

FORZE INTERMOLECOLARI e di *Van der Waals*  
(tra Atomi, Ioni e Molecole Diverse)

Tipo di interazione	Dipendenza da d	Energia per d = 5 Å	Enti interagenti
Ione-Ione	1/d	250	Ioni permanenti
Ione-Dipolo	1/d <sup>2</sup>	15	
Dipolo-Dipolo	1/d <sup>3</sup>	2	Molecole polari stazionarie
	1/d <sup>6</sup>	0.3	Molecole polari in rotazione
Dispersione (di London)	1/d <sup>6</sup>	2	Tutte le molecole
Legame ad Idrogeno	a contatto	20	N,O,F e H <sup>δ+</sup>

$$E(1/d) = E_0 + a(1/d) + b(1/d^2) + c(1/d^3) + \dots$$

Sviluppo in serie di E vs. 1/d

## Legame ionico ed Interazione Colombiana

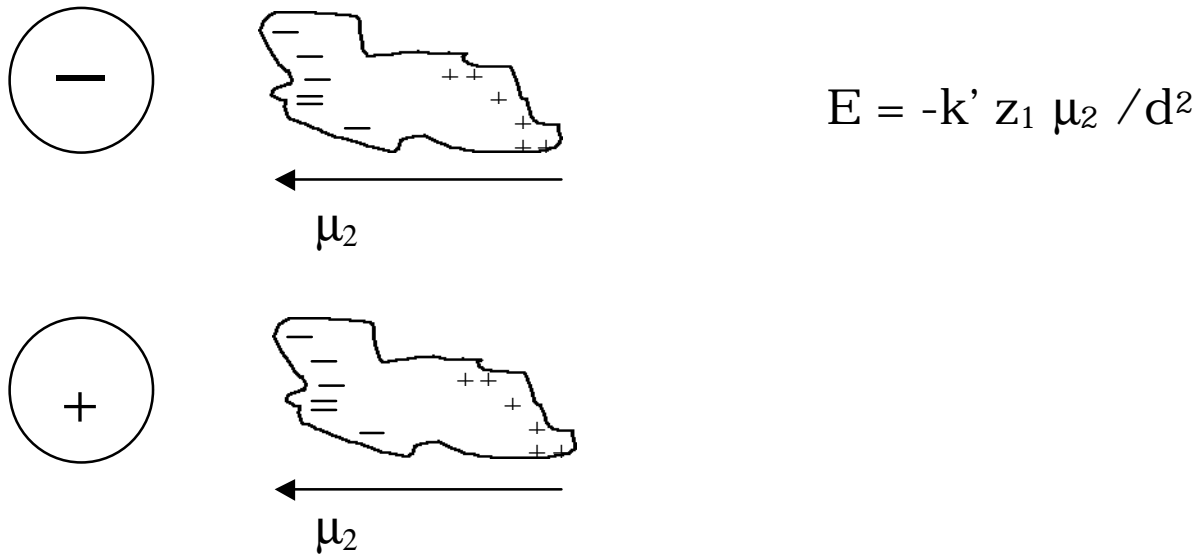
$$E = -k z_1 z_2 / d$$

Solido	p.f. (°C)	p.e. (°C)	note
LiF	842	1676	d(Li-F) < d(Li-Cl)
LiCl	614	1382	
NaCl	801	1413	
KCl	776	1500	
MgCl <sub>2</sub>	708	1412	
CaCl <sub>2</sub>	782	2000	
MgO	2800	3600	Ioni piccoli
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2015	2980	Alta carica

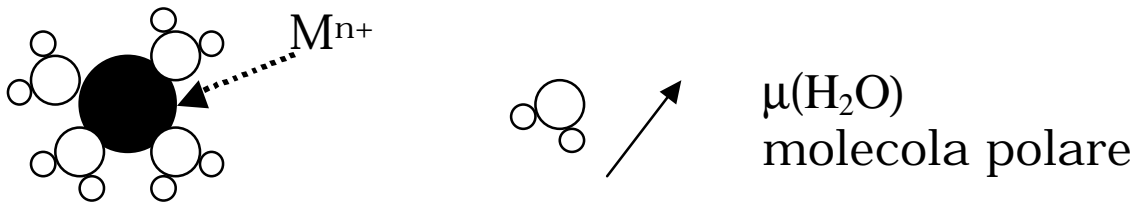
Proprietà di gruppo:

Solido	p.f. (°C)	
LiCl	614	Legame parzialmente covalente
NaCl	801	↓ Aumento di d(M-X)
KCl	776	
RbCl	715	
CsCl	645	

## Interazioni ione - dipolo permanente

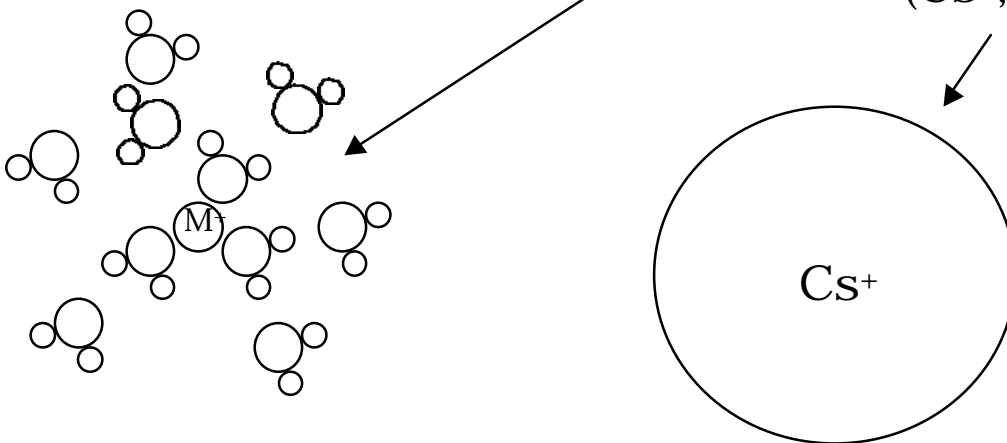


## Fenomeno di solvatazione (ed idratazione)

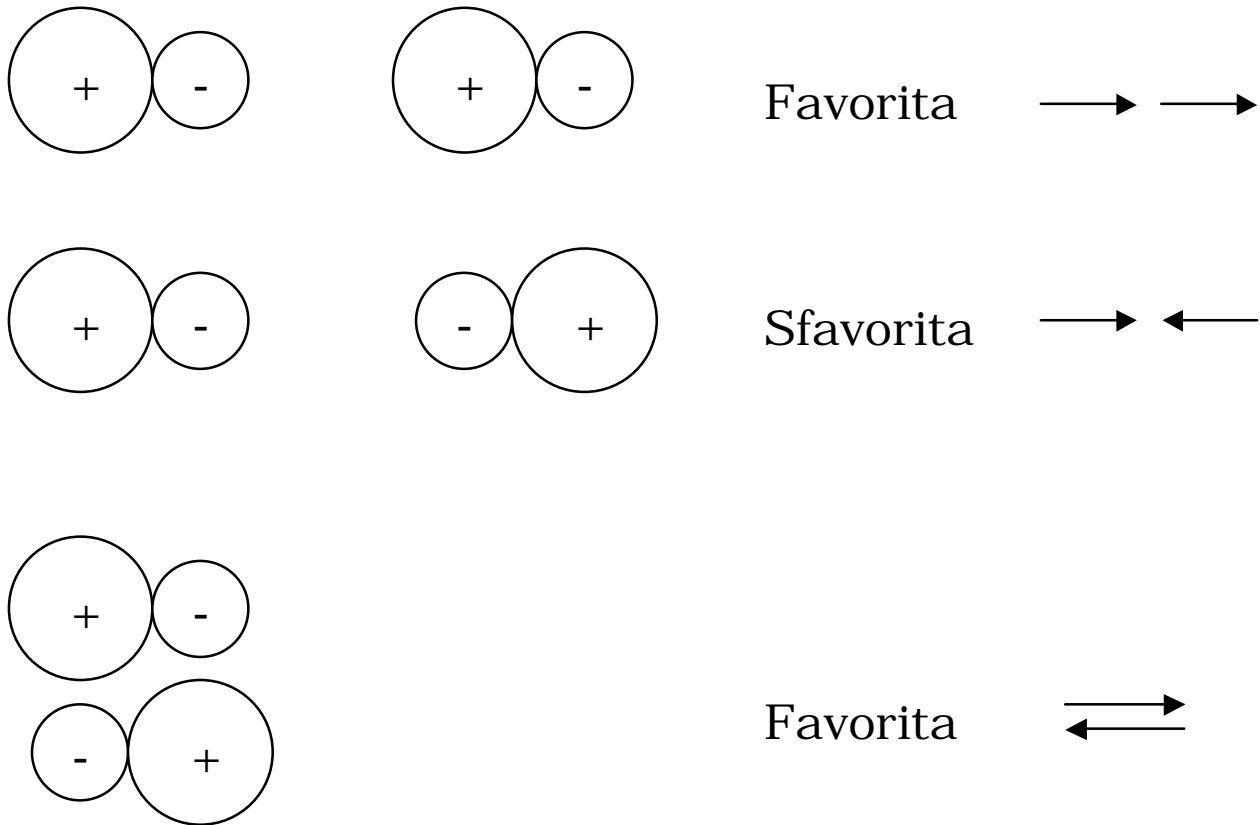


I cationi piccoli ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{++}$ ) si circondano di (fino a) 15-20 molecole d'acqua in diversi gusci di idratazione.

I cationi grandi non sono praticamente solvatati ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ )



## Interazioni dipolo permanente - dipolo permanente (tra molecole polari)



$$E = -k'' \mu_1 \times \mu_2 / d^3$$

$E \propto -1/d^6$  per molecole in rotazione (gas e liquidi)

---

Forze di London, tra dipoli temporanei:

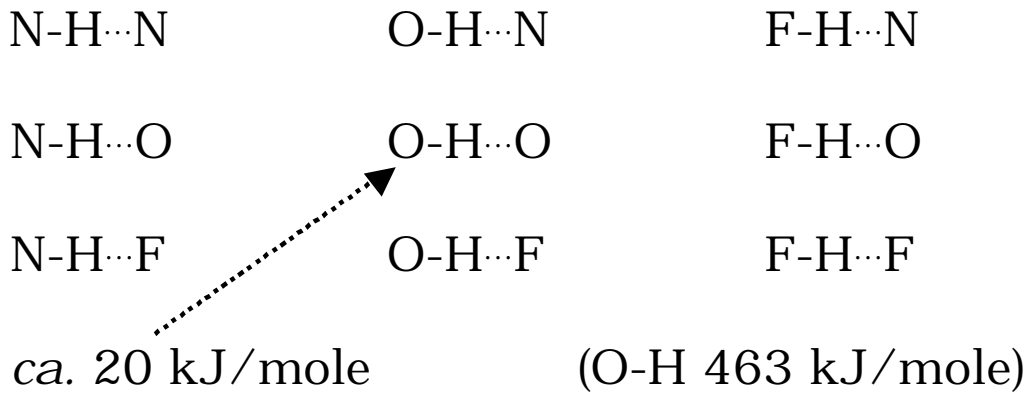
$$E = \propto -\alpha_1 \times \alpha_2 / d^6 \quad \alpha = \text{polarizzabilità (softness)}$$

Comportamento chimico-fisico di  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$  e  $F_2$

Solido volatile, liquido, gas

## LEGAME AD IDROGENO

(un H a ponte fra due atomi molto elettronegativi, N,O,F)



punti di ebollizione, °C

CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
-161.5	<b>-34.4</b>	<b>100.0</b>	<b>19.9</b>
	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
	-87.7	-60.3	-85.1
			HBr
			-66.7



Dimero dell'acido acetico (**inter**molecolare)

2-Amminofenolo (**intra**molecolare):

NH<sub>2</sub> molto poco basico

## LO STATO LIQUIDO

*Incompressibilità:  $dV/dP \gg 0$*

Le molecole non hanno spazio libero tra di loro: ogni tentativo di comprimere un liquido trova resistenza dovuta a forze repulsive dettate dalle nuvole elettroniche di molecole adiacenti.

*Volume proprio:  $V \gg$  costante, ovvero  $r \gg$  costante*

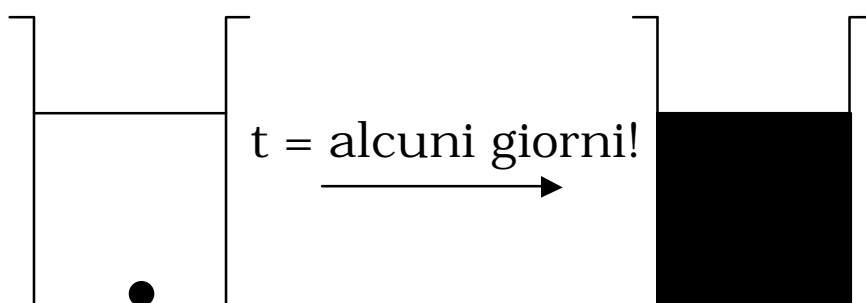
Il volume è indipendente dalla forma e dimensioni del recipiente.

*Assenza di forma caratteristica:*

Il liquido è soggetto a gravità ed assume la forma del recipiente. Le molecole si muovono in continuazione e 'scivolano' le une sulle altre, non occupando una posizione fissa nello spazio.

*Velocità di diffusione lenta:*

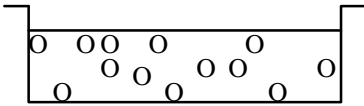
Il cammino libero medio è molto piccolo. Ci sono moltissimi urti.



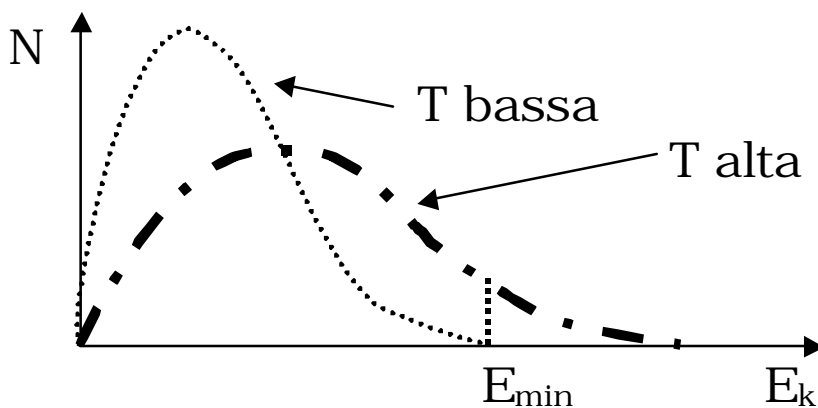
Per un gas, a T ambiente,  $t =$  *alcuni secondi*, o meno!

# EVAPORAZIONE

In un liquido, le molecole sono in perenne agitazione, ed alcune possono 'scappare' dalla superficie, evaporando.



Distribuzione delle energie cinetiche in un liquido



$E_{min}$  = Energia *minima* perché una molecola

- 1) che sia in prossimità della superficie
- 2) che viaggi dal liquido verso l'esterno  
deve avere per passare nella *fase gassosa*

Per un sistema  
non isolato

L'evaporazione  
continua  
a completezza

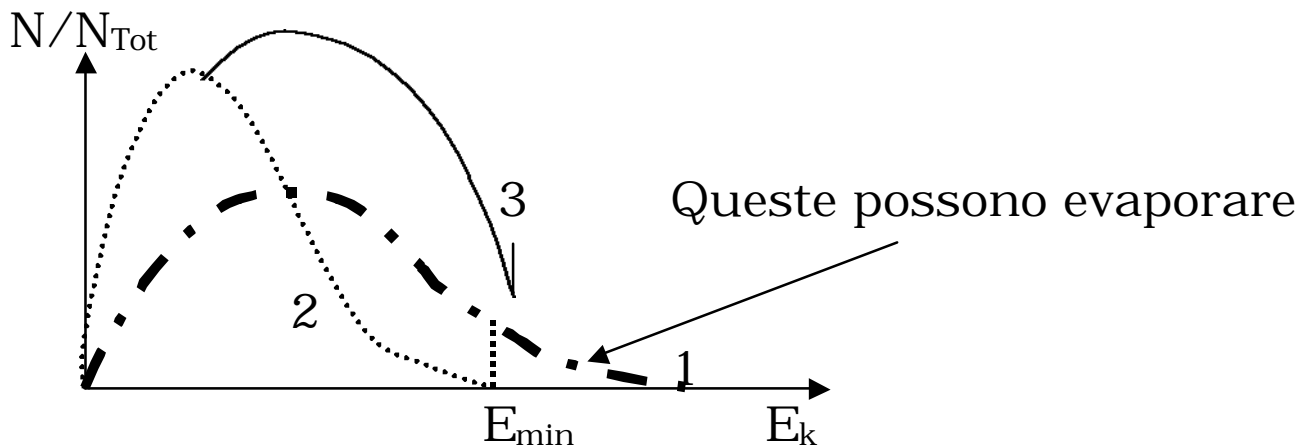
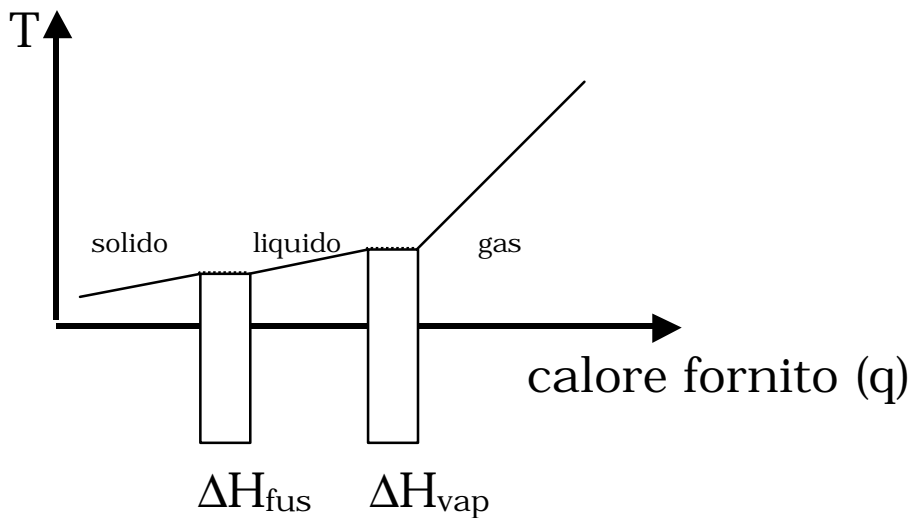
*Un bicchiere  
d'acqua all'aria  
evapora completamente*

Per un sistema  
isolato

L'evaporazione rallenta  
gradualmente e raffredda  
il liquido

*E' possibile conservare  
azoto liquido in un Dewar  
a  $-190^{\circ}\text{C}$  per molte ore*

## Curva di riscaldamento di un solido e passaggi di stato



- 1) Distribuzione a  $T_0$
- 2) Distribuzione dopo parziale evaporazione
- 3) Scaldo in bagno termico e 'risistemo' la curva iniziale

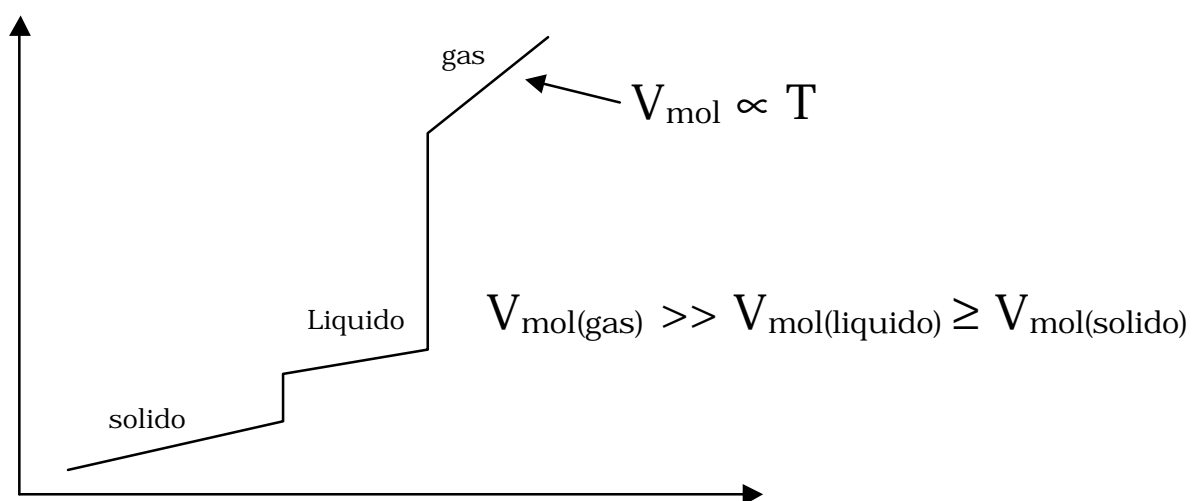
Scaldando in continuazione, durante il processo di evaporazione, *non* aumento le  $T$  del liquido, *ma* aumento il numero di particelle di liquido in grado di passare nella fase gassosa



## Correlazione proprietà termodinamiche e p.e.

Sostanza	Nome	$\Delta H_v$ (kJ/mole)	p.e. (°C)	Stato a RT
H <sub>2</sub>	idrogeno	0.9	-253	gas
CH <sub>4</sub>	metano	10.4	-164	gas
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentano	27.0	36.1	liquido
CCl <sub>4</sub>	tetracloruro di carbonio	30.0	76.7	liquido
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzene	30.8	80.2	liquido
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	alcol etilico	38.6	78.5	liquido
H <sub>2</sub> O	acqua	40.7	100.0	liquido
Hg	mercurio	59.3	357	liquido
NaCl	cloruro di sodio	207	1465	solido
C	grafite	612	4830	solido

*Volume molare*: Volume occupato da una mole di sostanza a certe condizioni di T e P.



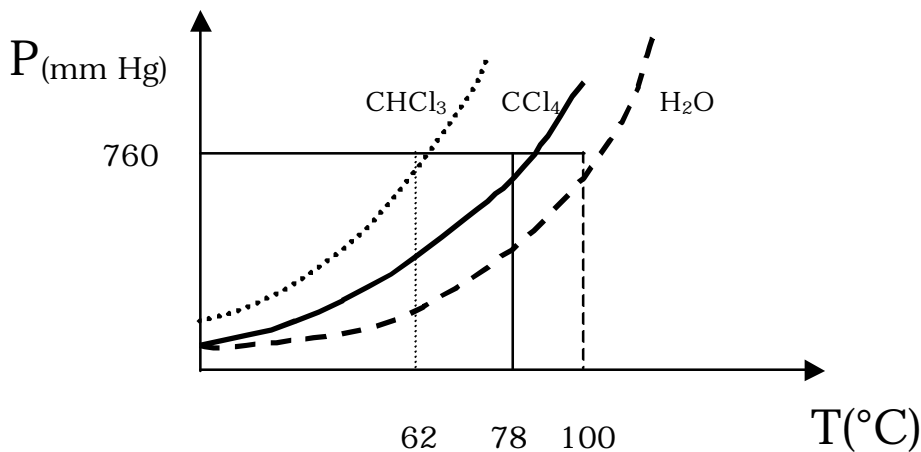
*Tensione di vapore (pressione di vapore, vapor pressure)*

- Pressione che il vapore di un liquido esercita, in equilibrio dinamico, sul liquido stesso, anche in assenza di altri aeriformi.

Un liquido è tanto più volatile, quanto maggiore è la sua tensione di vapore ( $p^0_{\text{liquido}}$ )

- $\text{CHCl}_3$  è più volatile di  $\text{CCl}_4$ , che è più volatile di  $\text{H}_2\text{O}$

*Variazione della tensione di vapore con la temperatura:*



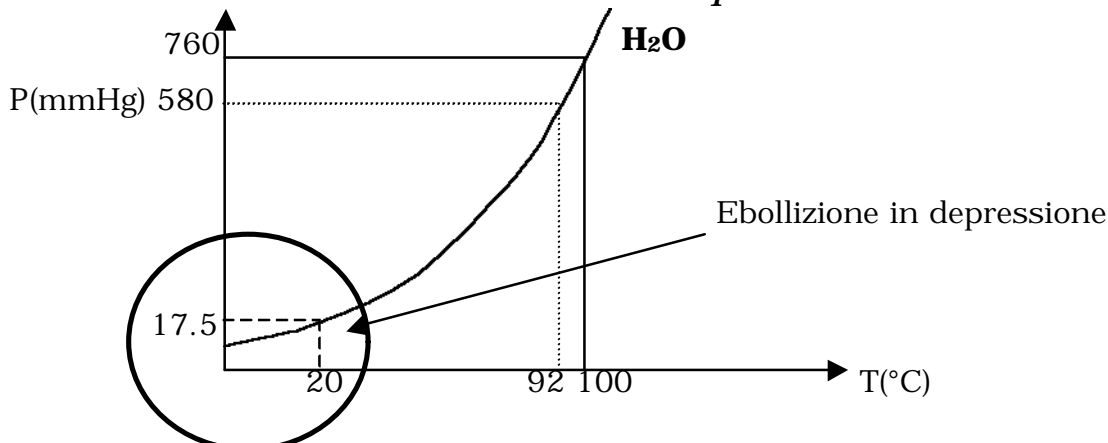
sperimentalmente:  $dp^0/dT > 0$

Equazione di Clausius-Clapeyron:  $dp^0/dT = DH_{\text{vap}}/RT^2$

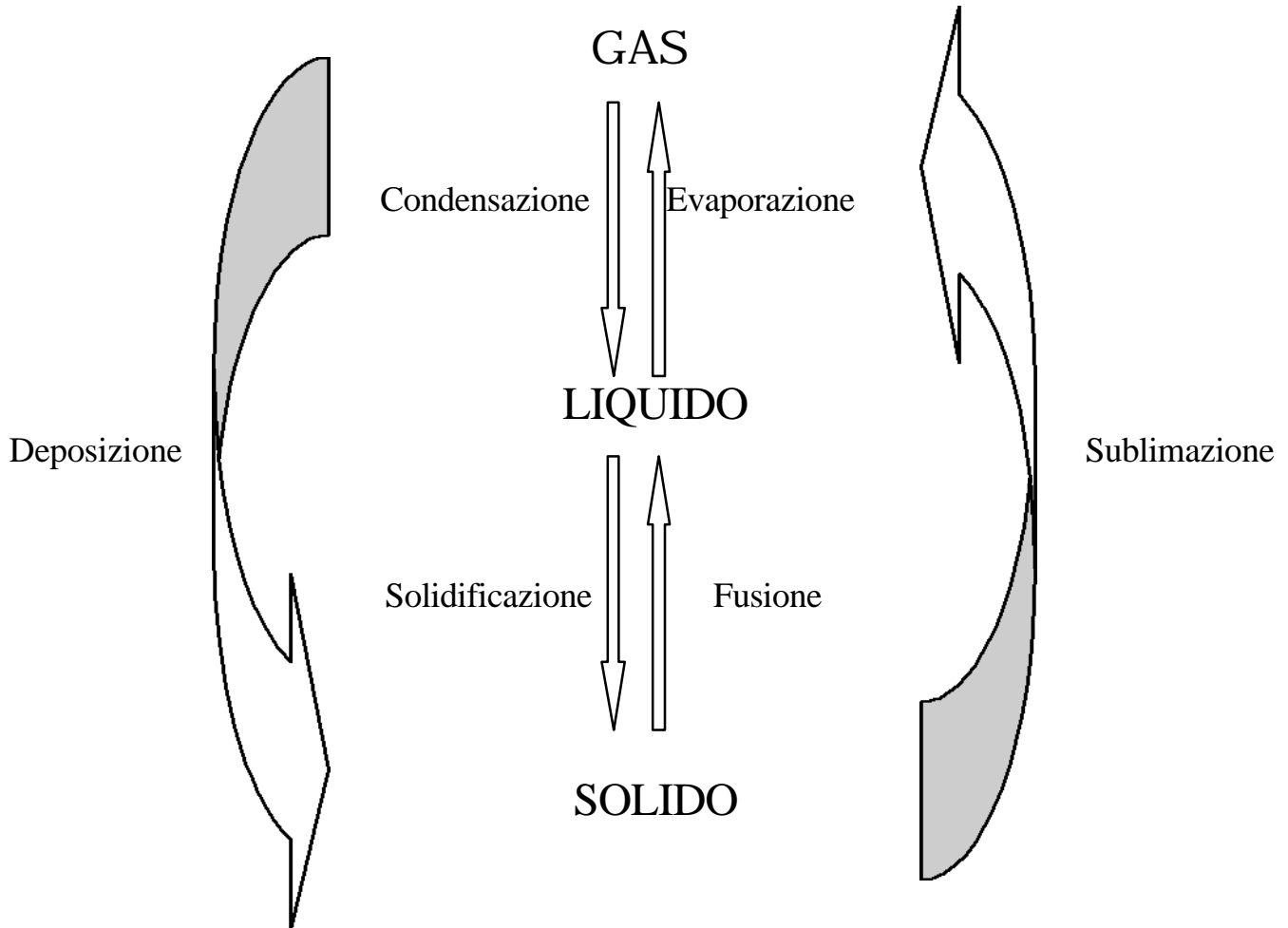
*Punto di ebollizione:*

Temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido ( $p^0_{\text{liquido}}$ ) diventa uguale alla pressione esterna.

*Punto di ebollizione normale: quando la  $P_{\text{est}}$  è 1 atm.*



# TRASFORMAZIONI DI FASE



Ogni trasformazione di fase comporta un trasferimento di calore detto:

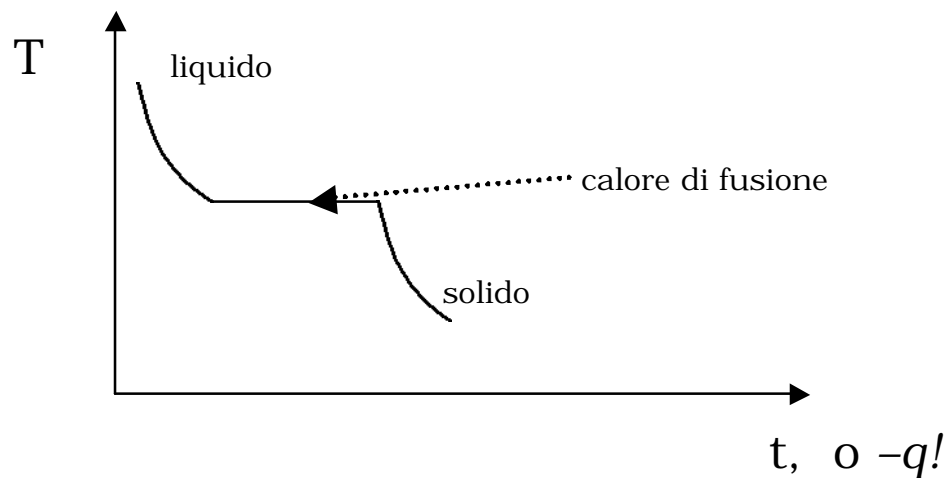
*CALORE LATENTE o ENTALPIA MOLARE di, p.es., fusione*

In realtà esistono molte altre trasformazioni, tipo le solido-solido, le solido-vetro (*glass transition*), etc.

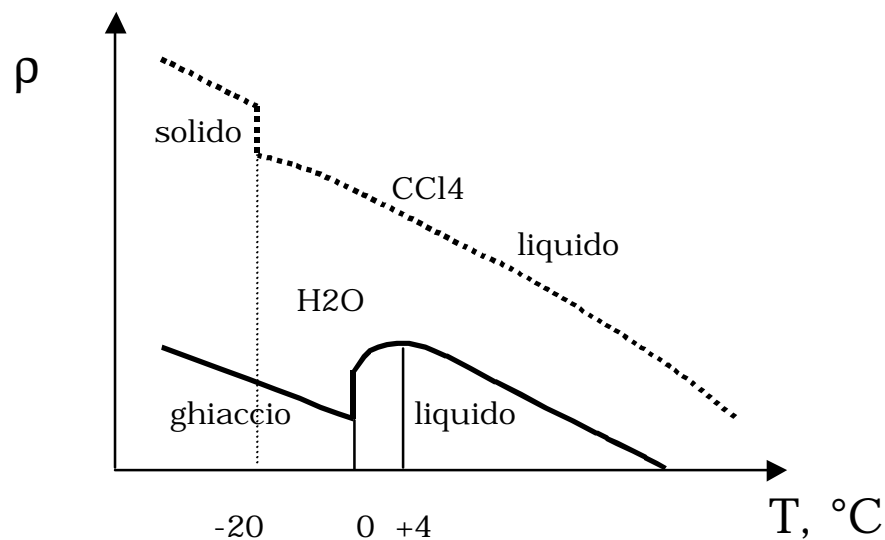
## TRASFORMAZIONE LIQUIDO-SOLIDO – SOLIDIFICAZIONE

Quando la temperatura di un liquido viene progressivamente abbassata, le molecole non sono più in grado di muoversi liberamente le une sulle altre, ma sono solo in grado di 'oscillare' intorno a posizioni relative fisse:

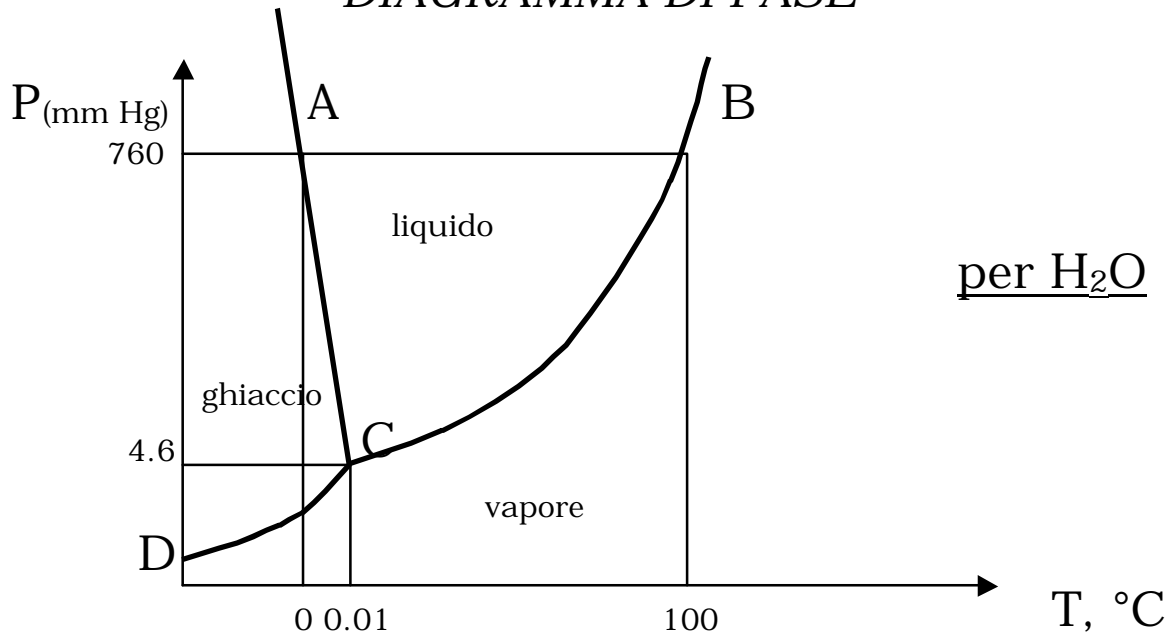
si ha *congelamento o solidificazione*.



*Come varia la densità nel processo di solidificazione?*



## DIAGRAMMA DI FASE



- A = punto di congelamento normale (a 760 mm Hg) = 0°C
- B = punto di ebollizione normale (a 760 mm Hg) = 100°C
- C = **punto triplo** (4.6 mm Hg, 0.01°C): *coesistono 3 stati!*

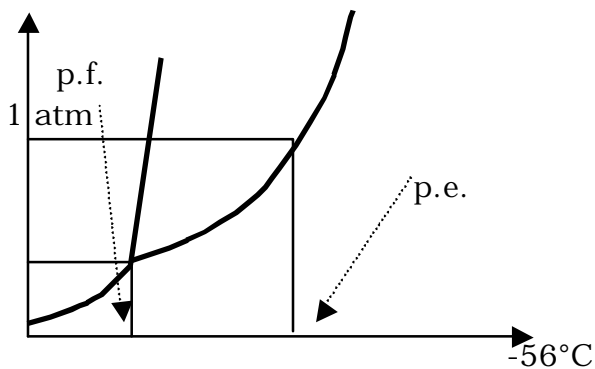
Curva C-B: tensione di vapore di H<sub>2</sub>O liquida

Curva D-C: tensione di vapore di H<sub>2</sub>O solida

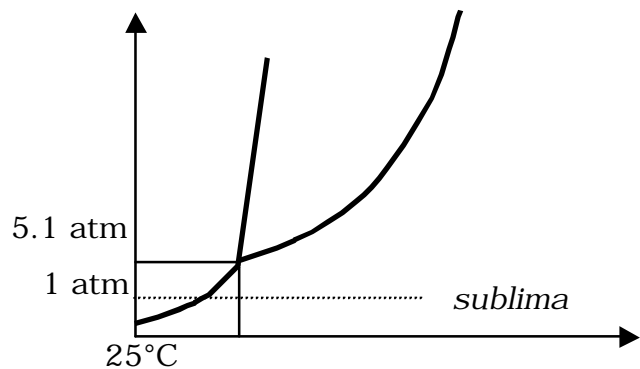
Curva C-A: curva di equilibrio ghiaccio-liquido

*(praticamente costante a ca. 0°C)*

Per la maggior parte  
delle sostanze:



Per CO<sub>2</sub>, che ha il punto  
triplo a P > 1 atm



## LO STATO SOLIDO

- Stato di Aggregazione della materia in cui gli atomi hanno traslazioni e rotazioni impedito.
- Gli atomi e/o le molecole vibrano o librano tipicamente con spostamento inferiori a 0.2 Å

### SOLIDO CRISTALLINO:

- Manifesta una disposizione *ordinata* degli atomi, **periodica, omogenea, continua**
- Composti solidi di formula identica possono apparire sotto diverse forme cristalline, con proprietà chimiche e fisiche molto differenti: sono i **polimorfi**
- *Es.: SiO<sub>2</sub> Quarzo, Tridimite, Cristobalite, Coesite.*

Analogia tra sistemi molecolari covalenti e solidi:

- Molecole: **isomeri** (a diversa connettività)
- Solidi estesi: **polimorfi** (a diversa connettività)

### SOLIDO AMORFO:

- La disposizione degli atomi è omogenea, continua, ma **non periodica**.
- *Es.: SiO<sub>2</sub> Vetro silicatico.*