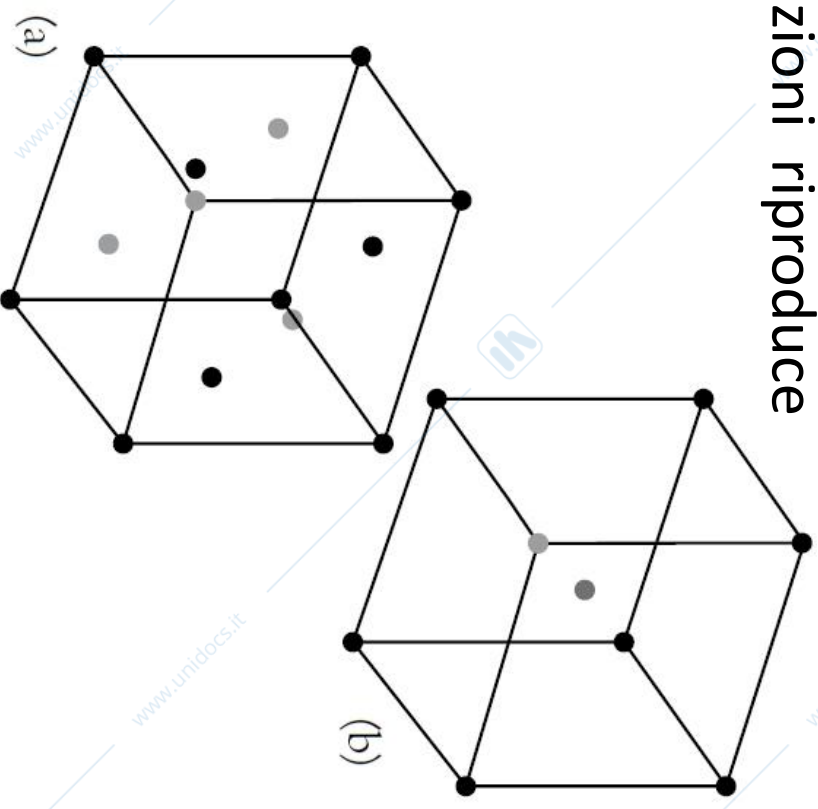


## Celle elementari

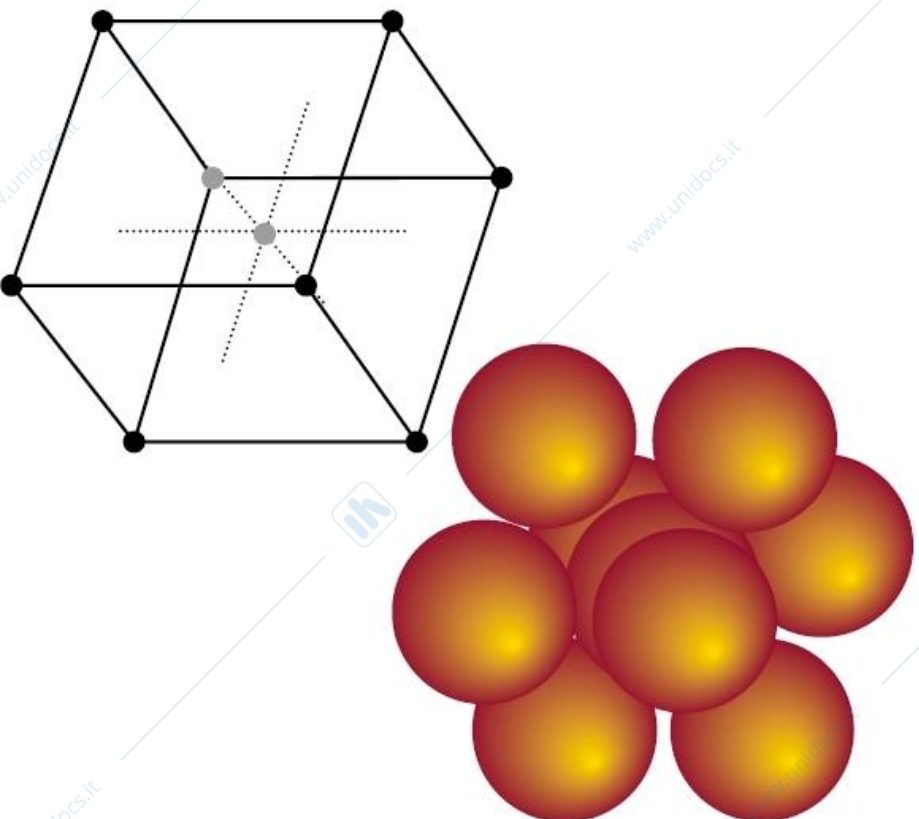
La struttura fondamentale di un reticolo cristallino è descritta da una **cella elementare o unitaria**.

Una **cella elementare** è la più piccola unità che riprodotta iterativamente senza interruzioni e senza rotazioni riproduce l'intero reticolo.

- a) Struttura cubica compatta (ccp ) o cubica a facce centrate (fcc).
- b) Struttura cubica a corpo centrale (bcc).

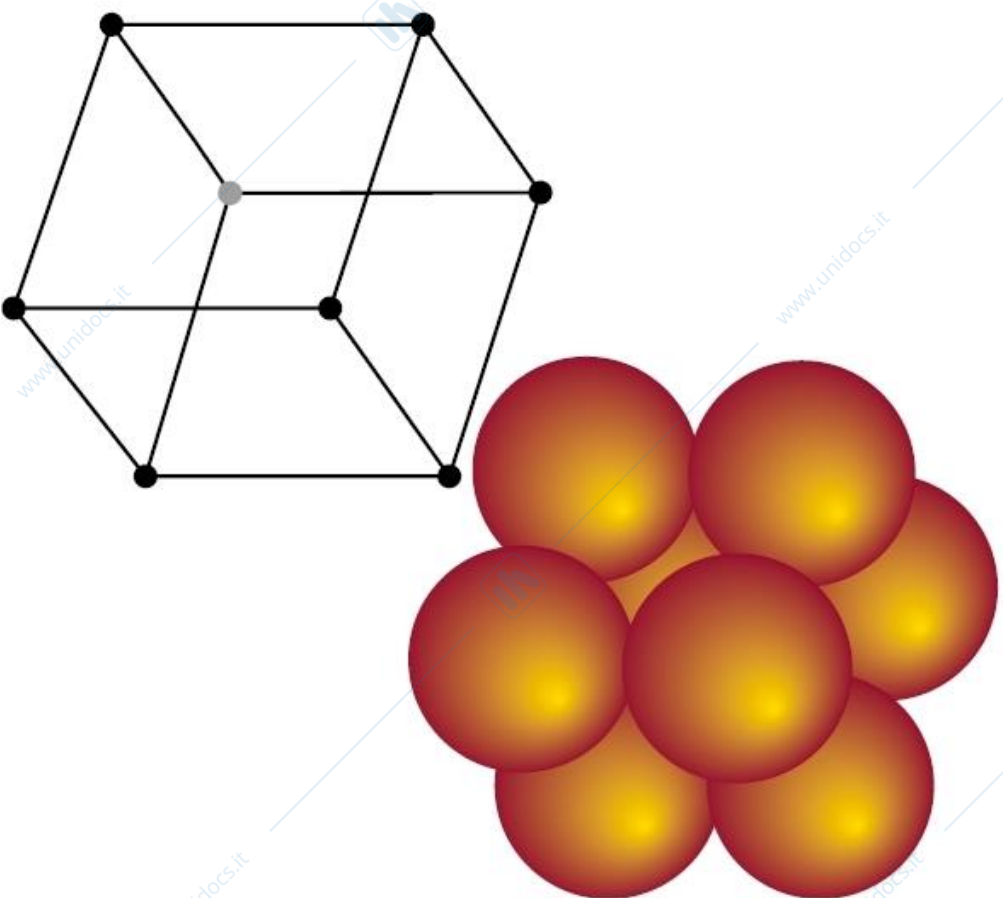


**Cella cubica a corpo centrato (bcc)**  
Non è compatta come quella a facce centrate e quella esagonale compatta.  
E' meno comune nei metalli. Su questo modello si basano alcune strutture ioniche.



# Celle elementare cubica primitiva

Rara nei metalli.



## Numero di coordinazione

Il **numero di coordinazione** è il numero di particelle (atomi, molecole o ioni) direttamente adiacenti a una particella in un reticolo cristallino.

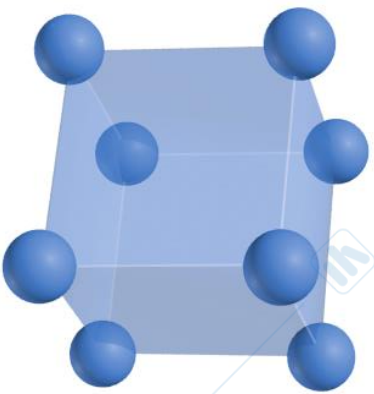
### Numero di atomi per cella elementare

Il numero di atomi costituenti una cella elementare si calcola considerando la condivisione con le celle contigue:

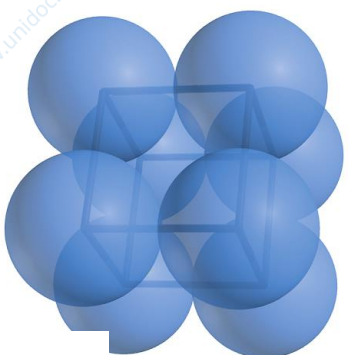
- un atomo **al centro** di una cella vi appartiene per intero, **va conteggiato come uno**;
- un atomo situato su **una faccia è condiviso tra due celle e conta per metà**;
- un atomo situato in **un vertice** è condiviso tra otto celle e quindi contribuisce per **un ottavo**.

# Cella elementare cubica semplice

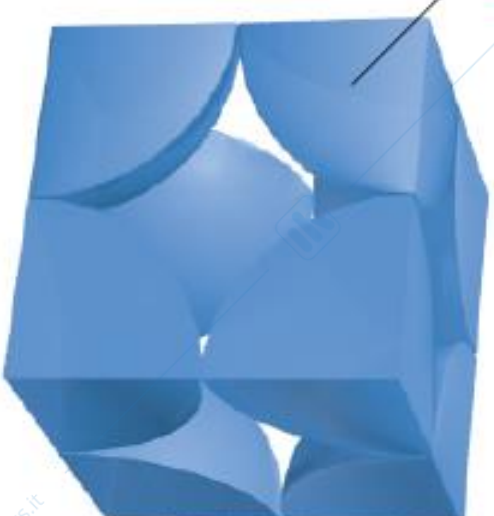
Visualizzazione space-filling



Vista espansa

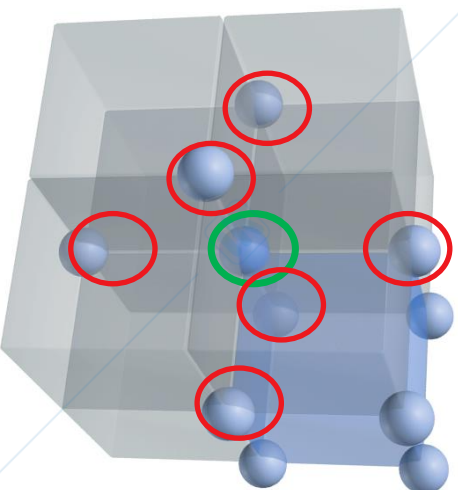


$\frac{1}{8}$  di atomo in  
8 vertici

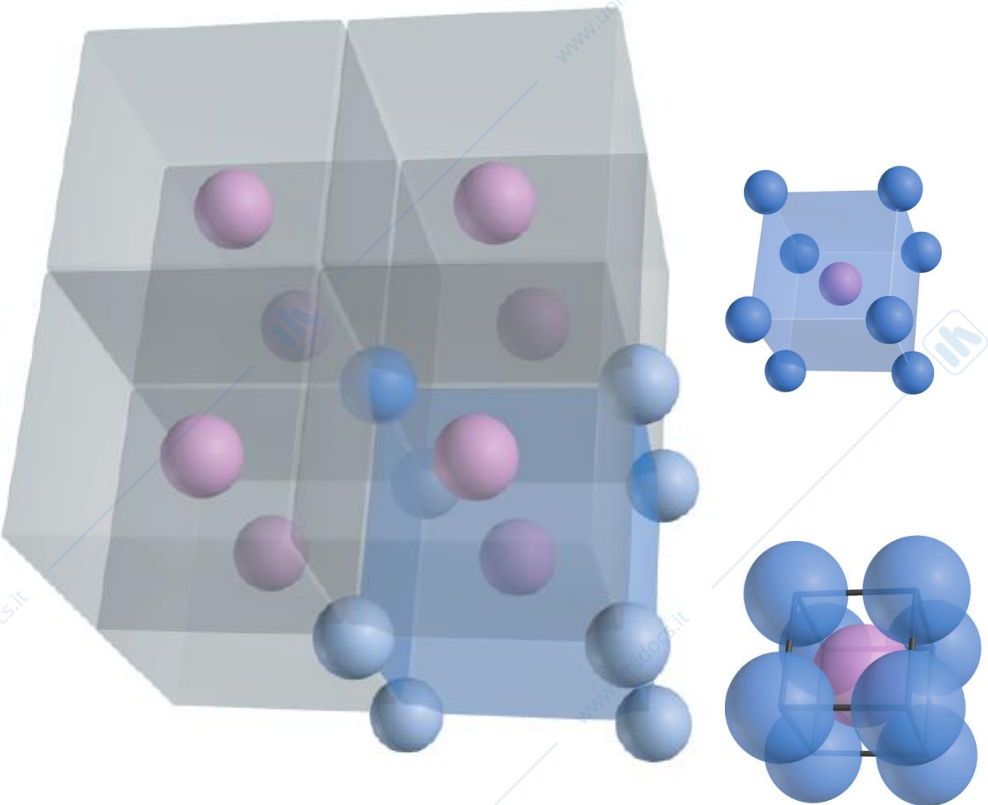


Atom/cella elementare =  $\frac{1}{8} \times 8 = 1$

Numero di coordinazione = 6



## Cella elementare cubica a corpo centrato



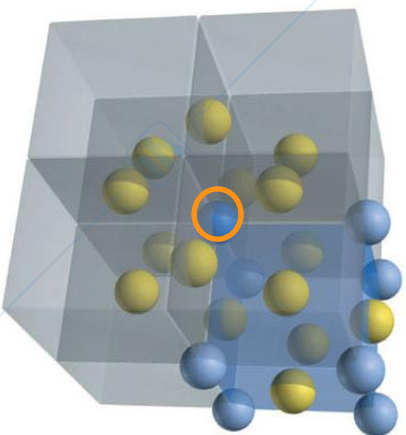
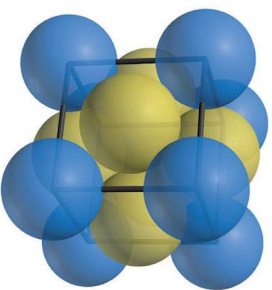
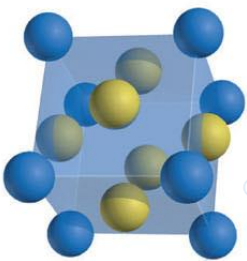
numero di coordinazione = 8

$\frac{1}{8}$  di atomo in  
8 vertici

1 atomo nel  
centro della cella

$$\text{Atomi/cella elementare} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$

# Cella elementare cubica a facce centrate

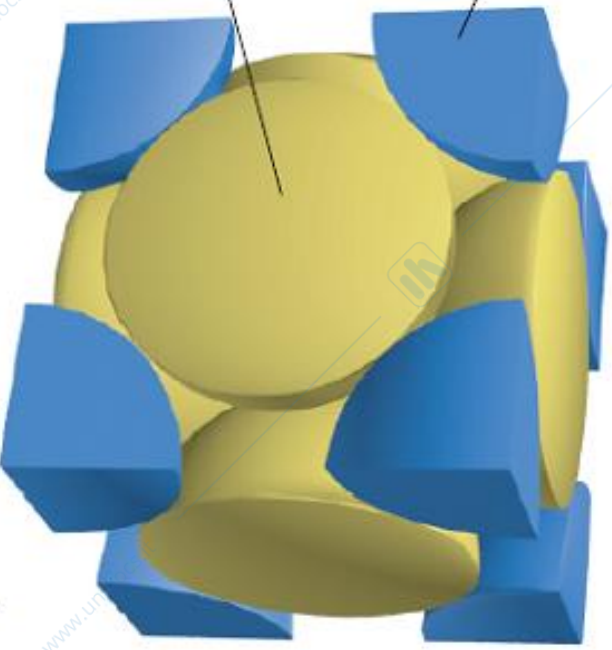


Numero di coordinazione = 12

$\frac{1}{8}$  di atomo in  
8 vertici

$\frac{1}{2}$  di atomo nel  
centro di 6 facce

Atomi/cella elementare =  $(\frac{1}{8} \times 8) + (\frac{1}{2} \times 6) = 4$



## **Fattore di compattamento atomico**

$$FCA = \frac{\text{volume degli atomi in una cella elementare}}{\text{volume della cella elementare}}$$

$$FCA = \frac{n \times \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{cella}}}$$

*n*: numero di atomi per cella

*r*: raggio atomico

*V<sub>cella</sub>*: volume cella elementare

## **Confronto strutture compatte**

La struttura esagonale compatta e cubica compatta hanno lo stesso fattore di compattamento atomico

Struttura esagonale compatta: 0,74

Struttura cubica compatta: 0,74

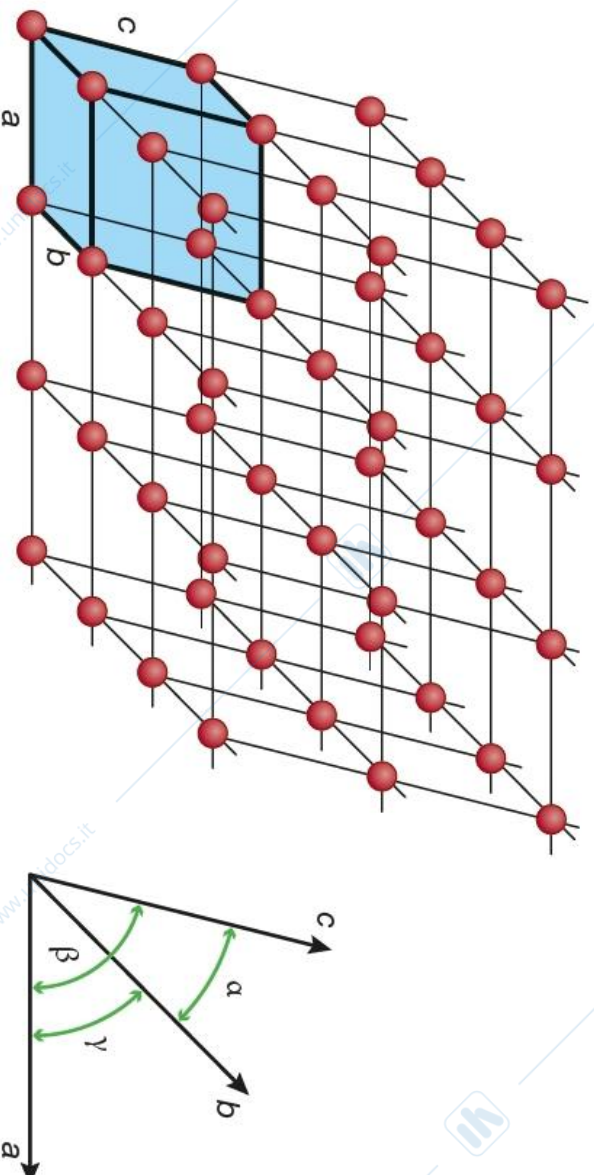
La maggioranza dei reticoli metallici adotta una delle due strutture.

## Sistemi cristallini e reticoli di Bravais

I cristalli sulla base della loro simmetria sono classificati in **sette sistemi cristallini**.

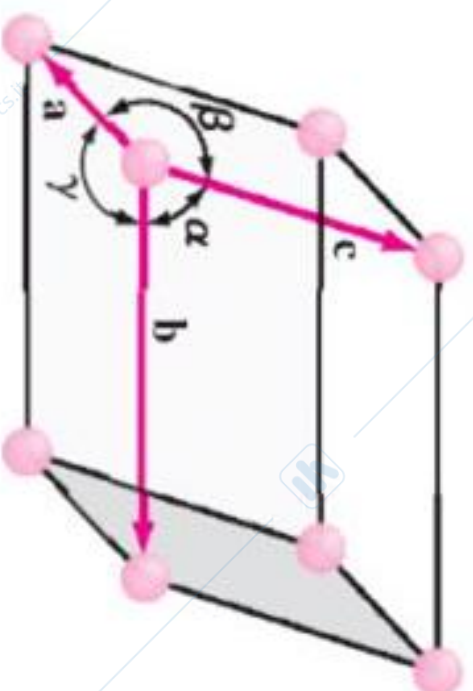
Esistono solo **14 schemi fondamentali (reticoli di Bravais)** secondo i quali possono distribuirsi le particelle che formano il cristallo.

Ad ogni schema fondamentale è attribuibile un particolare tipo cella elementare.



## Costanti cristallografiche

Una **cella elementare** è caratterizzata dalle lunghezze dei suoi spigoli  **$a$** ,  **$b$**  e  **$c$**  paralleli a tre assi di riferimento (assi cristallografici) e dal valore degli angoli  **$\alpha$** ,  **$\beta$**  e  **$\gamma$**  individuati coppia a coppia dai tre spigoli.  **$a$** ,  **$b$**  e  **$c$**  sono dette **costanti reticolari**.  **$\alpha$** ,  **$\beta$**  e  **$\gamma$**  sono dette **angoli reticolari**.



Sistema cristallino	Costanti reticolari	Angoli reticolari	Numero reticoli Bravais
cubico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3
tetragonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2
ortorombico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
monoclino	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2
triclino	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1
esagonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	1
Trigonale (cella romboedrica)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1

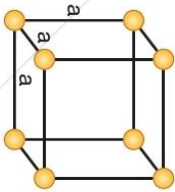
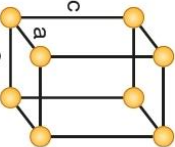
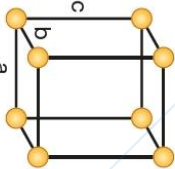
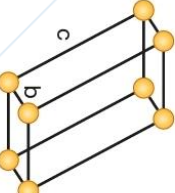
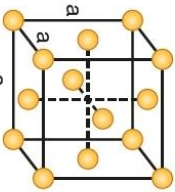
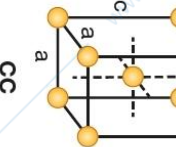
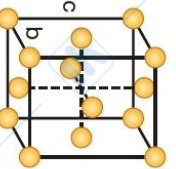
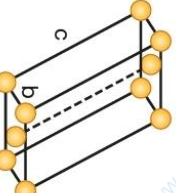
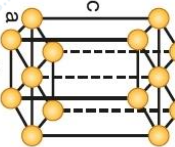
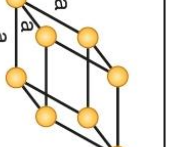
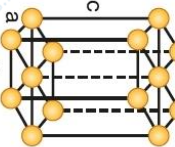
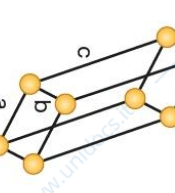
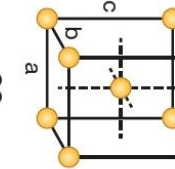
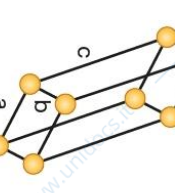
## Celle elementari dei 14 reticoli di Bravais

P=cella primitiva (o semplice)

FC= a facce centrate

CC= a corpo centrato

BC= a basi centrate

Cubica	 P	Tetragonale	 P	Ortorombica	 P	Triclinica	 P
	 FC		 CC		 FC		 BC
Esagonale	 P	Romboedrica	 P	Esagonale	 BC	Monoclinica	 P
			 CC				 BC

## Leghe

Le leghe sono dei materiali costituiti da **due o più elementi** di cui quello **presente in maggiore quantità è un metallo**.

Le lege possono essere omogenee ed eterogenee.

Le **leghe eterogenee** sono costituite da una **miscela di fasi cristalline**.

Le **leghe omogenee** sono delle **soluzioni solide** e sono distinguibili in **leghe di sostituzione e leghe interstiziali**.

## Lega eterogenee

Le forze di attrazione fra atomi di natura diversa sono minori di quelle fra atomi della stessa specie.

Si formano di **raggruppamenti di elementi della stessa specie** e la struttura cristallina risulta **eterogenea**.

Si ha una **miscela di fasi** costituite da **grani** alternati dei metalli puri componenti, se questi sono completamente immiscibili, o delle rispettive soluzioni solide, se essi presentano una parziale miscibilità.

Leghe per brasatura (Sn e Pb).

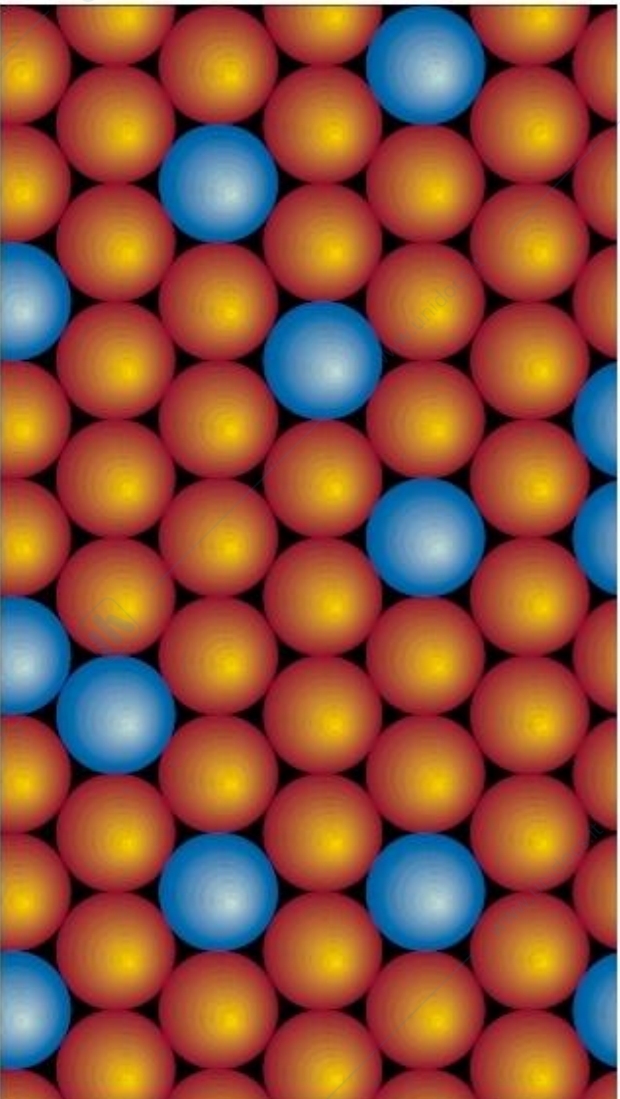
Alta concentrazione di bismuto



Alta concentrazione di stagno  
80% bismuto, 20% stagno

Una **lega di sostituzione** è una lega in cui gli atomi di un metallo (elemento di lega) hanno sostituito degli atomi del metallo base nel suo reticolo.

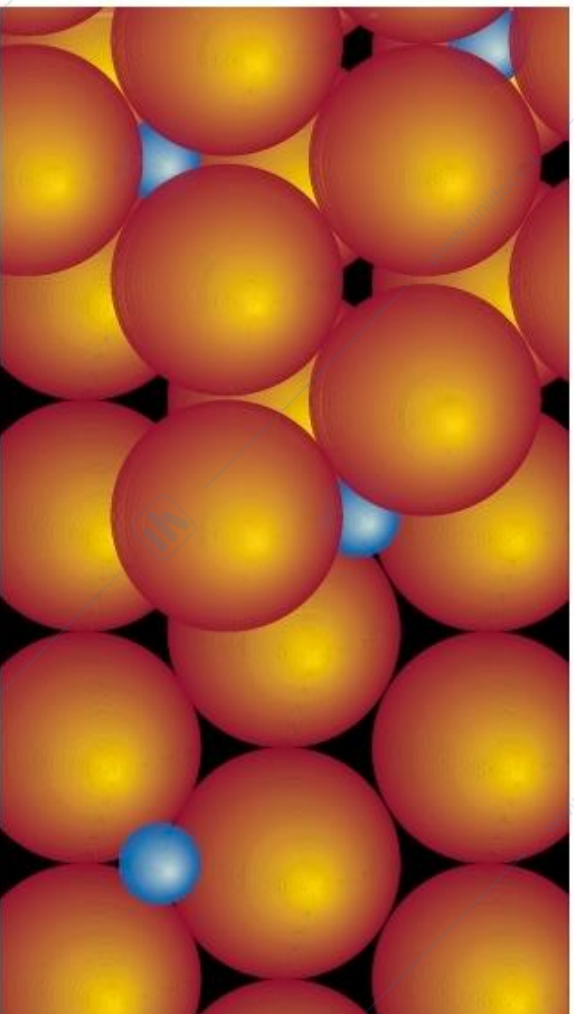
Il raggio atomico dei metalli coinvolti non può differire più del 15%.



Ottone: rame e zinco (Zn fino al 40%).

Bronzo: rame e stagno (Sn fino al 28%)

Una **lega interstiziale** è una lega in cui gli atomi dell'elemento ospite (elemento di lega) sono sufficientemente piccoli (es. C, N, B) da potersi disporre negli interstizi del reticolo del metallo ospitante (metallo di base).



L'acciaio comune è un tipico esempio di lega interstiziale, perché gli atomi di carbonio molto piccoli si adattano agli interstizi della matrice di ferro (C 0,15-1,5% massimo 2,06%).

## Solidi ionici

I solidi ionici hanno **strutture reticolari dello stesso tipo di quelle dei metalli**.

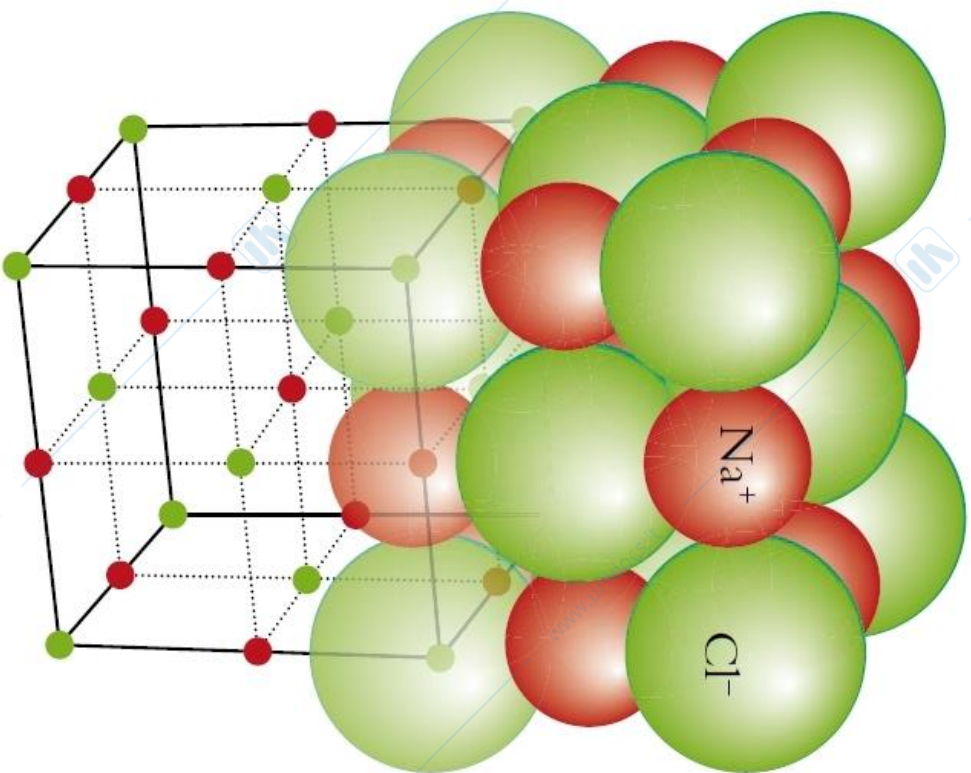
A differenza dei metalli si ha però la presenza di **ioni di carica opposta** e di **dimensioni differenti**.

Essendo il cristallo elettricamente neutro, ciascuna cella elementare deve rispecchiare la stechiometria del composto.

Dato che solitamente gli **anioni** hanno maggiori dimensioni dei cationi. Gli **anioni tendono spesso a disporsi in una struttura compatta leggermente espansa** dove i **cationi** si collocano in alcune **lacune leggermente allargate** del reticolo.

Una **lacuna tetraedrica** leggermente allargata può ospitare solo **piccoli cationi**.

Le **lacune ottaedriche**, che sono più grandi, possono ospitare **cationi di dimensioni maggiori**.



## Salgemma

Gli **ioni di cloro** hanno una disposizione **cubica a facce centrate espansa**.

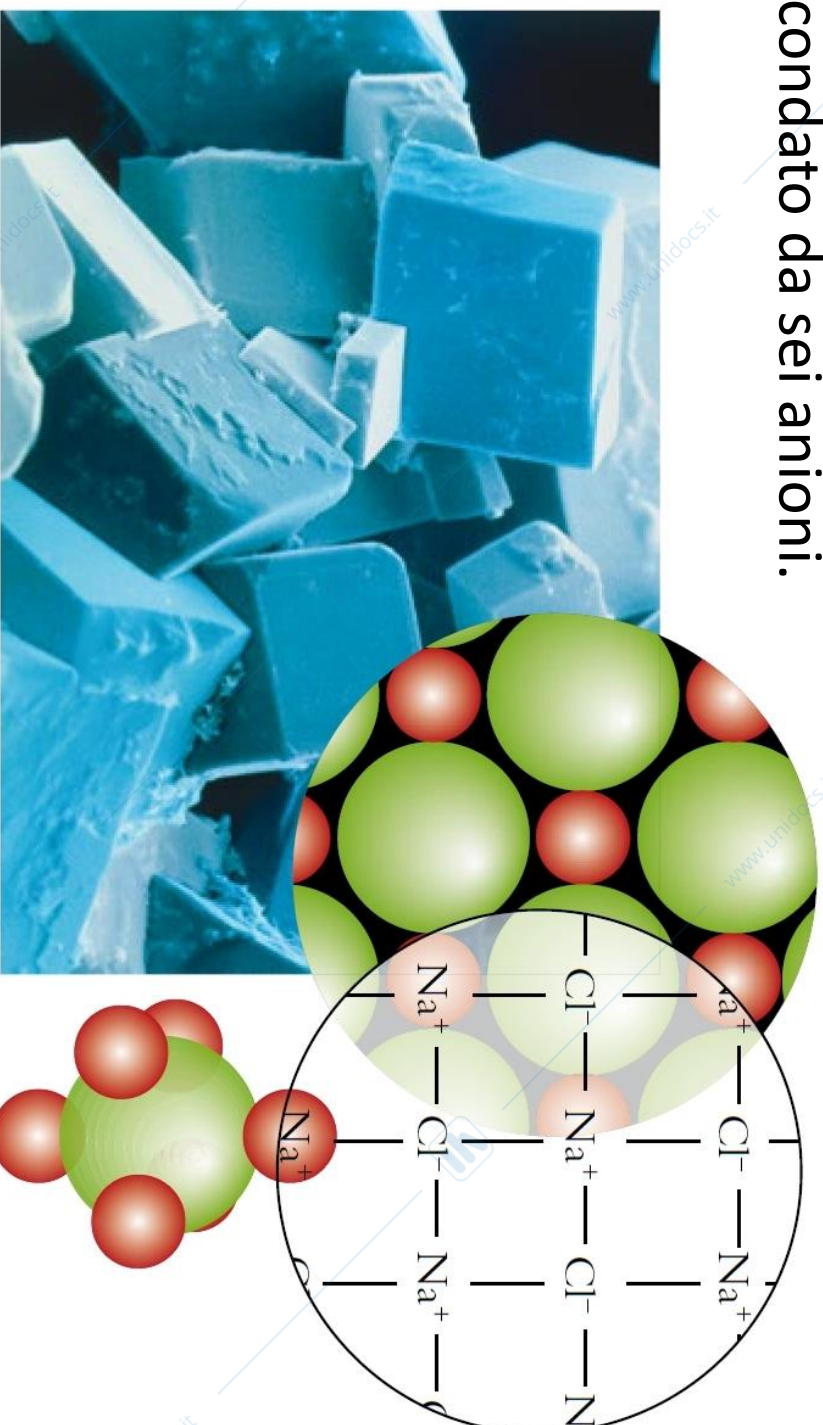
L'espansione **riduce la repulsione** tra gli ioni e crea **lacune per gli ioni di sodio**.

## Numero di coordinazione

Il numero di coordinazione dei solidi ionici corrisponde al numero di ioni di carica opposta che circondano un determinato ione.

Nel cloruro di sodio, ogni cloruro è circondato da sei cationi di sodio.

Ogni catione è circondato da sei anioni.



## Solidi amorfi

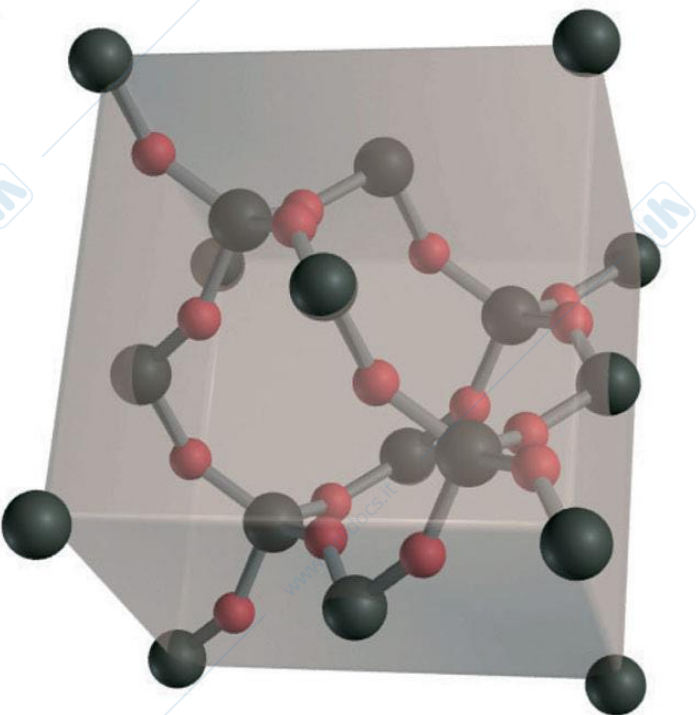
*I solidi amorfi sono non cristalli. Molti hanno piccole regioni ordinate connesse a grandi regioni disordinate.*

### Esempi

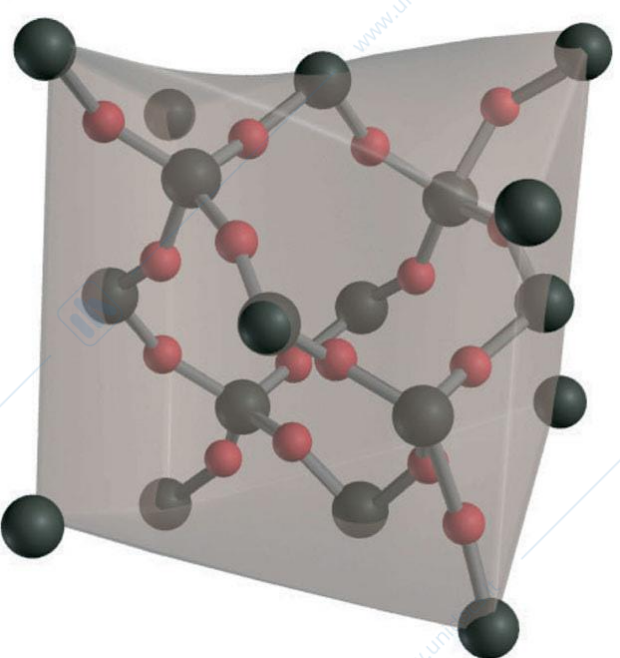
Il carbone da legna, la gomma, il vetro.

Se la silice fusa è raffreddata si ha la formazione di una fase amorfa. La rapidità del raffreddamento non permette alle catene di silicio e ossigeno di orientarsi per dare origine a una struttura ordinata. Si congela la struttura del liquido, i vetri sono considerati liquidi sottoraffreddati.

## Ossido di silicio cristallino e amorfo

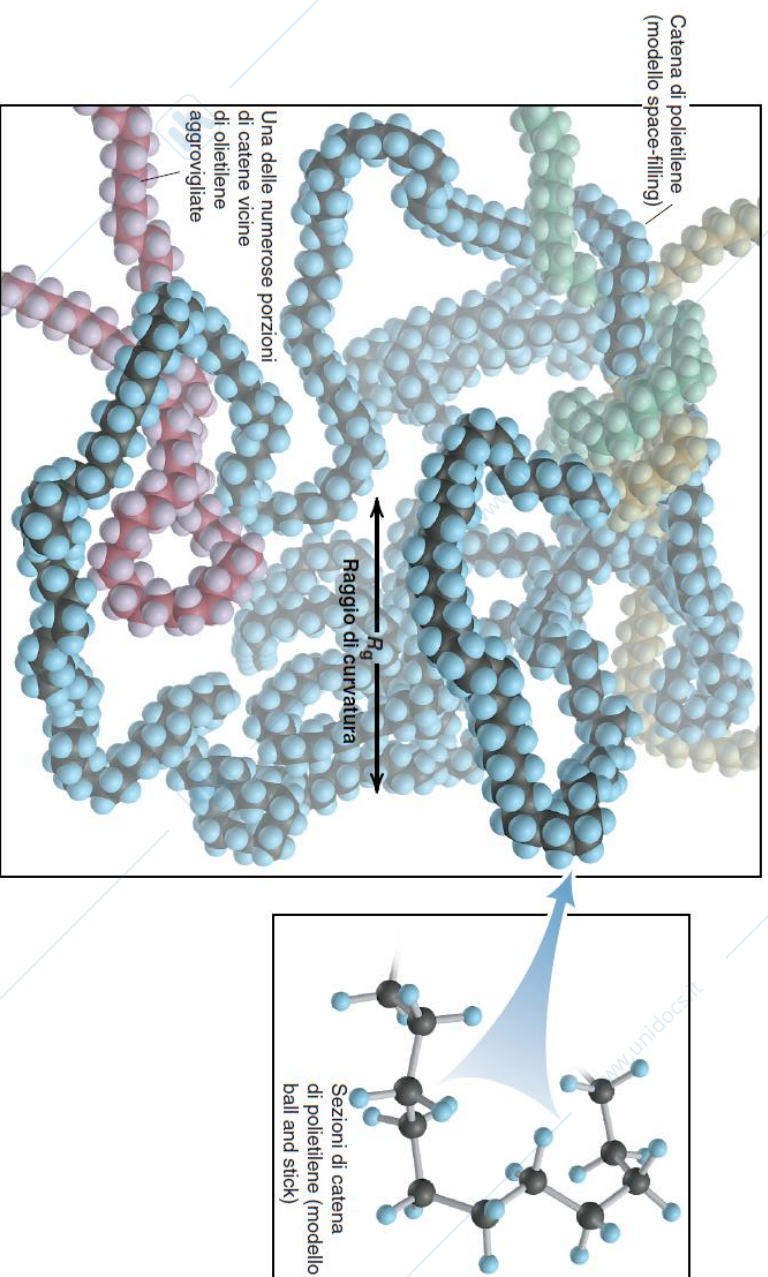


La disposizione atomica della cristobalite, una delle molte forme cristalline della silice ( $\text{SiO}_2$ ), mostra la regolarità dell'impaccamento cubico compatto.

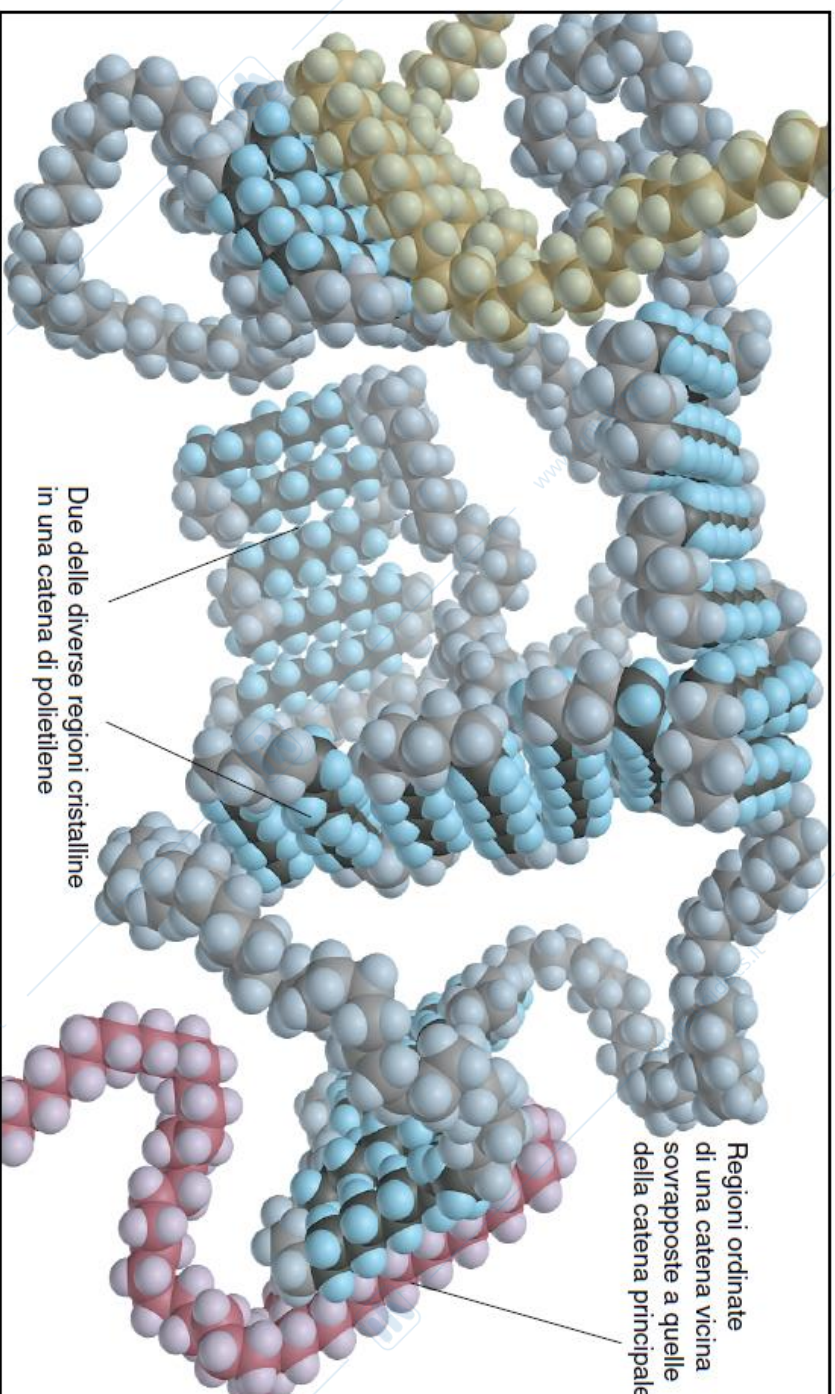


La disposizione atomica di un vetro di silice è amorfa con una struttura generalmente disordinata.

# Forma a spirale disordinata (random coil) di un polimero



# Semicristallinità di una catena polimerica



# Termodinamica

La termodinamica studia le relazioni tra le **diverse forme di energia di un sistema macroscopico e le leggi che governano le trasformazioni di una forma di energia all'altra.**

**La termodinamica classica non fornisce informazioni circa la dipendenza dei fenomeni dal tempo;** dimostra che certi processi sono impossibili ma non può predire se e quando i processi permessi avverranno.

Le leggi della termodinamica sono una generalizzazione di osservazioni sperimentali effettuate su sistemi macroscopici la cui **validità e applicabilità sono indipendenti da qualsiasi teoria sulla natura microscopica della materia usata per interpretarle.**

I campi di applicazione della termodinamica riguardano vari argomenti quali: l'efficienza delle macchine termiche, gli equilibri di fase, i bilanci di energia, le equazioni di stato, le reazioni chimiche.

La termodinamica è nata in modo empirico e poi si è trasformata in scienza.

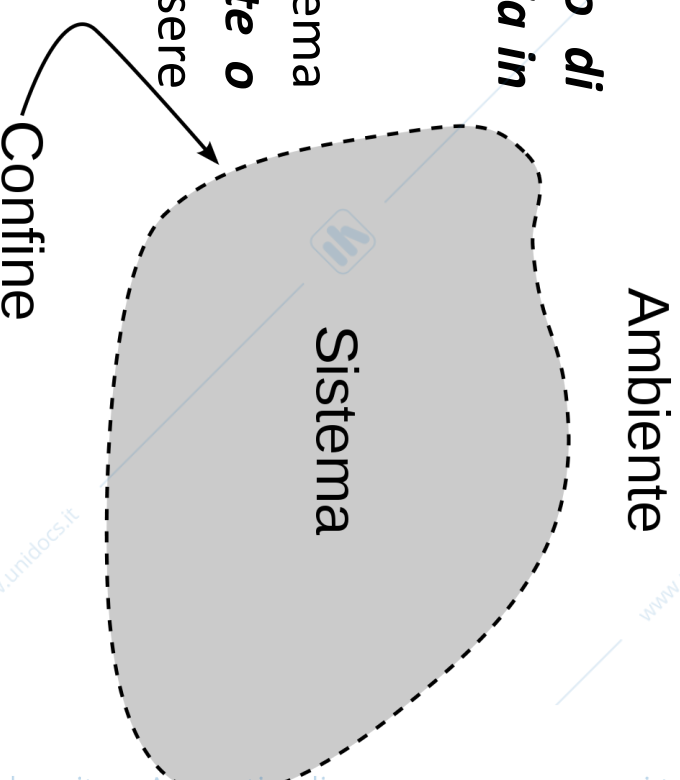
## Sistema termodinamico, ambiente e universo

Un sistema è una qualsiasi parte della realtà scelta per essere oggetto di studio.

Un **sistema termodinamico** è una **regione dello spazio di dimensioni macroscopiche con tutta la materia e l'energia in essa contenute**, il cui confine è geometricamente definito.

Tutto ciò che si trova al di fuori del confine e con cui il sistema interagisce o può interagire è detto **ambiente circostante o esterno**, le cui proprietà non possono di norma essere esattamente specificate.

L'unione del sistema e il suo ambiente circostante prende il nome di **universo**.



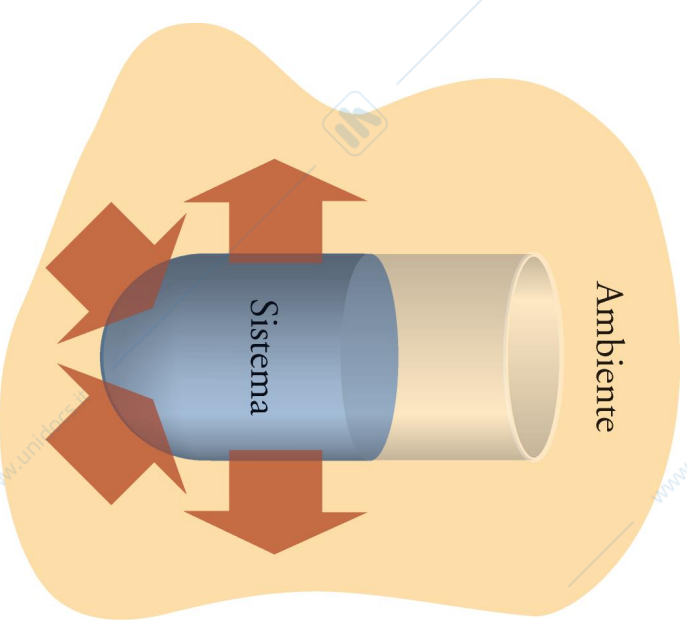
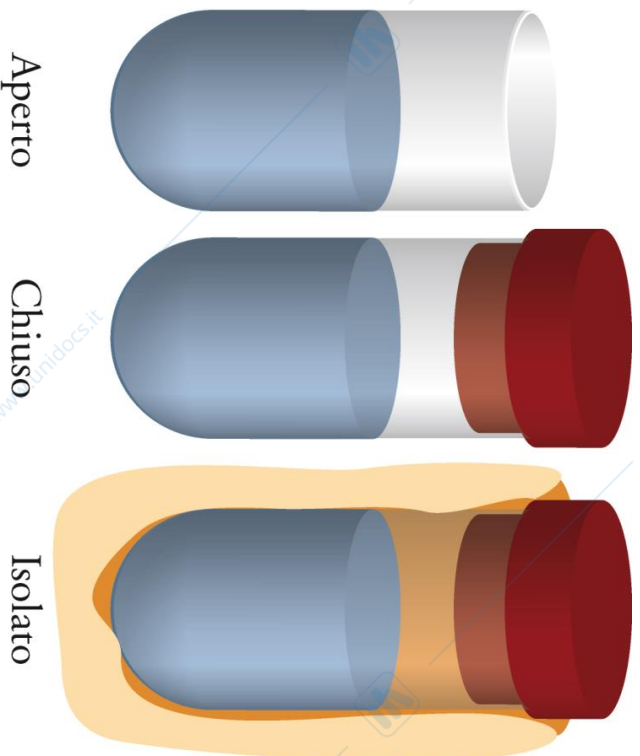
## Classificazione dei sistemi termodinamici

I sistemi termodinamici sono classificati a seconda delle restrizioni/vincoli che la **superficie di separazione (confine)** impone alle interazioni sistema-ambiente.

**Sistemi isolati:** non scambiano né energia né materia con l'esterno.

**Sistemi chiusi:** scambiano energia, ma non materia con l'esterno.

**Sistemi aperti:** scambiano sia energia sia materia con l'esterno.



## **Energia «esterna»**

Esistono forme di energia che dipendono grandezze che hanno riferimenti esterni al sistema.

Ad esempio, modificando l'altezza a cui si trova il sistema si modifica la sua energia potenziale gravitazionale che è riferita a una quota assunta come zero.

$$E_{Pgravitazionale} = m_{gas}gz$$

Se il sistema è in movimento sarà necessario considerare l'energia cinetica macroscopica del sistema rispetto a un riferimento inerziale.

## **Energia interna ed energia «esterna»**

- L'energia interna dipende solo da grandezze che descrivono le proprietà intrinseche (interne) del sistema.
- L'energia «esterna» è funzione di variabili il cui valore dipende da riferimenti spazio-temporali esterni al sistema stesso.

La termodinamica studia di norma l'energia interna.

La meccanica di sistemi conservativi si occupa di energia «esterna».

## Stato e variabili di stato

In generale, il termine stato si riferisce dipende dal tipo di studio che si esegue; ad esempio, nel caso di un sistema meccanico costituito da un punto materiale il suo **stato dinamico** è rappresentato dalla sua posizione e velocità (sei variabili dette coordinate meccaniche).

Nel caso di un sistema macroscopico, possiamo distinguere le variabili necessarie per descriverlo in **variabili esterne** e **variabili termodinamiche (interne)**.

Le variabili esterne sono così chiamate in quanto il loro valore dipende da **riferimenti spazio-temporali esterni al sistema stesso**. Esempi di variabili esterne sono la posizione del centro di massa e la velocità del sistema.

Le **variabili interne o termodinamiche** dipendono esclusivamente dalle **proprietà intrinseche (interne) del sistema**. Il volume, la pressione, la temperatura, il numero di moli, etc. sono esempi di grandezze che possono essere usate come variabili di stato termodinamiche.

## Equilibrio termodinamico

Tutti sistemi hanno la tendenza a evolvere verso **stati nei quali le proprietà sono determinate da fattori intrinseci** e non da influenze esterne precedentemente esercitate. Tali stati terminali, per definizione **indipendenti dal tempo**, sono chiamati **stati di equilibrio**.

Un sistema è detto in **equilibrio termodinamico** quando ha raggiunto una **situazione stazionaria** e tutte le sue **proprietà macroscopiche intrinseche** sono completamente specificate da un **limitato numero di grandezze macroscopiche indipendenti** il cui valore dipende solo dal sistema.

Un sistema in equilibrio **non ha cambiamenti fisici o chimici in corso e non ha memoria**, cioè le sue proprietà non dipendono da trasformazioni precedentemente subite.

## Energia interna di un fluido

Consideriamo un sistema costituito da un gas ideale monoatomico in condizioni stazionarie.

La **descrizione microscopica** del sistema richiede la conoscenza dello **stato dinamico di ciascuna particella**.

Questo significa un elevato numero di variabili, la posizione e la quantità di moto di ciascuna particella richiede  **$6N_i$  variabili**.

Lo stato dinamico delle particelle cambia continuamente a causa del moto caotico delle particelle.

Lo **stato macroscopico** del sistema si riferisce a **proprietà medie** e può essere **descritto da poche variabili**.

## Gas perfetto monoatomico

L'energia è la somma dell'energia di tutti gli atomi (gas monoatomico)

$$U = \sum_i N_i E_{ai} + \sum_i N_i \frac{1}{2} m v_i^2 = n \left( \tilde{U}_o + \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle \right) = n \left( \tilde{U}_o + \frac{3}{2} RT \right)$$

**L'energia  $U$**  del sistema è funzione di grandezze che dipendono esclusivamente dalle **proprietà intrinseche (interne) del sistema**

$$U = U(n, T)$$

## Fluidi reali

Nel caso di un fluido reale, a causa della presenza di forze intermolecolari dipendenti dalla distanza, **l'energia interna è funzione anche dal volume.**

$$U = U(n, T, V)$$

***In caso di miscela è necessario specificare le moli di ciascuna specie presente***

$$U = U(n_1, n_2, \dots, n_C, T, V)$$

Le variabili  $n_1, n_2, \dots, n_C, T, V$  definiscono lo stato di un fluido.

Abbiamo quindi che lo stato di un fluido è descrivibile mediante un numero limitato di variabili macroscopiche (variabili di stato).

La descrizione con un numero limitato di variabili è possibile se:

- il fluido è omogeneo (stesse proprietà macroscopiche in ogni suo punto) ;
- le sue condizioni non evolvono nel tempo.

## Stato termodinamico

Uno stato termodinamico è una condizione particolare del sistema nella quale tutte le **proprietà intrinseche macroscopiche sono ben definite**.

Esso è quindi **definito unicamente tramite variabili di stato (interne)** in quanto non interessano le proprietà macroscopiche non intrinsecamente dipendenti da esso (esterne).

Se non è specificato diversamente per **stato termodinamico si intende la condizione di equilibrio**, per cui di norma i termini stato e equilibrio sono interscambiabili in termodinamica classica.

In termodinamica classica si assume che lo stato termodinamico di un sistema sia completamente definito da **un numero limitato di variabili interne**.

## Funzioni di stato

Lo stato di un fluido è definibile dalle seguenti variabili di stato:  $n_1, n_2, \dots, n_C, T, V$

Consideriamo due stati A e B:

*stato A:*  $n_{1,A}, n_{2,A}, \dots, n_{C,A}, T_A, V_A$  e *stato B:*  $n_{1,B}, n_{2,B}, \dots, n_{C,B}, T_B, V_B$

La variazione di una funzione di stato dovuta a una trasformazione dallo stato A allo stato B è, ad esempio per l'energia interna di un fluido, uguale a

$$\Delta U = U_B - U_A = U(n_{1,B}, n_{2,B}, \dots, n_{C,B}, T_B, V_B) - U(n_{1,A}, n_{2,A}, \dots, n_{C,A}, T_A, V_A)$$

La variazione è la stessa indipendentemente dalla trasformazione se lo stato iniziale e finale sono i medesimi:

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_{A\gamma_1}^B dU = \int_{A\gamma_2}^B dU = \int_{A\gamma_3}^B dU$$

## Funzioni di stato

La variazione di una funzione di stato da B ad A ha segno opposto della variazione da A a B.

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = -\Delta U_{B \rightarrow A}$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$$

$$\Delta U_{B \rightarrow A} = U_A - U_B$$

Una trasformazione in cui lo stato iniziale e finale coincidono è detta ciclica, nel caso di una funzione di stato la variazione è nulla:

$$\oint_{\gamma} dU = 0$$

## Funzioni di stato

Il termine **funzione di stato** si riferisce in termodinamica a quelle grandezze il cui valore **dipende esclusivamente dallo stato interno** di norma di equilibrio del sistema.

Nel caso in cui il sistema passi da uno stato di equilibrio ad un altro, **la variazione di queste grandezze dipende unicamente dallo stato iniziale e dallo stato finale e non dal percorso seguito.**

Se una grandezza è esprimibile come una funzione di stato essa può anche essere usata, in un altro contesto, come variabile di stato e viceversa.

Le **grandezze selezionate per definire lo stato del sistema sono dette variabili di stato; le rimanenti, che sono quindi esprimibili in funzione delle variabili di stato sono dette funzioni di stato.**

## Funzioni di stato/variabili di stato

Lo stato di un gas ideale puro può essere completamente definito da tre variabili di stato.

Se le variabili scelte sono il numero di moli ( $n$ ), il volume ( $V$ ) e la temperatura ( $T$ ) allora la pressione ( $P$ ) è una funzione di stato di queste variabili:

$$P = f(n, V, T) = nRT/V.$$

Se le variabili selezionate sono il numero di moli ( $n$ ), il volume ( $V$ ) e la pressione ( $P$ ) allora la temperatura ( $T$ ) è espressa dalla seguente funzione di stato:  $T = f(n, V, P) = PV/nR$ .

## Lavoro e calore

**Il lavoro e il calore dipendono dalle interazioni tra il sistema e l'ambiente esterno**, per cui la loro variazione non dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema ma anche dalla trasformazione.

Ad esempio, **il lavoro di espansione dipende dalla pressione esterna**.

**Il calore trasferito dipende dalla temperatura esterna**.

**Il calore e il lavoro non sono funzioni di stato**.

$$W = \int_{A\gamma}^B dw \quad q = \int_{A\gamma}^B dq \quad \text{dipendono dalla trasformazione } \gamma$$

## **Grandezze estensive e grandezze intensive**

Le grandezze termodinamiche proporzionali alla estensione del sistema (per esempio la massa, il volume e il numero di moli) sono dette estensive.

Una **grandezza estensiva è additiva**, il suo valore totale è pari alla somma delle sue parti.

Le grandezze di un sistema che sono indipendenti dalla sua dimensione sono dette intensive (per esempio la pressione e la temperatura).

La distinzione tra grandezze estensive e intensive non è una dicotomia; infatti, ci sono grandezze che non sono né estensive né intensive (per esempio l'area di confine del sistema).

## **Trasformazione adiabatica**

Una trasformazione è detta adiabatica se è possibile trasferire energia solamente mediante lavoro.

## Primo principio

Esiste una **funzione di stato estensiva** chiamata **energia interna** la cui variazione tra due stati termodinamici in un **sistema chiuso** sottoposto a **una trasformazione adiabatica** è

$$\Delta U = -W_{ad} \text{ (convenzione tecnica)}$$

Abbiamo quindi che in termodinamica la **variazione di energia interna** è una **grandezza primitiva** introdotta come funzione di stato dal primo principio **senza alcuna ipotesi sulla struttura della materia**.

Adottando la **convenzione tecnica** sul segno del lavoro, la diminuzione di energia interna in un sistema chiuso è uguale al lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente. Se si adotta la **convenzione fisica**, il segno è opposto:

$$\Delta U = W_{ad} \text{ (convenzione fisica)}$$

## Definizione di calore

In un sistema non adiabatico, **l'energia trasferita in forme differenti dal lavoro è denominata calore.**

$q \triangleq \Delta U + w$  convenzione tecnica

$q \triangleq \Delta U - w$  convenzione fisica

Per cui

$\Delta U = q - w$  convenzione tecnica

$\Delta U = q + w$  convenzione fisica

**In entrambe le convenzioni, il calore è sempre positivo quando è ricevuto dal sistema, negativo quando è ceduto.**