

Liquidi e solidi

Nei solidi e nei liquidi le particelle sono vicine tra di loro e le proprietà dei liquidi, come il punto di ebollizione, la tensione di vapore, la viscosità ed il calore di vaporizzazione, dipendono dall'entità delle attrazioni intermolecolari.

Lo stesso vale per alcune delle proprietà dei solidi quali il punto di fusione ed il calore di fusione.

Le forze intermolecolari sono forze che agiscono tra gli atomi e le molecole.

Queste forze sono più deboli delle forze di legame chimico tra gli atomi nelle molecole.

Energia di reazione

Per scindere una mole di acqua in fase vapore sono necessari 927 kJ.



invece



Questo indica che le forze di attrazione intermolecolare che si esercitano tra le molecole di acqua, dovute al legame ad idrogeno, sono più deboli rispetto a quelle coinvolte nel legame covalente.

Le forze intermolecolari sono le responsabili delle fasi condensate (liquidi e solidi).

Forze di attrazione intermolecolare

Interazione di tipo ione-ione

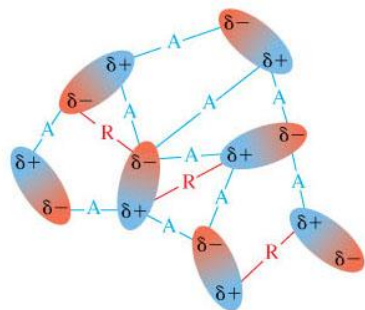
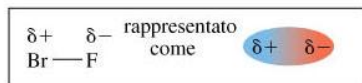
L'energia di attrazione tra due ioni di carica opposta è direttamente proporzionale al prodotto delle cariche degli ioni e inversamente proporzionale alla distanza.

I composti ionici come il K_2SO_4 , NaCl sono mantenuti uniti mediante questo tipo di forze elettrostatiche. Il legame ionico è forte e questi composti hanno temperature di fusione relativamente alti.

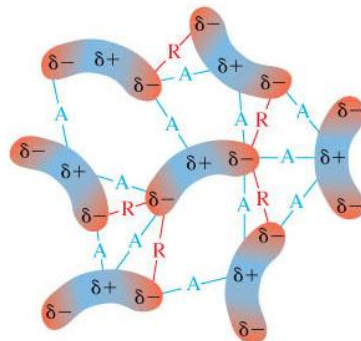
Interazione Dipolo-Dipolo

Interazioni tipo dipolo-dipolo permanente hanno luogo tra molecole covalenti polari a causa delle forze di attrazione che si stabilisce tra gli atomi aventi carica parziale $-\delta$ di una molecola e quelli con carica parziale $+\delta$ di un'altra.

Queste forze tra dipoli diminuiscono come $1/d^4$. E sono efficaci solo per distanze piccole.



(a)



(b)

Figura 13-3 Interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari. (a) Fluoruro di bromo, BrF . (b) Biossido di zolfo, SO_2 . Per ciascuna molecola polare, le regioni caratterizzate da una carica negativa elevata ($\delta-$) sono colorate in rosso, quelle aventi un'elevata carica positiva ($\delta+$) in blu. Le forze di attrazione sono indicate con A, quelle di repulsione con R. Le molecole tendono a disporsi in modo tale da massimizzare le attrazioni, portando le regioni di carica opposta vicine e a minimizzare le repulsioni allontanando le zone aventi carica uguale.

Legame ad idrogeno

Il legame ad idrogeno è un caso speciale di una interazione dipolo-dipolo molto forte.

Molecole covalenti polari che contengono un atomo di H legato tra le seguenti specie atomiche F, O o N (tutte di piccole dimensioni e molto elettronegative) formano legami ad idrogeno forti.

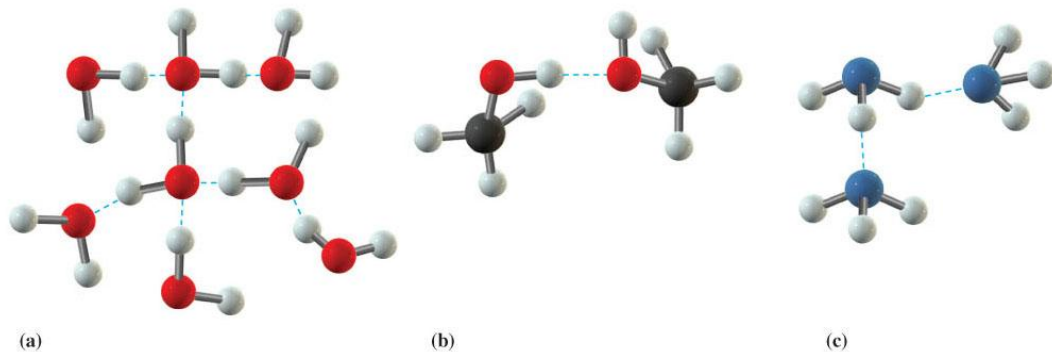


Figura 13-4 Legame ad idrogeno (indicato con le linee tratteggiate) in (a) acqua, H₂O; (b) alcol metilico, CH₃OH; (c) ammoniac, NH₃. Il legame ad idrogeno è riconducibile ad un'interazione molto forte tra dipoli.

Punti di ebollizione di idruri

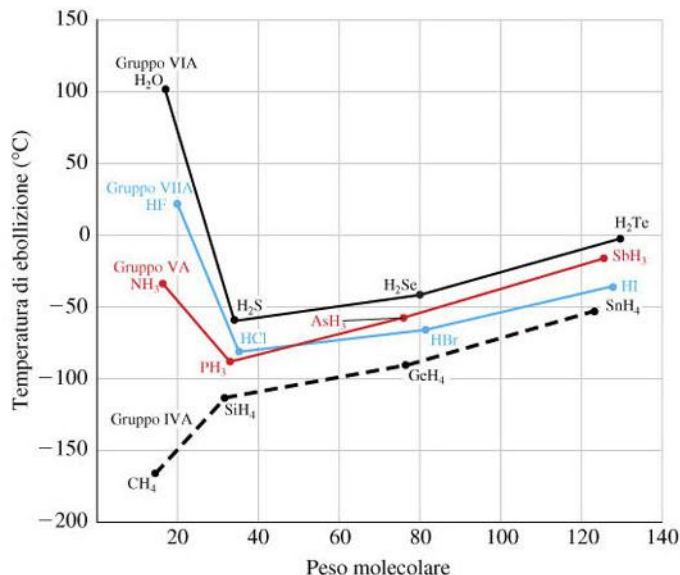


Figura 13-5 Punti di ebollizione di alcuni idruri in funzione del peso molecolare. I punti di ebollizione di NH₃, H₂O e HF sono insolitamente elevati se confrontati con quelli degli altri idruri appartenenti allo stesso gruppo a causa del legame ad idrogeno. La differenza di elettronegatività tra H e C è piccola ed il carbonio non possiede elettroni non di legame; pertanto CH₄ non dà legami ad idrogeno. All'aumentare del peso molecolare aumenta anche il numero di elettroni e come conseguenza la nuvola elettronica si deforma più facilmente causando un aumento delle forze di dispersione. Questo incremento è responsabile dell'aumento dei punti di ebollizione osservato per gli idruri di ciascun gruppo nei quali non si stabiliscono legami ad idrogeno.

Forze di dispersione (Fritz London)

Le forze di dispersione sono delle deboli forze di attrazione che operano a distanze molto corte dal momento che variano come $1/d^7$. Sono le uniche forze di interazione intermolecolari presenti in sostanze costituite da molecole simmetriche apolari come SO_3 , CO_2 , O_2 , N_2 e nei gas nobili.

Le forze di dispersione di dispersione nascono dall'attrazione che si esercita tra il nucleo di un atomo e la nuvola elettronica di un altro appartenente ad una molecola vicina, attrazione che induce la formazione di dipoli temporanei negli atomi o molecole vicine.

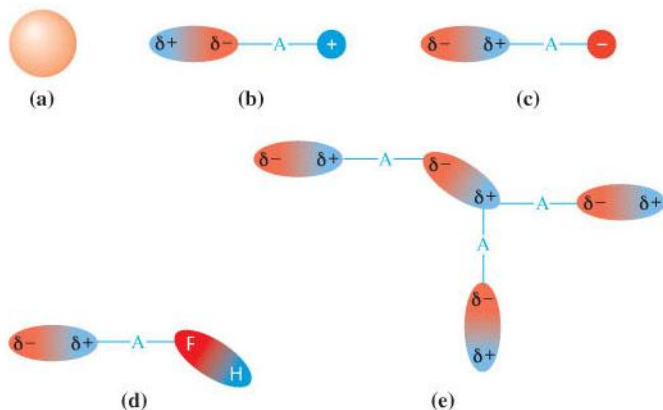


Figura 13-6 Nella figura viene illustrato come può essere indotto un dipolo temporaneo in un atomo. (a) Un atomo isolato di argon non è sede di un dipolo dal momento che è caratterizzato da una distribuzione di carica sferica. (b) Quando un catione si avvicina all'atomo di argon, la porzione più esterna della nuvola elettronica di quest'ultimo è debolmente attratta dalla carica positiva dello ione. Come conseguenza sull'atomo di argon è indotto un debole dipolo *temporaneo*. (c) Il dipolo temporaneo sull'atomo di argon può essere indotto anche da un anione. (d) Anche l'avvicinarsi di una molecola dotata di un dipolo permanente, come per esempio HF, può provocare la polarizzazione temporanea dell'atomo di argon. (e) Nell'argon puro, quando due atomi si trovano molto vicini l'uno all'altro si ha la formazione di un dipolo temporaneo in entrambi, dal momento che la nuvola elettronica di ciascun atomo è sia attratta dal nucleo che respinta dalla nuvola elettronica dell'altro. I dipoli temporanei che si originano sono la causa delle deboli attrazioni che si esercitano tra gli atomi di argon.

Le molecole vengono polarizzate molto più facilmente che non gli atomi isolati.

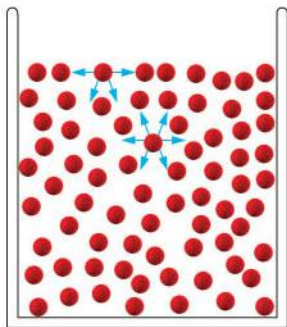
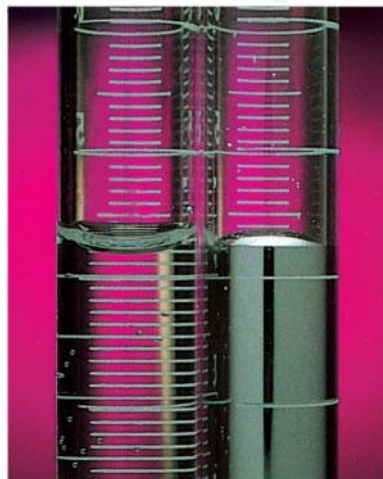


Figura 13-8 Rappresentazione, a livello molecolare, delle forze attrattive cui sono soggette le molecole che si trovano sulla superficie di un liquido o al suo interno.



Charles D. Winters

Figura 13-9 Il menisco che si osserva in un tubo di vetro dove è contenuta acqua (a sinistra) e mercurio (a destra).

Evaporazione

L'evaporazione è il processo attraverso il quale le molecole sulla superficie di un liquido lasciano la superficie e vanno in fase gassosa.

Le molecole per passare in fase gassosa debbono avere una energia cinetica minima. La velocità di evaporazione aumenta con la temperatura.

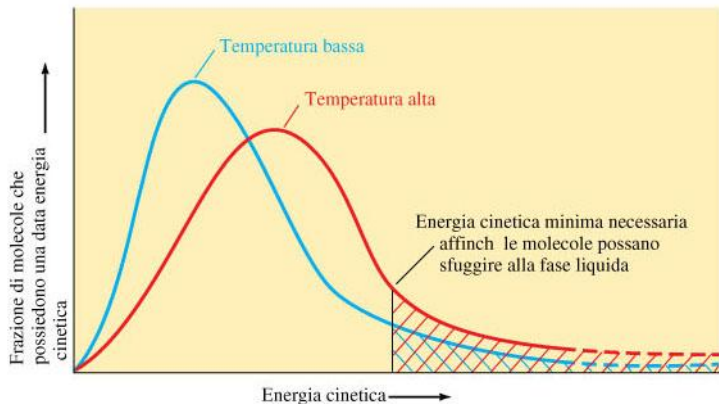
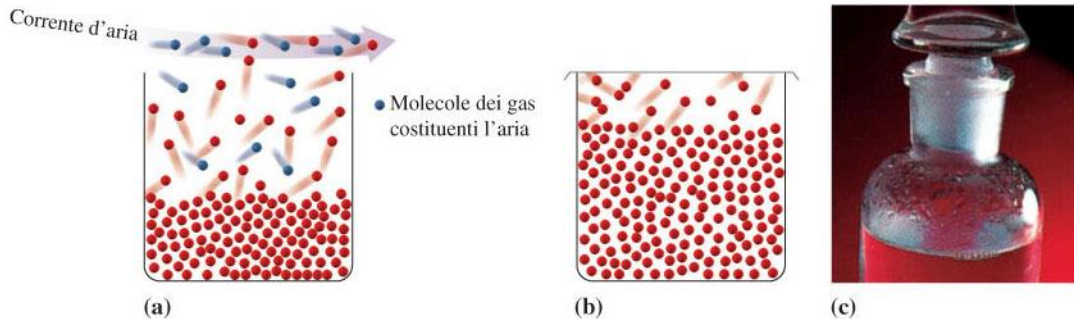


Figura 13-11 Curve di distribuzione dell'energia cinetica delle molecole costituenti un liquido a differenti temperature. Minore è la temperatura, più bassa è la frazione di molecole che hanno l'energia necessaria per sfuggire alla fase liquida, pertanto l'evaporazione è più lenta e la tensione di vapore (Paragrafo 13-7) all'equilibrio è più bassa.



Charles Steele

Figura 13-10 (a) Un liquido evapora continuamente da un recipiente aperto. (b) In un recipiente chiuso la fase liquida e quella vapore sono in equilibrio tra loro quando le molecole tornano in fase liquida con la stessa velocità con cui l'abbandonano. (c) Una bottiglia all'interno della quale si è stabilito l'equilibrio liquido-vapore. La presenza di alcune gocce indica l'avvenuta condensazione.

Tensione di vapore

All'equilibrio, fissata la temperatura, la pressione parziale esercitata dalle molecole in fase vapore sopra la superficie del liquido è detta **tensione di vapore (p_v)** del liquido a quella temperatura. Poiché la velocità di evaporazione aumenta con la temperatura, la tensione di vapore dei liquidi aumenta sempre all'aumentare della temperatura.

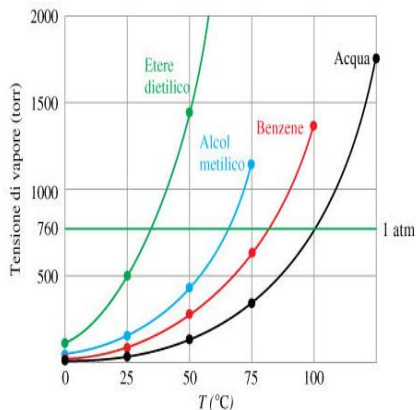


Figura 13-13 Curve delle tensioni di vapore dei liquidi riportati in Tabella 13-4. La temperatura *normale* di ebollizione di un liquido è la temperatura alla quale la sua tensione di vapore uguaglia 1 atmosfera. I punti normali di ebollizione sono: 100°C per l'acqua; 80.1°C per il benzene; 65.0°C per l'alcol metilico e 34.6°C per l'etere dietilico. Notare che l'aumento della tensione di vapore *non* è lineare con la temperatura.

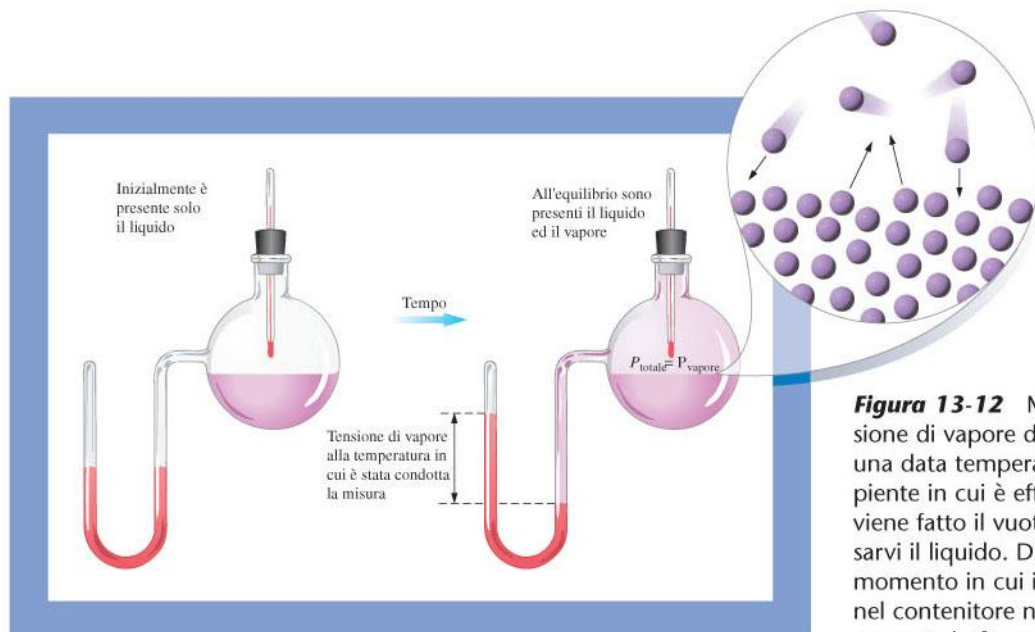


Figura 13-12 Misura della tensione di vapore di un liquido ad una data temperatura. Nel recipiente in cui è effettuata la misura viene fatto il vuoto prima di versarvi il liquido. Di conseguenza nel momento in cui il liquido è messo nel contenitore nessuna molecola è presente in fase gassosa e la pressione è zero. Quindi parte del liquido evapora fino a che non si stabilisce l'equilibrio. La differenza di altezza della colonna di mercurio è una misura della tensione di vapore del liquido alla temperatura a cui è stata condotta l'esperienza.

Punto di ebollizione e distillazione

Quando un liquido è riscaldato la sua **tensione di vapore** aumenta e quando il suo valore raggiunge la **pressione atmosferica** si ha l'**ebollizione**.

Questo punto viene detto **punto di ebollizione** ed è la temperatura alla quale la sua tensione di vapore eguaglia la pressione esterna.

Il **punto normale di ebollizione** è la temperatura alla quale la pressione di vapore di un liquido è esattamente uguale a una atmosfera (760 mm)



Figura 13-14 Apparecchio per la distillazione in laboratorio. Durante la distillazione di un liquido non puro, le sostanze non volatili rimangono nel pallone di distillazione. Il liquido vaporizza e poi condensa prima di arrivare nel pallone di raccolta. Se il campione contiene sostanze infiammabili è pericoloso usare delle fiamme libere per scaldarlo. In questi casi è preferibile usare un'altra fonte di calore, come ad esempio una piastra elettrica.

Curva di riscaldamento a pressione costante

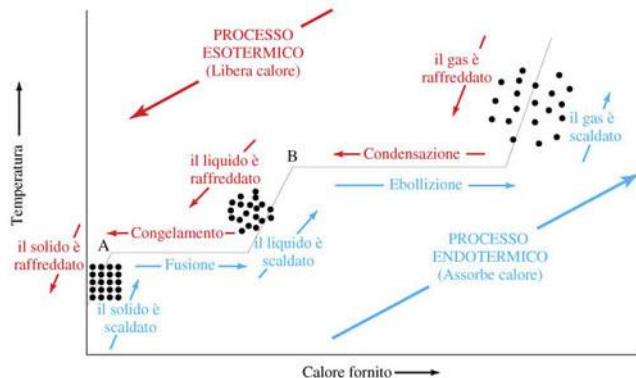
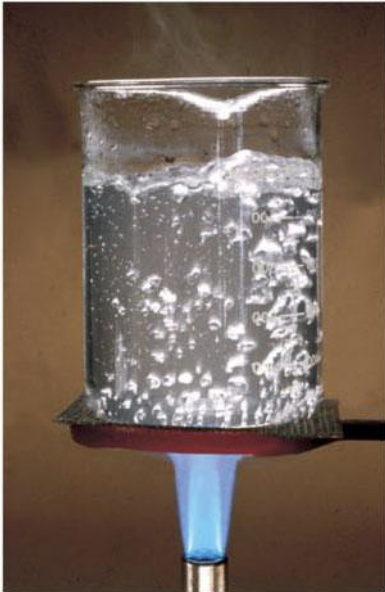


Figura 13-15 Tipica curva di riscaldamento a pressione costante. Quando viene fornito del calore ad un solido che si trova al di sotto del suo punto di fusione, la temperatura del solido aumenta fino a quando esso raggiunge il suo punto di fusione (A). In questa regione del diagramma la pendenza è piuttosto ripida a causa del basso calore specifico dei solidi [ad esempio $2.09 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ per $\text{H}_2\text{O(s)}$]. Se viene fornito calore ad un solido che si trova al suo punto di fusione, la sua temperatura rimane costante fino a quando tutto il solido è fuso, poiché il processo di fusione richiede un apporto di energia. La lunghezza di questo segmento orizzontale è proporzionale al calore di fusione della sostanza, maggiore è il calore di fusione della sostanza, più è lungo questo segmento. Quando tutto il solido è fuso, il riscaldamento del liquido ne determina un aumento di temperatura fino a che non viene raggiunto il punto di ebollizione (B). La pendenza di questo segmento è meno ripida di quella relativa al riscaldamento del solido perché il calore specifico di un liquido è generalmente maggiore di quello del corrispondente solido [ad esempio $4.18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ per $\text{H}_2\text{O(l)}$]. Se si somministra calore ad un liquido quando questo si trova al suo punto di ebollizione, il calore viene assorbito dal liquido che bolle. Il segmento orizzontale è più lungo del precedente perché il calore di vaporizzazione di una sostanza è sempre maggiore del suo calore di fusione. Quando tutto il liquido è passato in fase gassosa (vapore), fornendo ulteriore calore si provoca un innalzamento della temperatura del gas. Questo segmento del diagramma ha una pendenza molto grande a causa del relativamente basso calore specifico dei gas [ad esempio $2.03 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ per $\text{H}_2\text{O(g)}$]. Ciascun passaggio può essere condotto in direzione contraria sottraendo un'uguale quantità di calore.

Trasformazioni di fase



Charles D. Winters

Durante una qualunque trasformazione di fase:

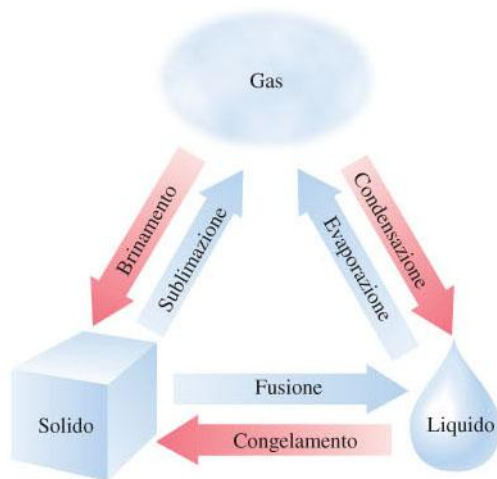
liquido $\rightleftharpoons$ gas

e

solido $\rightleftharpoons$ liquido

la temperatura si mantiene costante.

Transizione fra i tre stati della materia



Transizioni fra i tre stati della materia. I passaggi di stato evidenziati in blu sono endotermici (del calore è assorbito dall'esterno), quelli mostrati in rosso sono esotermici (del calore è ceduto all'ambiente).

DIAGRAMMI DI STATO

I **diagrammi di stato** mostrano i campi di stabilità delle diverse fasi di una sostanza in funzione della temperatura e della pressione di un sistema chiuso all'equilibrio.

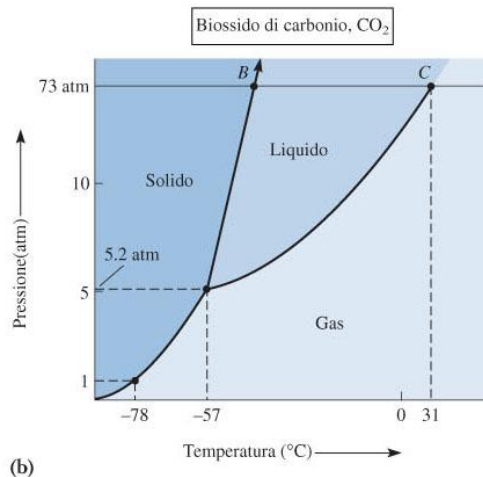
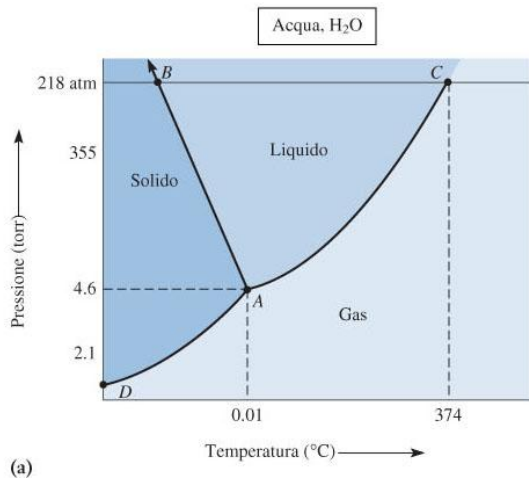
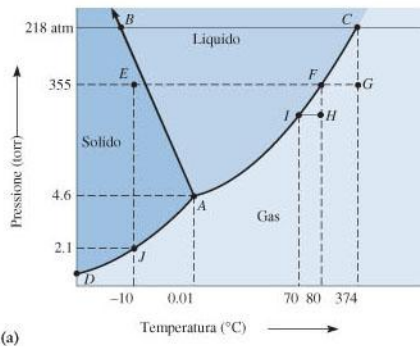


Figura 13-17 Diagrammi di stato (non in scala). (a) Diagramma di stato dell'acqua. Per l'acqua ed altre pochissime sostanze per le quali il corrispondente solido è meno denso del liquido, la curva di equilibrio solido-liquido (AB) ha pendenza negativa. (b) Diagramma di stato per il biossido di carbonio. In questo caso, poiché la fase solida è più densa di quella liquida, la curva di equilibrio solido-liquido ha pendenza positiva. È questo il caso della maggior parte delle sostanze.



(a)

La curva **A-C** è la curva di tensione di vapore

La curva **A-B** rappresenta l'equilibrio liquido-solido

Punto **A** punto triplo, coesistono le tre fasi.

La curva **A-D** è la curva di sublimazione.

Punto **C**, è detto punto critico. Non esiste una fase gassosa e una fase liquida distinta