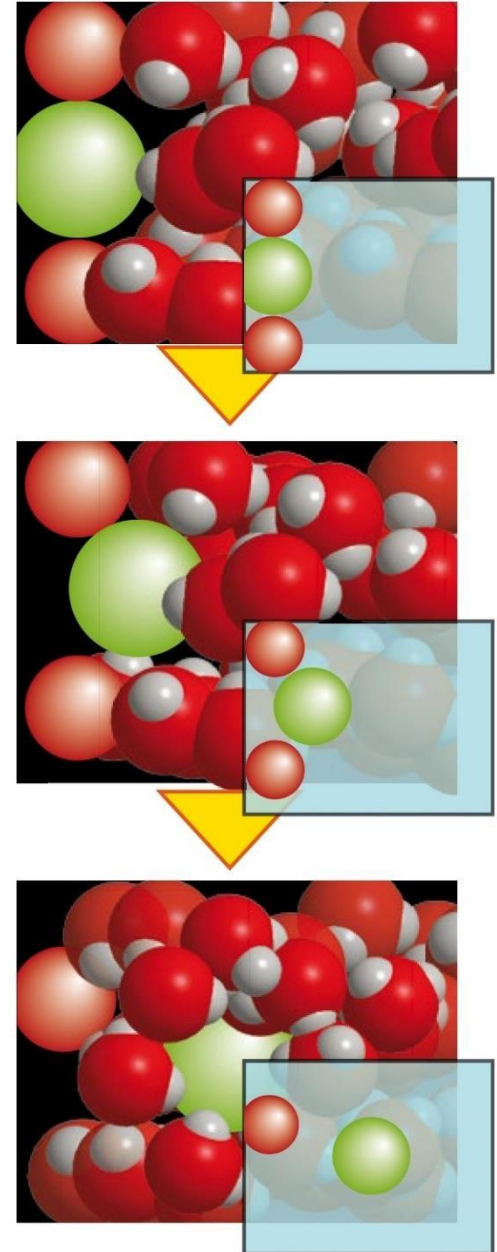
Dissoluzione

Il processo in cui una sostanza si mescola con un'altra formando una soluzione è detto **dissoluzione**.

Cosa succede dal punto di vista microscopico? Una parte delle interazioni solvente-solvente lasciano il posto a interazioni soluto-solvente.

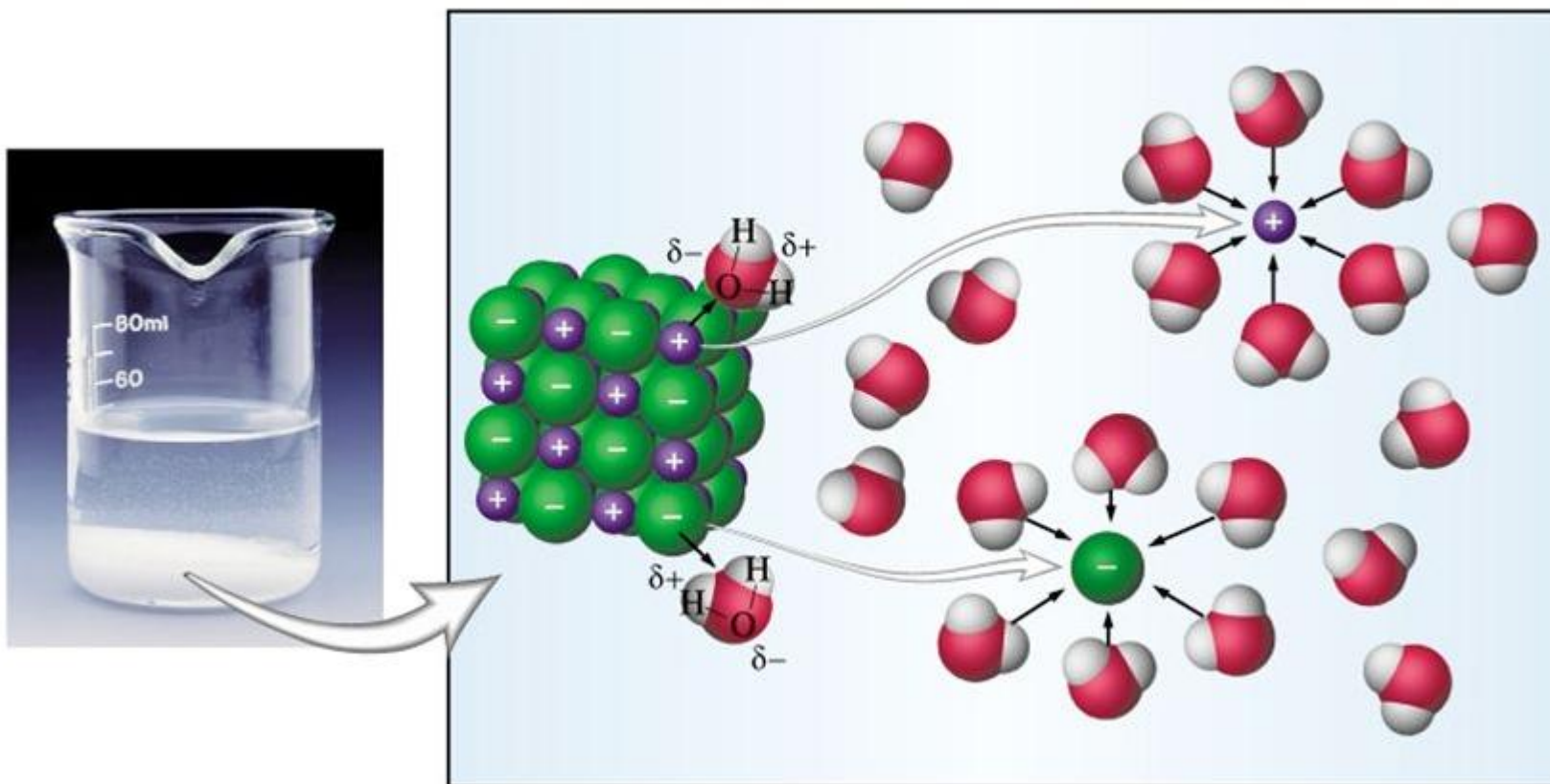
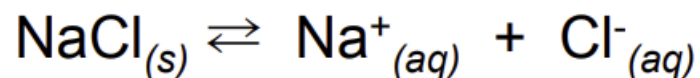
Ad esempio: nel caso di un sale disciolto in acqua, una parte delle interazioni tra molecole di acqua (legami a idrogeno) e tra ioni del sale (legame ionico) vengono sostituite con interazioni tra le molecole di acqua e gli ioni del sale (interazioni ione-dipolo).

Si definisce «**soluzione ideale**» una soluzione in cui la forza delle interazioni solvente-soluto è pari alla forza delle interazioni solvente-solvente e soluto-soluto.



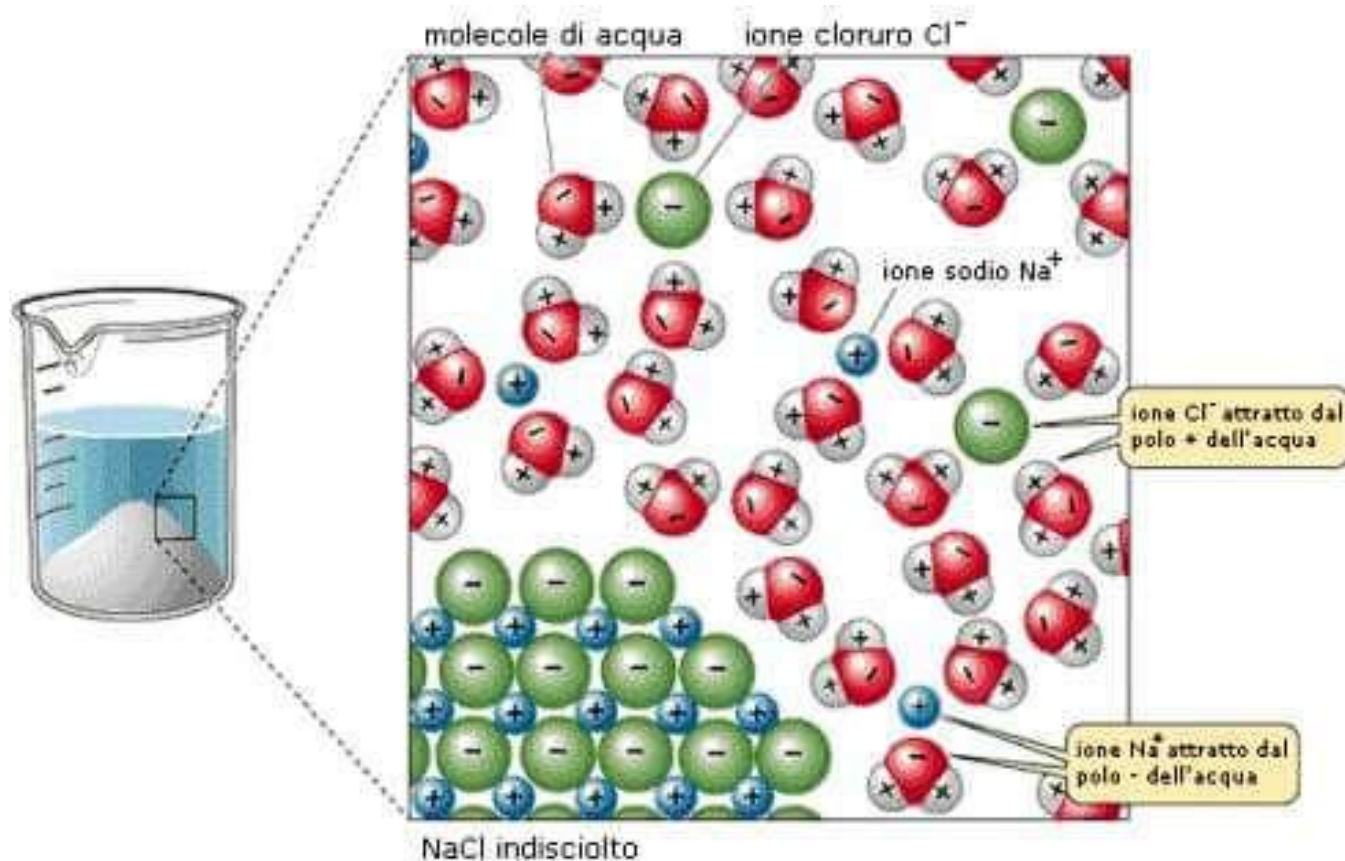
Soluzioni acquose ed elettroliti

I **composti ionici** in acqua si dissociano, ovvero liberano ioni: le molecole d'acqua separano gli ioni di carica opposta già presenti nel composto



Queste soluzioni conducono elettricità.

Nella dissociazione e nella ionizzazione gli ioni vengono circondati dalle molecole d'acqua orientate in modo che il polo positivo sia rivolto verso lo ione negativo, e il polo negativo verso lo ione positivo. Si formano ioni idratati.



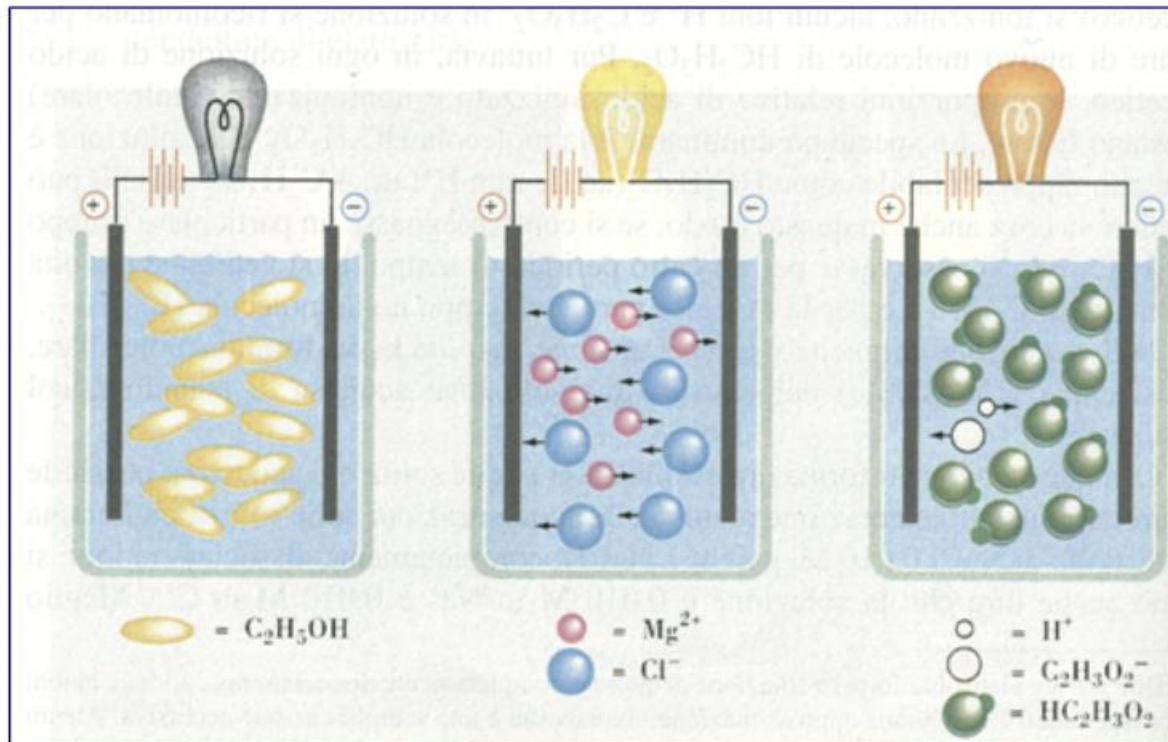
Tutti i composti che in soluzione producono ioni per dissociazione o per ionizzazione prendono il nome di **elettroliti**.

Un elettrolita è una sostanza che rende elettricamente conduttrice la soluzione acquosa in cui è disciolto.

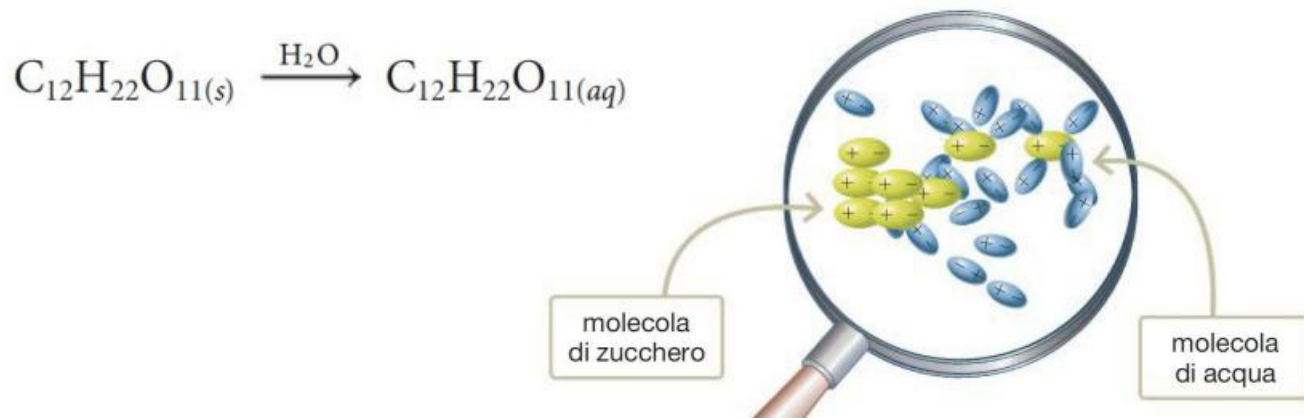
Soluzioni con alta conducibilità elettrica contengono soluti detti **elettroliti forti**.

Soluzioni con modesta conducibilità elettrica contengono soluti detti **elettroliti deboli**.

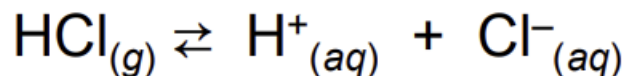
Soluzioni che non presentano conducibilità elettrica contengono soluti detti **non elettroliti**.



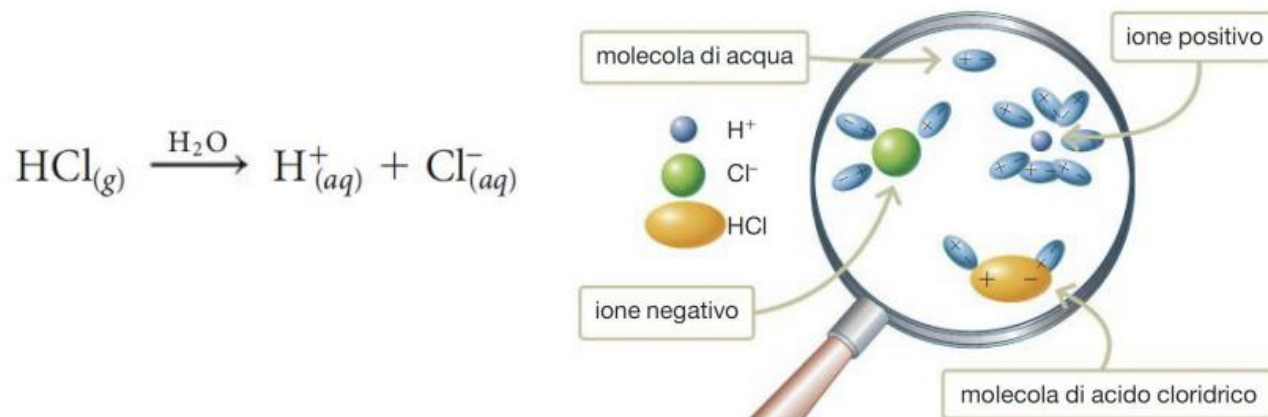
I **composti molecolari** formano soluzioni per dispersione nell'acqua delle molecole elettricamente neutre; l'acqua rompe i deboli legami intermolecolari. Queste soluzioni non conducono elettricità.



I **composti polari** (come gli acidi) in acqua si ionizzano: le molecole dipolari dell'acqua spezzano i legami covalenti polari della molecola con conseguente formazione di ioni:



Queste soluzioni conducono elettricità.



La solubilità



La **solubilità** è la massima quantità di un soluto che si può sciogliere in una determinata quantità di solvente a una certa temperatura.

La soluzione si dice **satura** quando contiene la quantità massima possibile di soluto.

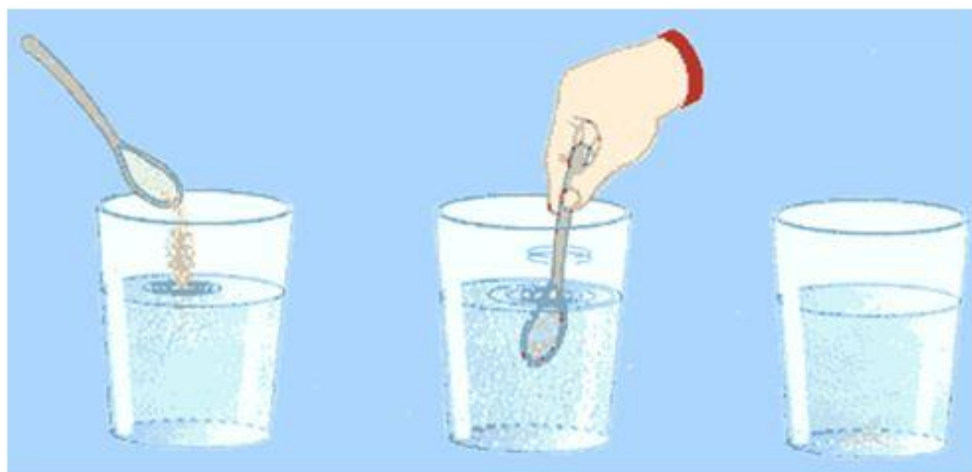
Il processo secondo il quale un soluto si scioglie in un dato solvente è pure un cambiamento fisico.

La **solubilità** di un dato composto viene espressa in grammi di sostanza che si sciolgono in 100 grammi di solvente ad una certa temperatura.

Le soluzioni possono essere :

Soluzione satura

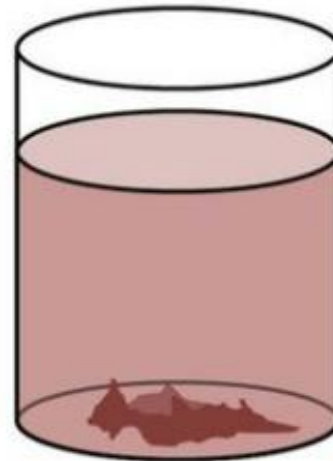
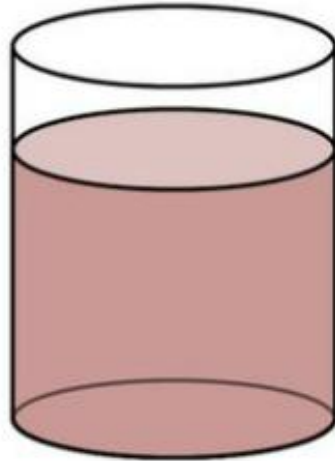
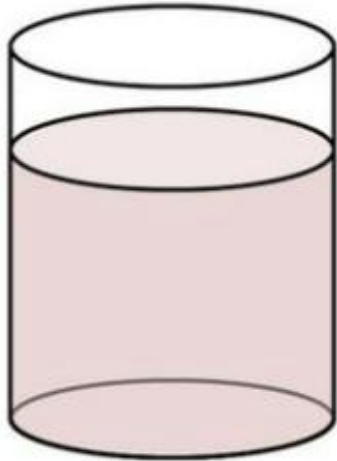
Soluzione insatura



soluzione **insatura**

soluzione **satura**

soluzione **sovrasatura**



Nell'ultimo caso parte del soluto rimane sotto forma di precipitato, sul fondo del recipiente.

La solubilità dipende dalle proprietà del soluto e del solvente ed è influenzata dalla **temperatura**.

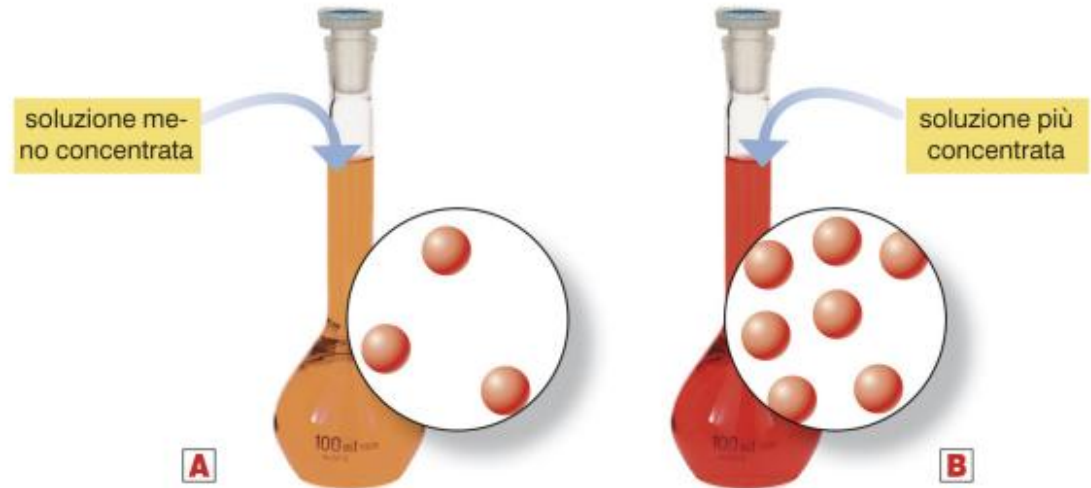


Per i gas, a differenza di quanto avviene per i solidi e per i liquidi, la solubilità dipende anche dalla **pressione**.

La concentrazione delle soluzioni

La **concentrazione** di una soluzione è il rapporto tra la quantità di soluto e la quantità di solvente in cui il soluto è disciolto.

È possibile esprimere questo rapporto in funzione di diverse grandezze.



Unità fisiche

Per esprimere la concentrazione di una soluzione si può usare la **concentrazione percentuale**.

- In **massa**:

$$\% m/m = \frac{m_{\text{soluto}} (\text{g})}{m_{\text{soluzione}} (\text{g})} \cdot 100$$

- In **massa su volume**:

$$\% m/V = \frac{m_{\text{soluto}} (\text{g})}{V_{\text{soluzione}} (\text{mL})} \cdot 100$$

- In **volume**:

$$\% V/V = \frac{V_{\text{soluto}} (\text{mL})}{V_{\text{soluzione}} (\text{mL})} \cdot 100$$

Per esprimere la concentrazione di una soluzione si può usare la **concentrazione in parti per milione (ppm)**, che indica il numero di parti di soluto presenti in un milione di parti di soluzione.

- In **massa**:

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (mg)}}{m_{\text{soluzione}} \text{ (mg)}} \cdot 10^6$$

- In **volume**:

$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{soluto}} \text{ (}\mu\text{L)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (}\mu\text{L)}} \cdot 10^6$$

Unità chimiche

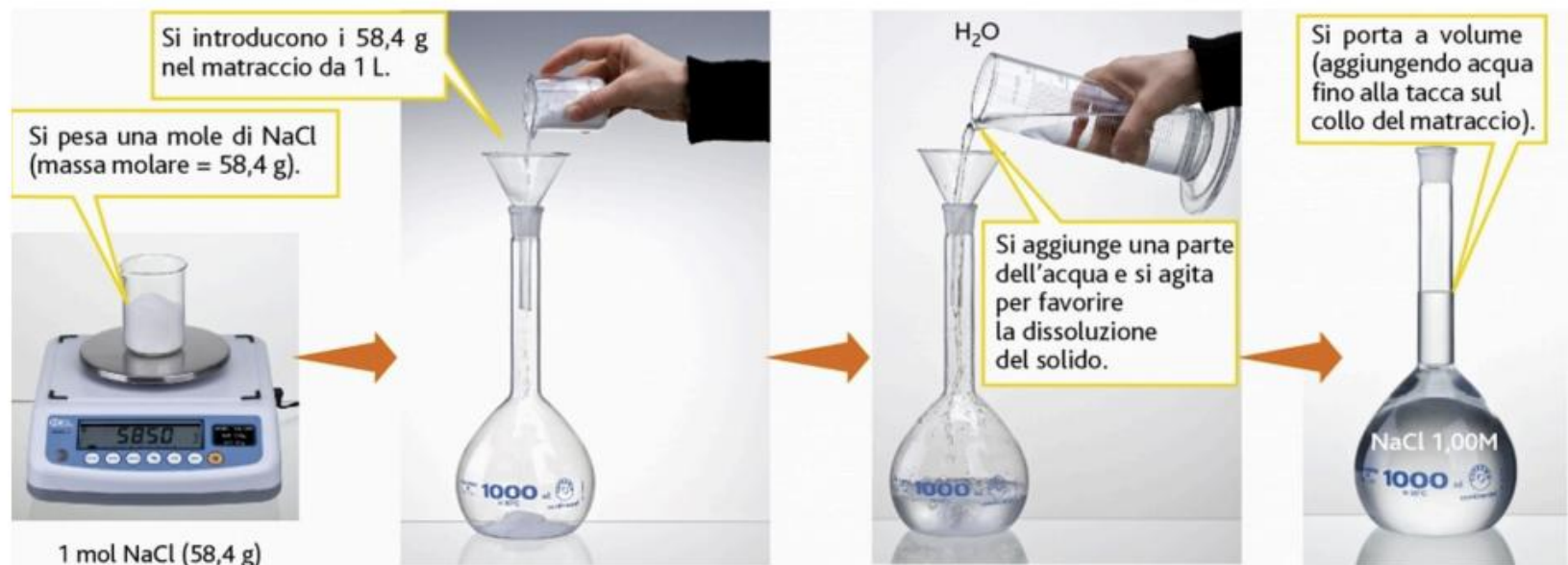
Per esprimere la concentrazione di una soluzione si può usare la **molarità (M)** che indica le moli di soluto presenti in un litro di soluzione.

$$\text{molarità} = M = \frac{n_{\text{soluto}} (\text{mol})}{V_{\text{soluzione}} (\text{L})}$$

Spesso l'unità di misura mol/L si indica con il simbolo **M** (si legge «**molare**»)

La molarità *dipende dalla temperatura*.

Preparazione di una soluzione acquosa 1,00 M di NaCl



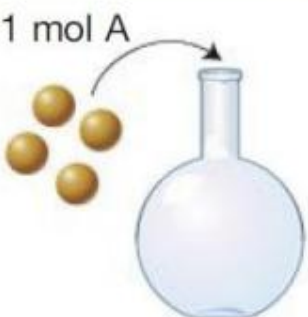
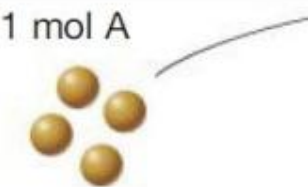
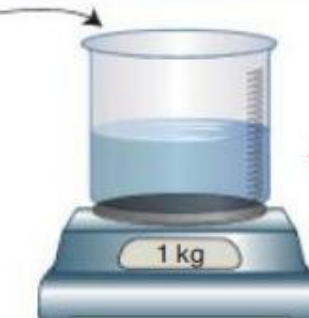
Per esprimere la concentrazione di una soluzione si può usare la **molalità**, che indica le moli di soluto in rapporto a un kilogrammo di solvente.

$$\text{molalità} = m = \frac{n_{\text{soluto}} (\text{mol})}{m_{\text{solvente}} (\text{kg})}$$

Spesso l'unità di misura mol/kg si indica con il simbolo **m** (si legge «**molale**»).

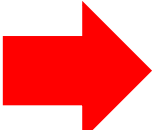
La molalità è *indipendente dalla temperatura*.

La molarità e la molalità

Quantità di soluto	Quantità di solvente	Concentrazione della soluzione	Definizione
 1 mol A	 1 L di soluzione	 1 molare (1 M) 1 mol/L	$M = \frac{n_{\text{solute}} \text{ (mol)}}{V_{\text{soluzione}} \text{ (L)}}$
 1 mol A	 1 kg	 1 molale (1 m) 1 mol/kg	$m = \frac{n_{\text{solute}} \text{ (mol)}}{m_{\text{solvente}} \text{ (kg)}}$

La **frazione molare** (X) di un componente di una soluzione è il rapporto fra il suo numero di moli di quel componente e il numero totale di moli di tutti i componenti.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots + n_Z}$$



Per una soluzione fra due componenti A e B la frazione molare di A è definita:

$$x_A = \frac{\text{moli di A}}{\text{moli totali soluzione}} = \frac{\text{moli di A}}{\text{moli di A} + \text{moli di B}}$$

Esempio in una soluzione ottenuta sciogliendo 0,0315 moli di glucosio in 25,2 g di acqua la frazione molare del glucosio è:

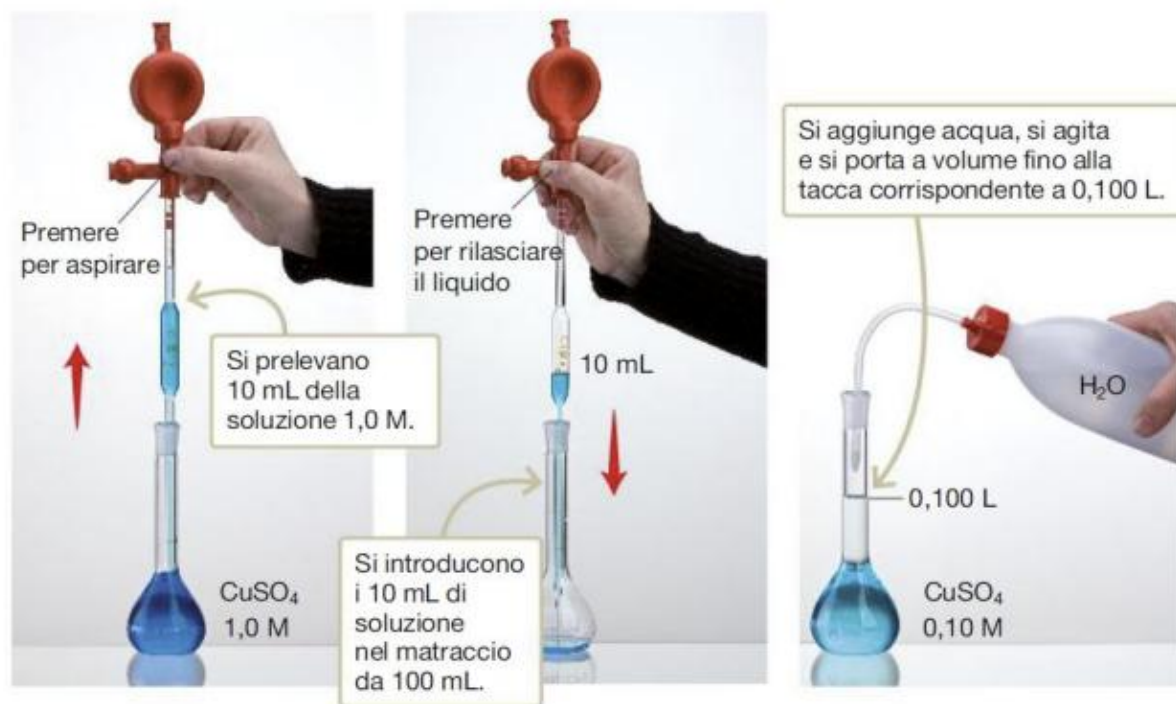
$$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{25,2 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} = 1,40 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \quad x_{\text{glucosio}} = \frac{0,0315}{0,0315 + 1,40} = 0,022$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,40}{0,0315 + 1,40} = 0,978 \quad x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{glucosio}} = 1$$

Le **soluzioni titolate** sono soluzioni a concentrazione nota.

Un modo per preparare soluzioni titolate è quello di diluire soluzioni più concentrate.

$$M_f = M_i \cdot \frac{V_i}{V_f}$$



Diluizione

Per diluizione di una soluzione si intende l'aggiunta di solvente, in modo da ottenere una soluzione con una concentrazione minore.

E' possibile calcolare la concentrazione della nuova soluzione (soluzione diluita), tenendo conto che nella diluizione **lo stesso numero di moli di soluto sono presenti all'inizio e alla fine del processo**, in quanto il soluto non viene aggiunto assieme al solvente.

In base alla definizione di molarità, il numero di moli può essere calcolato come prodotto tra la molarità della soluzione e il suo volume:

$$n_{dil} = n_{conc} \quad \rightarrow \quad M_{dil} \times V_{dil} = M_{conc} \times V_{conc}$$

Esempio:

50.0 mL di una soluzione di KCl hanno una concentrazione di 1.59 mol/L. Alla soluzione viene aggiunta acqua fino ad un volume di 1 L.

Calcolare la nuova concentrazione.

Proprietà colligative

Nel caso in una soluzione con **solvente liquido** sia presente un **soluto non volatile**, solido o liquido, esistono alcune proprietà fisiche della soluzione che **dipendono dal numero di particelle di soluto e dalla natura del solvente**, ma non dipendono dalla natura del soluto.

Queste sono le proprietà colligative.

Tra le proprietà colligative:

- Abbassamento della tensione di vapore
- Innalzamento ebullioscopico (= del punto di ebollizione)
- Abbassamento crioscopico (= del punto di congelamento)
- Pressione osmotica

Abbassamento della tensione di vapore

In base alla legge di Raoult, la tensione di vapore del solvente sulla soluzione è:

$$P_A = \chi_A \cdot P_A^0.$$

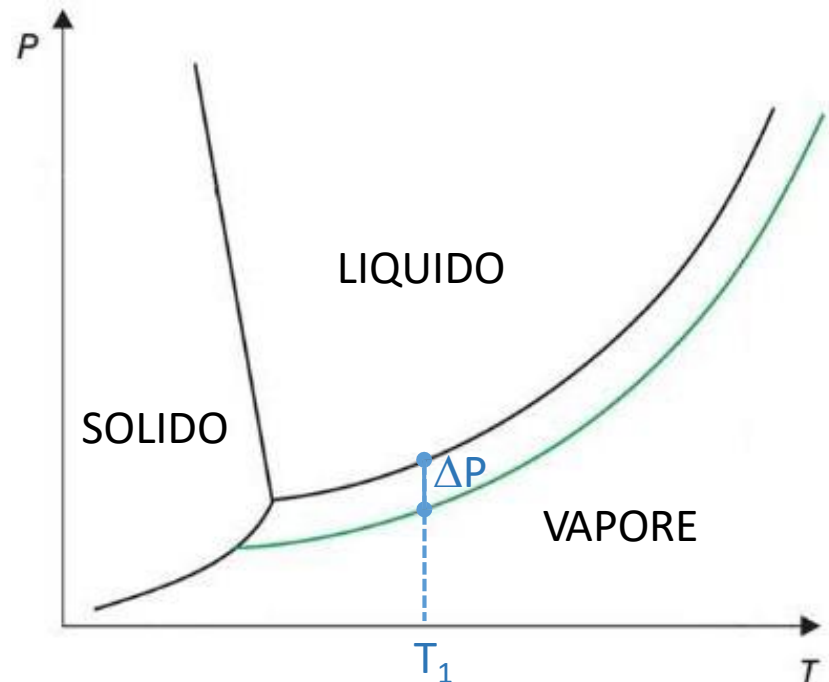
Poichè la frazione molare è sempre un numero minore di 1, la tensione di vapore della soluzione si abbassa rispetto alla tensione di vapore del solvente puro:

$$\Delta P = P_A^0 - P_A = P_A^0 (1 - \chi_A) \rightarrow \text{Frazione molare del soluto B, per una soluzione a due componenti}$$

$$\Delta P = P_A^0 \cdot \chi_B$$

L'abbassamento della tensione di vapore dipende dalla natura del solvente (P_A^0) e dalla concentrazione del soluto (χ_B).

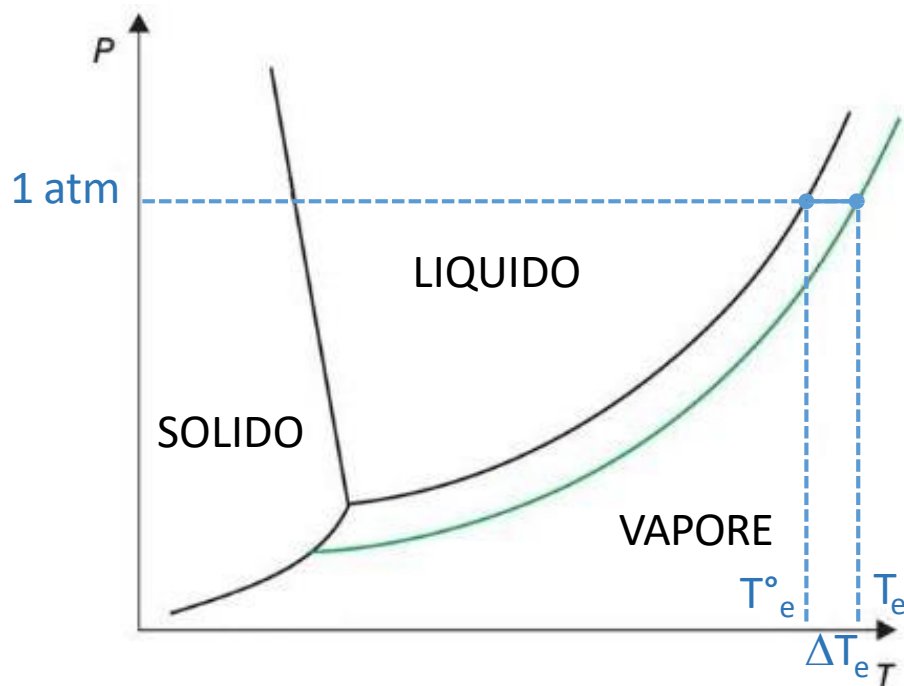
Nel diagramma di stato, la presenza di un soluto induce l'abbassamento della curva della tensione di vapore (**curva verde**) rispetto a quella del liquido puro (curva nera).



Innalzamento ebullioscopico

L'ebollizione della soluzione alla temperatura alla quale la pressione di vapore del liquido è pari alla pressione esterna sul liquido. Nel caso in cui nel solvente sia presente un soluto, la pressione di vapore è più bassa e raggiunge il valore della pressione esterna ad una temperatura maggiore (**innalzamento del punto di ebollizione o innalzamento ebullioscopico**).

La variazione di temperatura dipende dalla **costante ebullioscopica**, K_e , tipica del solvente ed espressa in $^{\circ}\text{C kg/mol}$, e dalla **concentrazione molale** del soluto. **Per soluti non-elettroliti:**



$$\Delta T_e = K_e \cdot m_{\text{soluto}}$$

Nel diagramma di stato, questa proprietà colligativa può essere osservata considerando la temperatura di ebollizione del solvente puro (curva nera) e quella della soluzione (curva verde) ad una specifica pressione.

La temperatura di ebollizione della soluzione è:

$$T_e = T_e^o + \Delta T_e$$

Abbassamento crioscopico

La presenza di un soluto non volatile provoca anche una variazione nella curva di fusione della soluzione, rispetto a quella del solvente puro: la temperatura di congelamento si abbassa (abbassamento crioscopico).

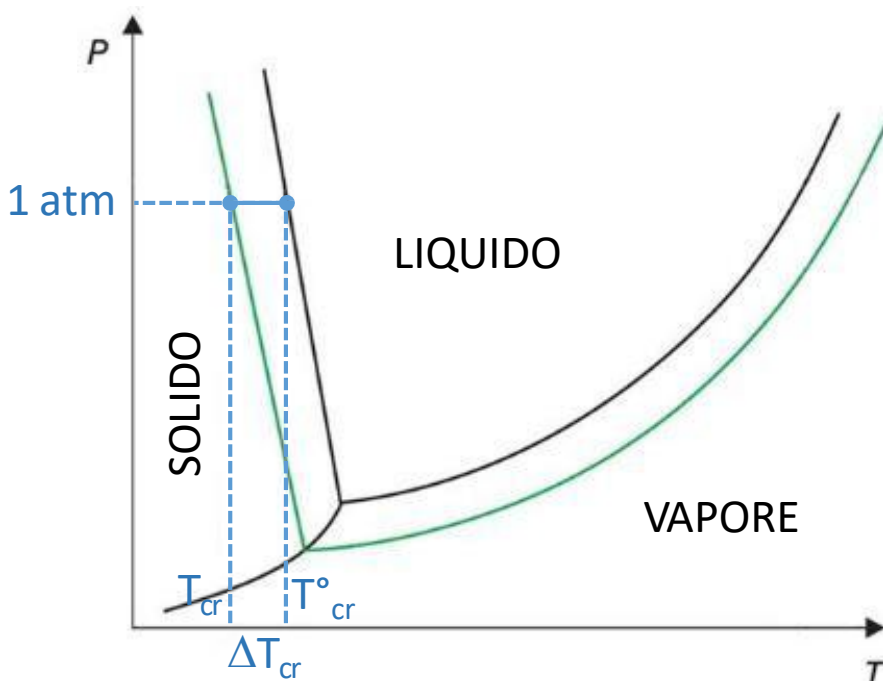
Anche in questo caso, l'abbassamento del punto di congelamento dipende solo dalla natura del solvente e dalla **molalità del**

soluto: $\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m_{soluto}$

dove K_{cr} è la costante crioscopica, dipende solo dalla natura del solvente ed è espressa in °C kg/mol.

La temperatura di congelamento della soluzione è: $T_{cr} = T_{cr}^o - \Delta T_{cr}$

Esempio: uso dell'antigelo.

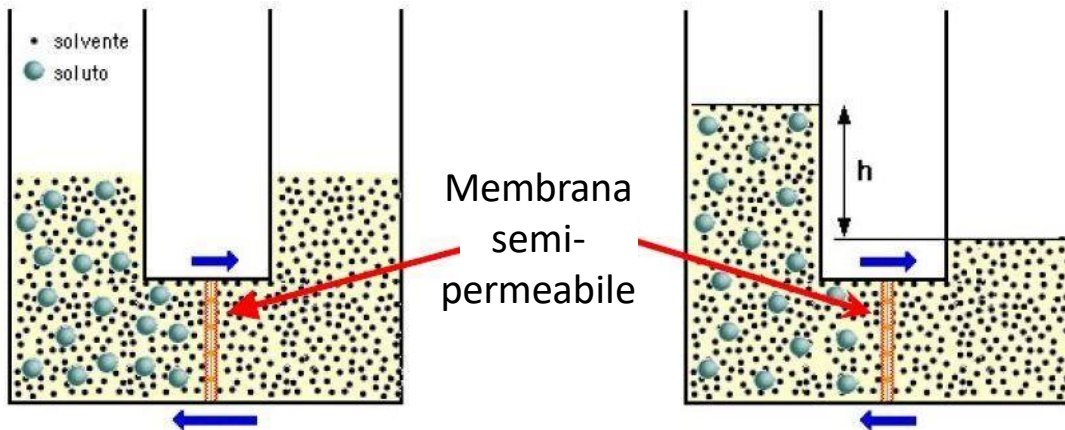
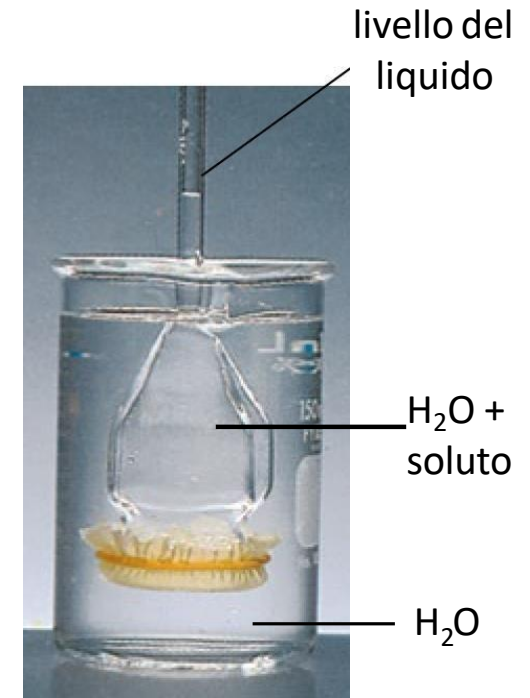


SOLVENTE	K_{cr} (°C kg/mol)	K_e (°C kg/mol)
Acqua	1.86	0.52
	($T_{cr}^o = 0^\circ\text{C}$)	($T_e^o = 100^\circ\text{C}$)
Benzene	5.12	2.53
	($T_{cr}^o = 5.5^\circ\text{C}$)	($T_e^o = 80.1^\circ\text{C}$)
CCl ₄	29.8	5.02
	($T_{cr}^o = -22.3^\circ\text{C}$)	($T_e^o = 76.8^\circ\text{C}$)

Pressione osmotica

Il **fenomeno dell'osmosi** avviene quando due soluzioni sono poste a contatto attraverso una **membrana semi-permeabile**. A livello molecolare, la membrana semi-permeabile è fatta in modo tale da permettere il passaggio delle molecole di solvente in entrambi i sensi, ma non delle molecole di soluto. L'**osmosi** è il passaggio spontaneo del solvente da una soluzione più diluita a una più concentrata, quando queste sono separate da una membrana semi-permeabile.

A causa di questo passaggio spontaneo, la soluzione più concentrata tende ad aumentare di volume, fino a che la pressione della colonna di acqua non bilancia la pressione delle molecole di solvente sulla membrana semipermeabile.



Il fenomeno dell'osmosi si osserva in tutti i sistemi biologici: le membrane biologiche sono esempi di membrane semi-permeabili.

La **pressione osmotica**, π , è la pressione che deve essere applicata ad una soluzione separata dal proprio solvente da una membrana semipermeabile per evitare il passaggio di solvente. La pressione osmotica è pari a:

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

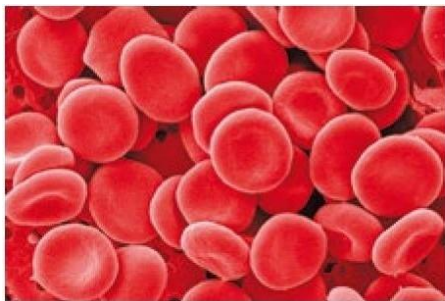
dove M è la molarità del soluto, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura espressa in K.

Due soluzioni a differente concentrazione molare (diverso numero di particelle disciolte) sono definite:

- **ipotonica**, la soluzione con minore pressione osmotica,
- **ipertonica**, la soluzione con maggiore pressione osmotica,

Due soluzioni sono **isotoniche** quando hanno pari pressione osmotica.

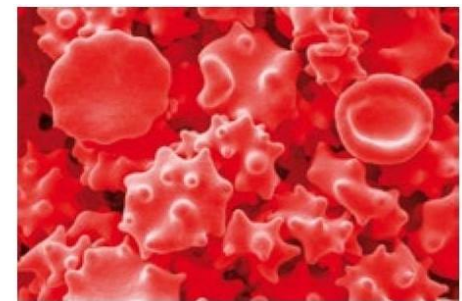
Globuli
rossi



Soluzione esterna
isotonica



Soluzione esterna
ipotonica



Soluzione esterna
ipertonica

