

Il gas ideale

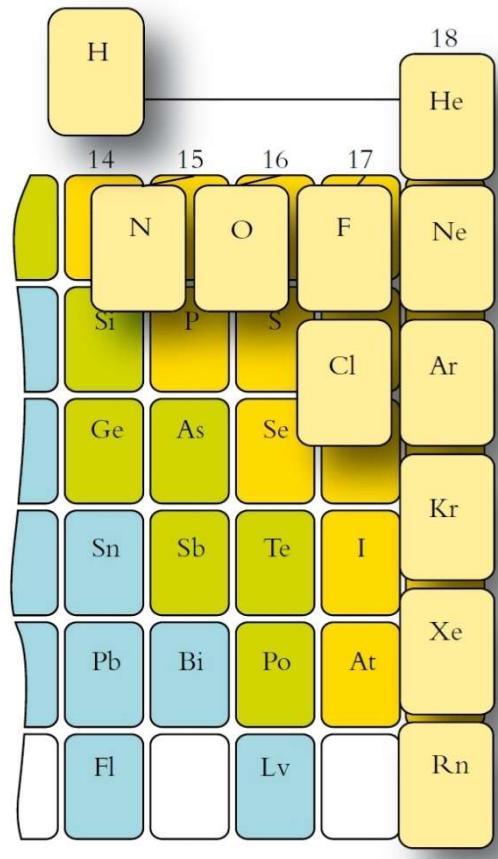
In un gas, le particelle (atomi o molecole) della sostanza tendono ad occupare totalmente il volume del contenitore. Idealmente, l'energia cinetica è maggiore dell'energia di interazione tra le particelle e non sono presenti interazioni tra le molecole (interazioni intermolecolari).

Definiamo un **gas ideale** come un sostanza che:

1. Ha molecole di volume trascurabile rispetto al contenitore;
2. Non presenta interazioni tra le molecole;
3. Presenta urti elastici tra le molecole, cioè urti che comportano un totale trasferimento di energia.

Per definire lo stato di un campione di gas, dobbiamo fare riferimento a 3 grandezze:

- il **volume** occupato dal gas (volume del recipiente) – proprietà estensiva;
- la **pressione** del gas all'interno del contenitore – proprietà intensiva;
- la **temperatura** del gas (legata all'energia cinetica) – proprietà intensiva.



La pressione del gas

Il moto casuale delle molecole nel gas provoca urti contro le pareti del contenitore. La **pressione** (P) di un gas in un recipiente è definita come la forza (F) esercitata dal gas sulla superficie del recipiente, per unità di superficie (S):

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

L'unità di misura della pressione nel Sistema Internazionale è il Pascal (Pa), che è pari a N/m^2 .

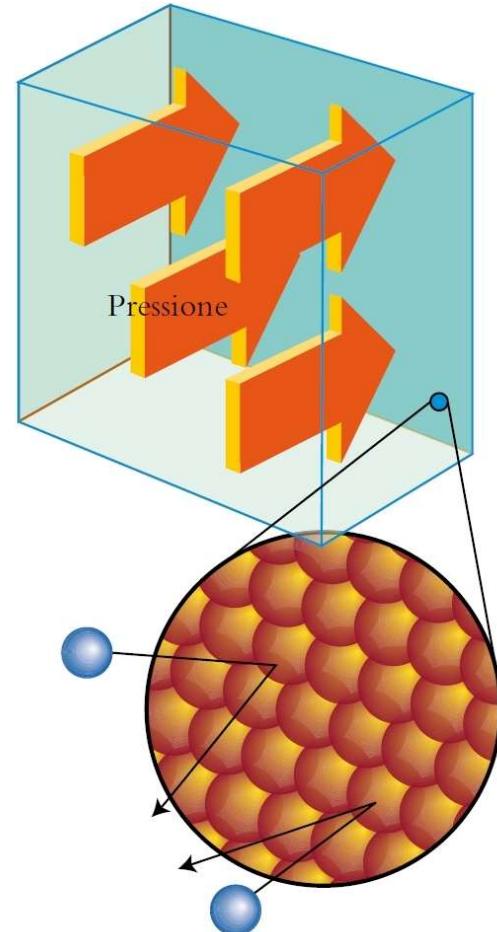
Altre unità di misura utilizzate dai chimici sono:

- atmosfere (atm): $1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$;
- bar: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;
- Torricelli (torr): $1 \text{ torr} = 1/760 \text{ atm}$ – quindi: $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$;
- millimetri di mercurio (mmHg): $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr} = 1/760 \text{ atm}$, $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$.

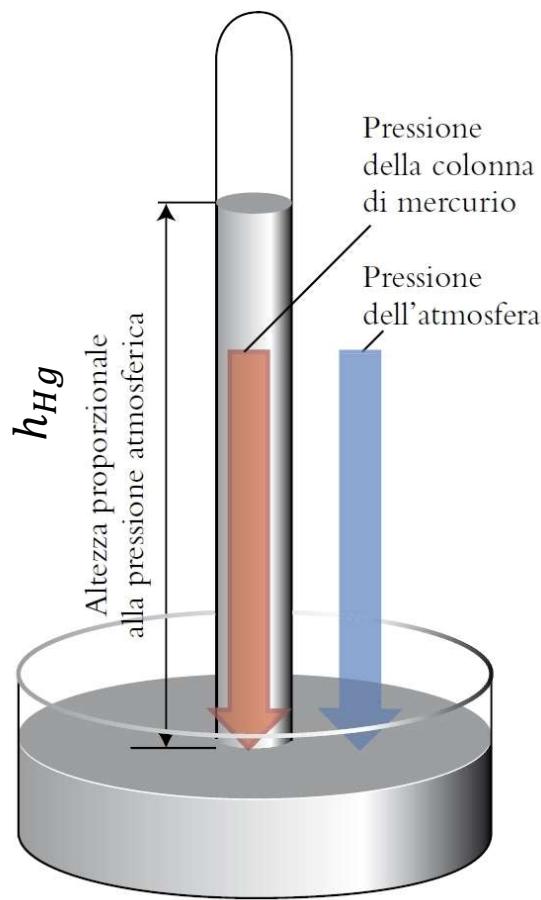
Esempio: Convertire 365 mmHg in atm e Pa.

$$P_{atm} = \frac{365 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0.480 \text{ atm}$$

$$P_{Pa} = 0.480 \text{ atm} \cdot 1.013 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} = 4.87 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$



Il barometro di Torricelli



La pressione può essere misurata con un barometro. Il barometro di Torricelli, o barometro a mercurio, è costituito da un tubo, in cui è fatto il vuoto, riempito di mercurio e posto sopra una vasca contenente mercurio liquido. L'altezza che il mercurio raggiunge nel tubo è in relazione alla pressione esercitata dall'atmosfera sul mercurio presente nella vasca. Maggiore è la pressione atmosferica maggiore è l'altezza raggiunta dal mercurio.

La pressione esercitata dalla colonna di mercurio è:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m_{Hg} \cdot g}{S} = \frac{V_{Hg} \cdot d_{Hg} \cdot g}{S}$$

$$V_{Hg} = h_{Hg} \cdot S$$

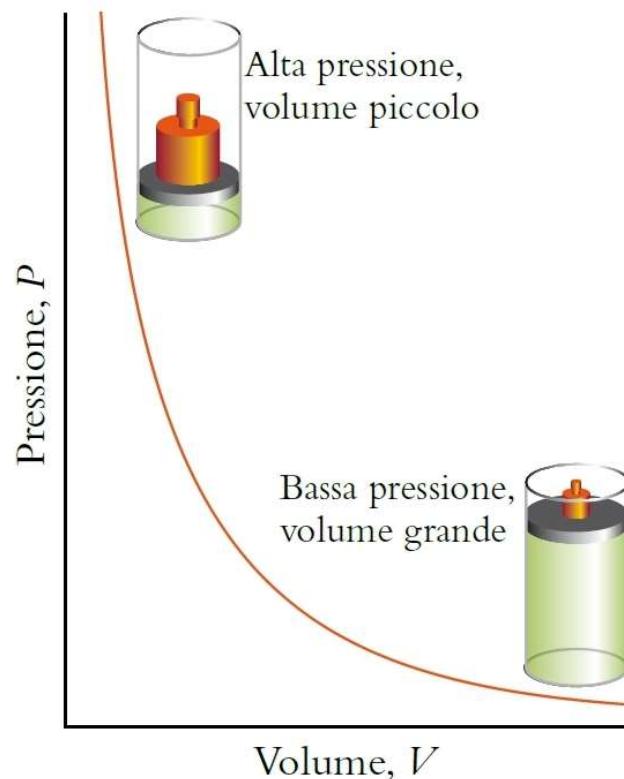
La pressione esterna, pari alla pressione della colonna di mercurio, è:

$$P = h_{Hg} \cdot d_{Hg} \cdot g \quad \text{con} \quad d_{Hg} = 13.546 \text{ g/mL} \quad \text{e} \quad g = 9.81 \text{ m/s}^2$$

Legge di Boyle

Nel 1600, diversi scienziati si occuparono della descrizione delle proprietà macroscopiche dei gas.

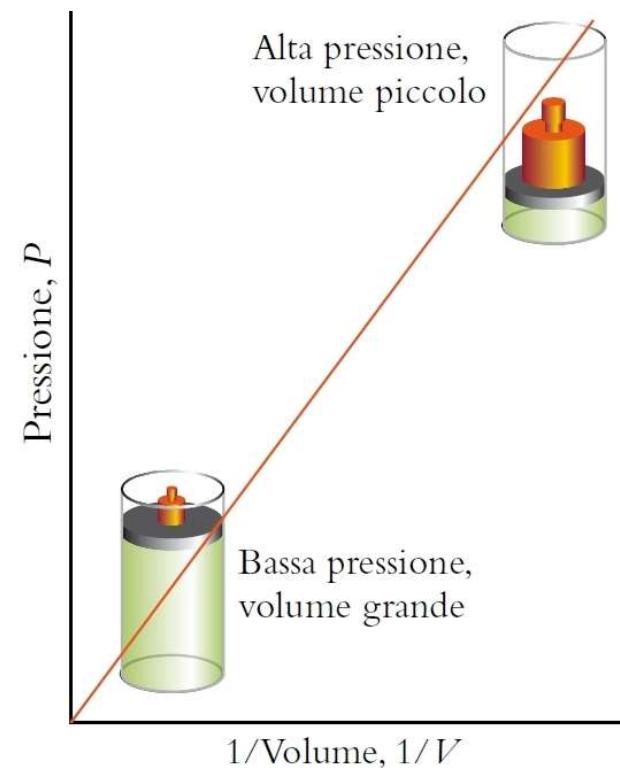
Robert Boyle (1627-1691) osservò che i gas sono comprimibili, a differenza di liquidi e solidi. Quando il volume del gas viene variato, anche la pressione varia.



In particolare, facendo una serie di misurazioni e mettendo in un grafico P contro $1/V$, Boyle osservò che la curva ottenuta era una retta.

A temperatura costante, pressione e volume di un gas sono *inversamente proporzionali*:

$$P \cdot V = \text{costante} \quad \text{ovvero} \quad P \propto \frac{1}{V}$$

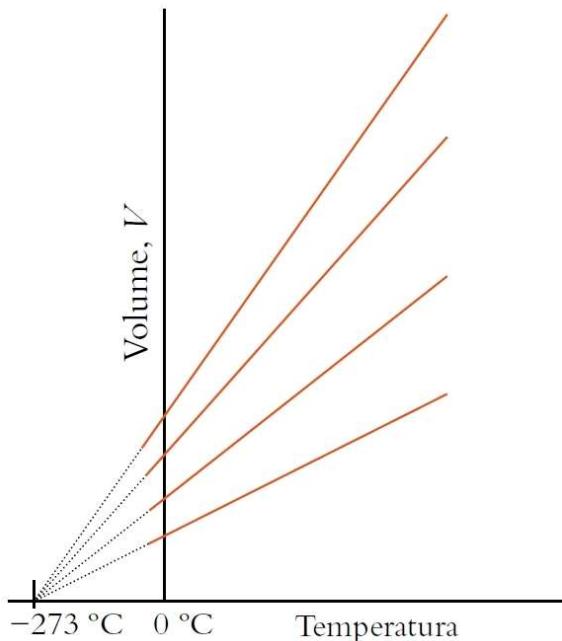


Legge di Charles o di Gay-Lussac

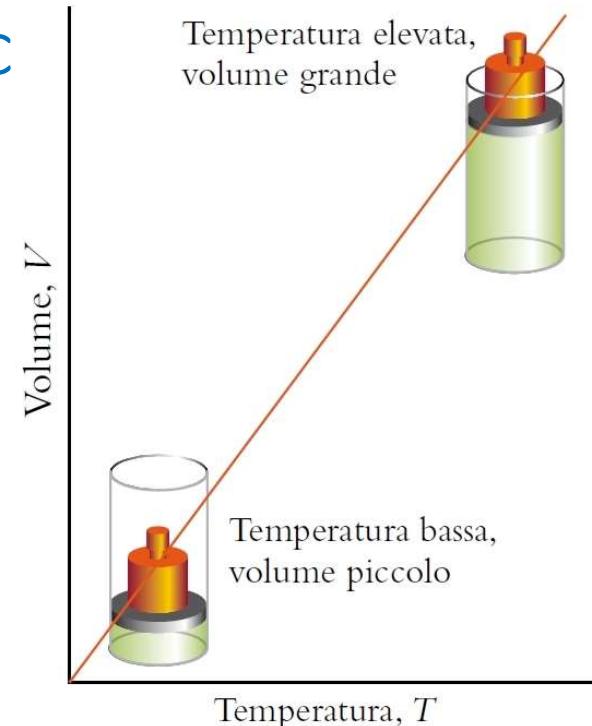
Jacques Charles (1746-1823) e Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), indipendentemente, osservarono che, a pressione costante, il volume del gas aumenta all'aumentare della temperatura.

A pressione costante, temperatura e volume di un gas sono *direttamente proporzionali*:

$$V = \text{costante} \cdot T \quad \text{ovvero} \quad V \propto T \quad (\text{T in K!})$$



La retta di volume contro temperatura interseca l'asse della temperatura (corrispondente a $V = 0$) al valore di **-273.15°C**. (Il gas si trasforma in liquido prima di questa temperatura). Questa temperatura è impossibile da raggiungere, è detta zero assoluto delle temperature ed è alla base della scala Kelvin delle temperature.



Legge di Avogadro

L'italiano Amedeo Avogadro (1776-1856) pesò volumi uguali di gas diversi e si accorse che avevano pesi molto diversi. Tuttavia, ipotizzò che la quantità di gas (numero di particelle, numero di moli) contenuta nel recipiente di un certo volume era uguale qualsiasi gas venisse preso in considerazione.

A pressione e temperatura costanti, il numero di moli è proporzionale al volume di gas che il recipiente contiene:

$$V = \text{costante} \cdot n \quad \text{ovvero} \quad V \propto n$$

In base a questa legge, il volume di una mole di gas è costante, a T e P costanti, qualunque sia il gas in questione. Questo viene detto **volume molare** del gas, V_M .

La densità di un gas può essere calcolata a partire dal volume molare e dalla massa molare del gas:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m_{1mol}}{V_{1mol}} = \frac{MM}{V_M}$$

In condizioni standard (0°C e 1 atm), il volume molare di qualsiasi gas è pari a **22.41 L**.



Equazione di stato dei gas ideali

Combinando le leggi dei gas viste (Boyle, Charles e Avogadro), si ottiene una legge che vale per tutti i gas che mostrano un comportamento ideale. Questa è detta **equazione di stato dei gas ideali**:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

dove R è la costante universale dei gas e ha il valore di $0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Attenzione alle unità di misura della costante!!!)

Equazione di stato: relazione tra le proprietà che definiscono il sistema all'equilibrio (in questo caso T , P , V ed n). Ad esempio, la pressione può essere definita come funzione di T , V e n : $P = f(T, V, n)$

Esempio: Calcolare la pressione esercitata da 0.200 moli di un gas che occupa il volume di 250 cm^3 alla temperatura di 25°C .

$$n = 0.200 \text{ mol} \quad V = 250 \text{ cm}^3 = 0.250 \text{ dm}^3 = 0.250 \text{ L}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = (273.15 + 25) \text{ K} = 298 \text{ K} \quad R = 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.200 \text{ mol} \cdot 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{0.250 \text{ L}} = 19.6 \text{ atm}$$

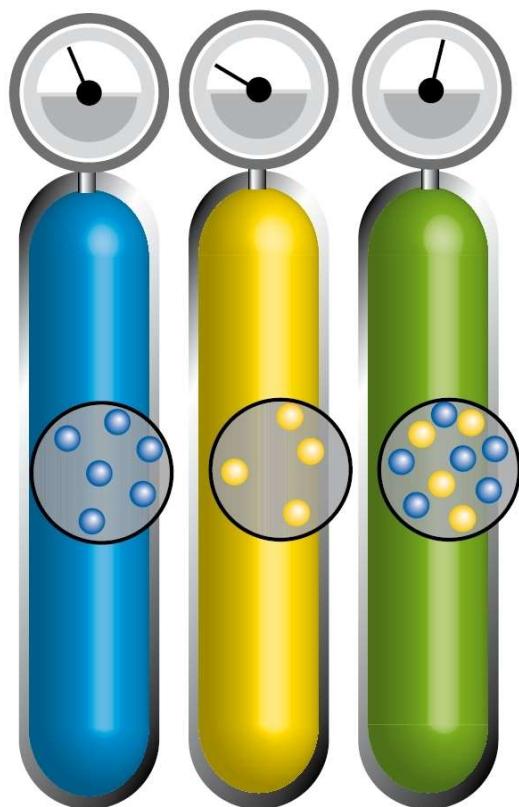
Miscele di gas e legge di Dalton

Per un sistema formato da una miscela di più gas ideali, si definisce la **pressione parziale** di ciascun gas nella miscela come la **pressione che il gas avrebbe se da solo occupasse tutto il volume del contenitore**:

$$P_A = 0,6 \text{ atm}$$

$$P_B = 0,4 \text{ atm}$$

$$P = P_A + P_B = 1,0 \text{ atm}$$



$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Vale la **legge di Dalton**, ovvero la **somma delle pressioni parziali è pari alla pressione totale**:

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots$$

Per una miscela di gas ideali, la pressione totale è:

$$P_{tot} = (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{RT}{V}.$$

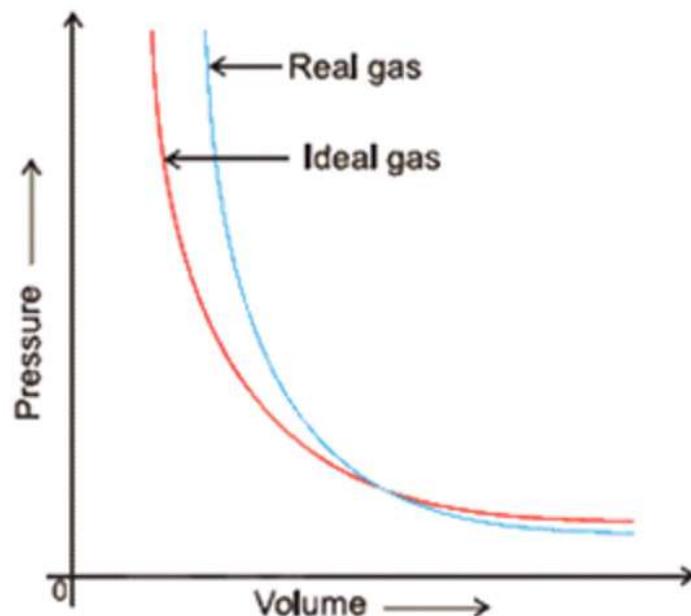
Da cui: $\frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{n_A}{n_{tot}} = \chi_A$ (χ_A = **frazione molare**)

La **pressione parziale** è: $P_A = \chi_A \cdot P_{tot}$

Per i gas reali: $P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots$

$$\text{ma } P_A \neq \frac{n_A RT}{V}$$

Comportamento di un gas reale



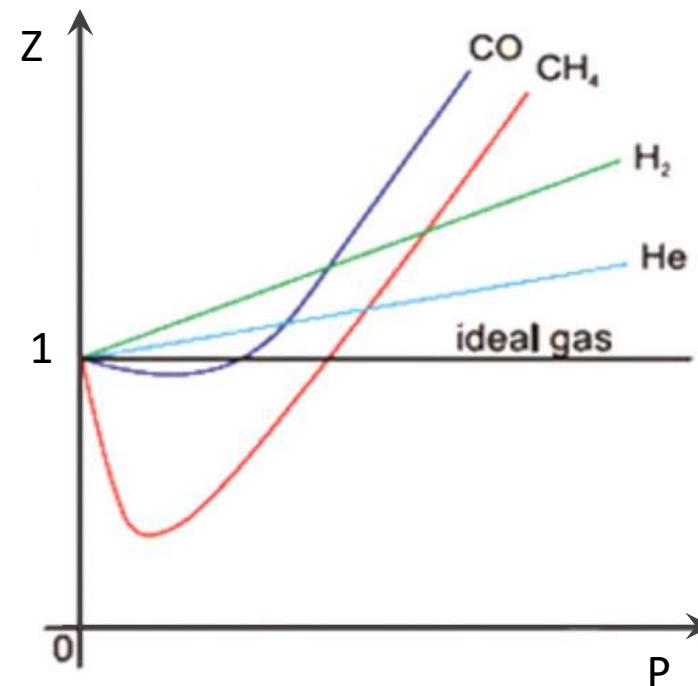
Per un sistema reale, l'equazione di stato descritta vale solo a bassa pressione.

Ad alta pressione, cominciamo a vedere deviazioni significative rispetto al comportamento atteso.

Fattore di compressione, Z:

$$Z = \frac{V_m}{V_{m,ideale}}$$

In base all'equazione di stato dei gas ideali, il fattore di compressione dovrebbe essere sempre pari a 1.



Equazione del gas reale

- Nei gas reali, il volume delle molecole è trascurabile solo a pressione molto bassa. A pressione più alta, però, le particelle del gas occupano un volume non trascurabile che deve essere considerato nell'equazione di stato del gas.
- Se il gas è inerte (ad es. gas nobili), le molecole non interagiscono tra loro e il gas può essere considerato ideale.
Se il gas non è inerte o è ad alta pressione, la pressione che viene misurata è minore di quella che può essere calcolata con l'equazione di stato del gas ideale perchè le particelle interagiscono tra loro e questo limita gli urti contro le pareti del recipiente (cioè la pressione).

Johannes van der Waals (1837-1923) ha proposto un'equazione per valutare il comportamento dei gas reali:

La **pressione interna** ($a \cdot n^2/V^2$) considera le interazioni tra le particelle del gas

$$\left[P + a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - b \cdot n) = n \cdot R \cdot T$$

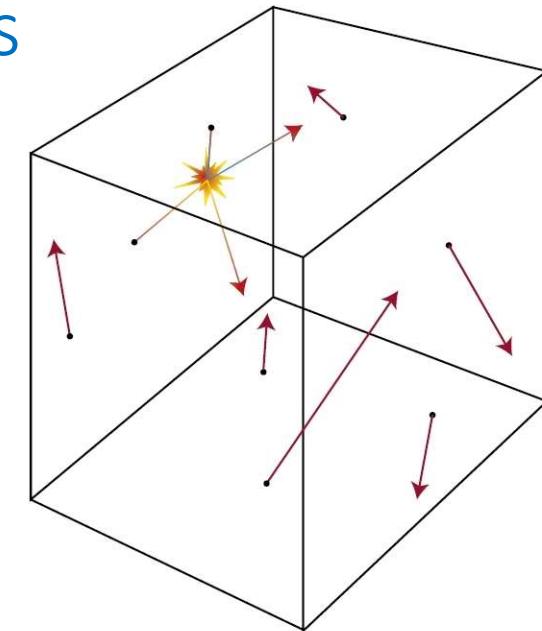
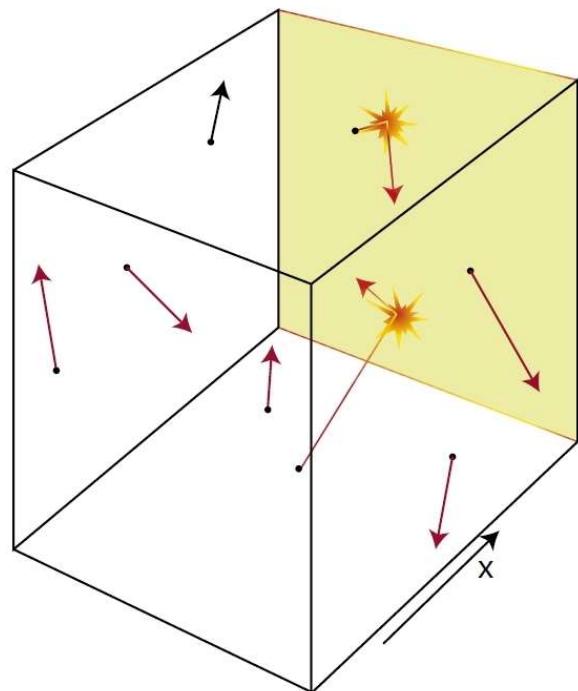
Il **covolume** ($b \cdot n$) considera il volume delle particelle

dove a e b sono coefficienti empirici, diversi per gas diversi.

Teoria cinetico-molecolare dei gas

La teoria cinetico-molecolare dei gas correla le leggi dei gas con la natura atomica della materia.

Per un gas ideale, le molecole possono essere considerate come puntiformi e in moto rettilineo. Se la pressione è bassa, l'urto tra due molecole è raro. Tali urti sono elastici.



Le molecole urtano contro le pareti del recipiente. Gli urti sono elastici, cioè le particelle rimbalzano senza trasferire energia. A livello macroscopico, gli urti contro le pareti sono responsabili della pressione del gas.

La distribuzione di Maxwell-Bolzmann

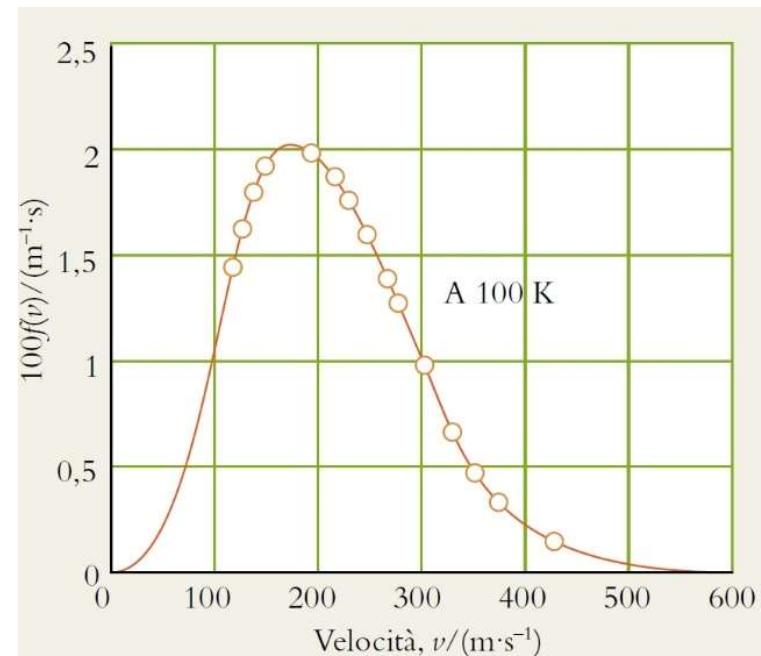
Per la termodinamica, la temperatura indica la direzione secondo la quale si trasferisce energia da un corpo all'altro: l'energia si trasferisce sempre dal corpo più caldo (a T maggiore) a quello più freddo (a T minore).

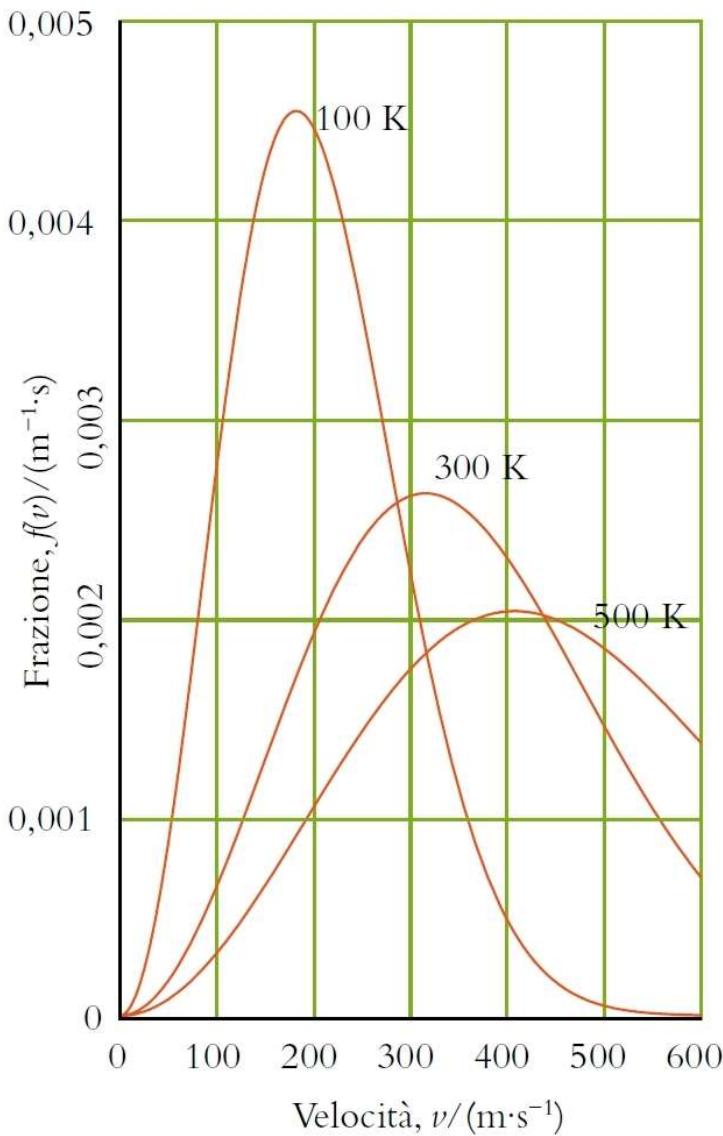
Due corpi sono in equilibrio termico (hanno la stessa T) quando non c'è trasferimento di energia tra loro.

Per la teoria cinetico-molecolare, la temperatura è legata all'energia cinetica media delle particelle, che a sua volta è legata alla velocità (quadratica) media.

Le particelle del gas hanno una certa energia cinetica, pari a: $E_K = \frac{1}{2}mv^2$, con m massa della particella, v velocità.

Riportando in un diagramma il numero di particelle con una certa velocità, si ottiene una distribuzione gaussiana, la **distribuzione di Maxwell-Bolzmann**.





All'aumentare della temperatura, la distribuzione diventa più piatta e il suo massimo si sposta a valori maggiori di velocità (o di energia cinetica).

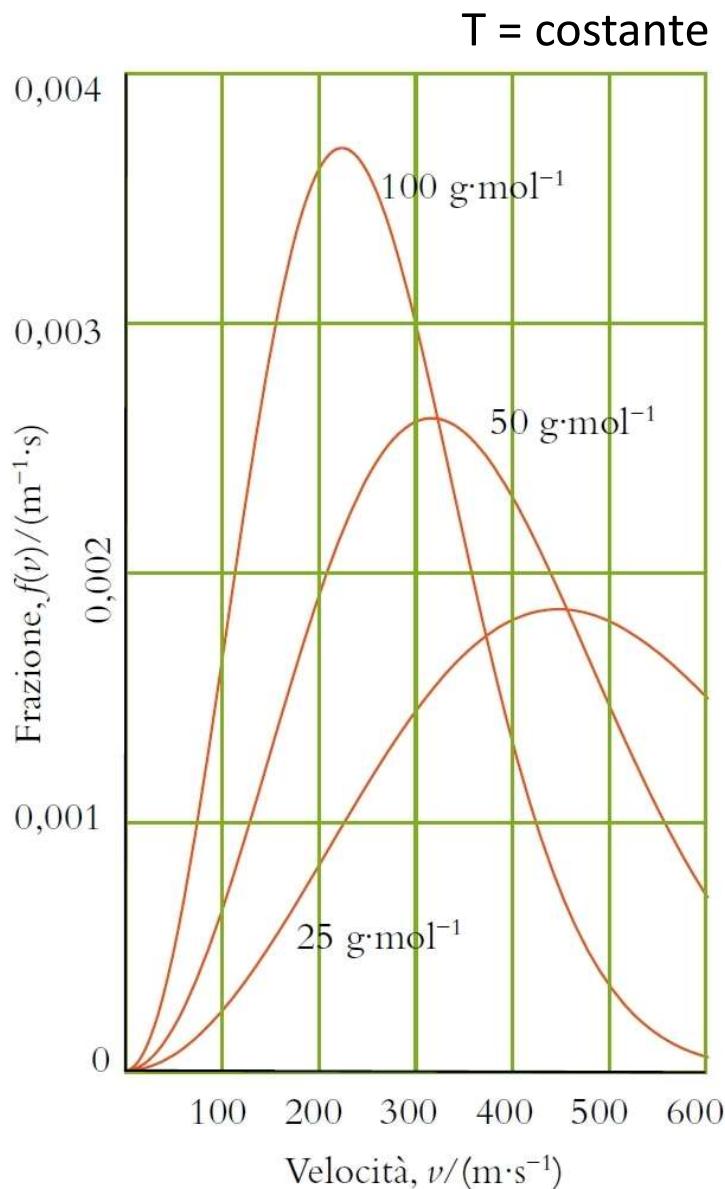
La temperatura è correlata alla velocità media delle particelle e alla loro energia cinetica media:

$$\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{3RT}{M}$$

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} RT.$$

dove T è la temperatura assoluta, R la costante universale dei gas e M la massa molare del gas.

1. All'aumentare della temperatura, non sono aumenta la velocità media delle molecole, ma aumenta anche la dispersione delle velocità.



All'aumentare della temperatura, la distribuzione diventa più piatta e il suo massimo si sposta a valori maggiori di velocità (o di energia cinetica).

La temperatura è correlata alla velocità media delle particelle e alla loro energia cinetica media:

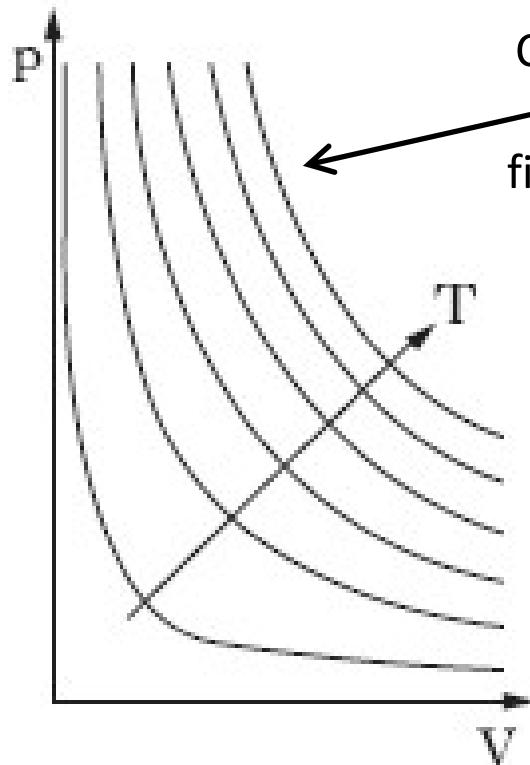
$$\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{3RT}{M}$$

$$\overline{E}_k = \frac{3}{2} RT.$$

dove T è la temperatura assoluta, R la costante universale dei gas e M la massa molare del gas.

2. All'aumentare della massa molare del gas, diminuiscono sia la velocità media delle molecole che la dispersione delle velocità.

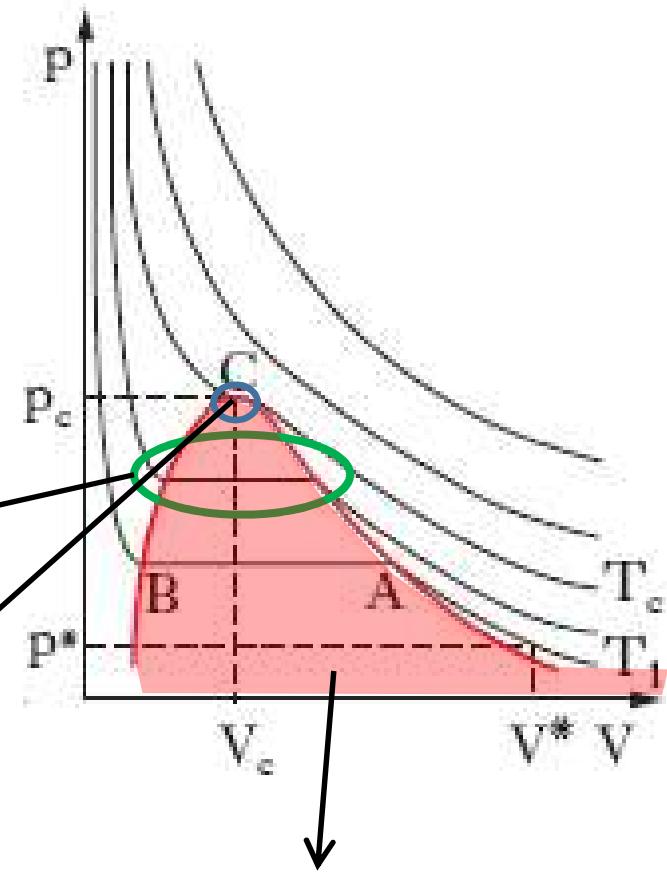
Per un gas ideale:



Questo punto è detto punto critico e si trova sull'isoterma corrispondente alla temperatura critica (T_c)

Il volume varia senza una variazione di pressione

Per un gas reale:



Al di sotto di questa curva si osserva il fenomeno della condensazione del gas (passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido).

Forze intermolecolari

A differenza dei gas, per cui la natura chimica delle molecole non influenza il comportamento (almeno a bassa pressione), per liquidi e solidi il comportamento macroscopico dipende molto dalle forze microscopiche che agiscono tra le molecole della sostanza.

Le **forze intermolecolari** sono forze che si instaurano tra le molecole. Le forze intermolecolari sono responsabili del comportamento macroscopico e dello stato di aggregazione delle sostanze. Inoltre, per comprendere i passaggi di stato è necessario fare riferimento a queste forze.

Per la maggior parte, le forze intermolecolari hanno una componente elettrostatica. Tra le forze intermolecolari vedremo:

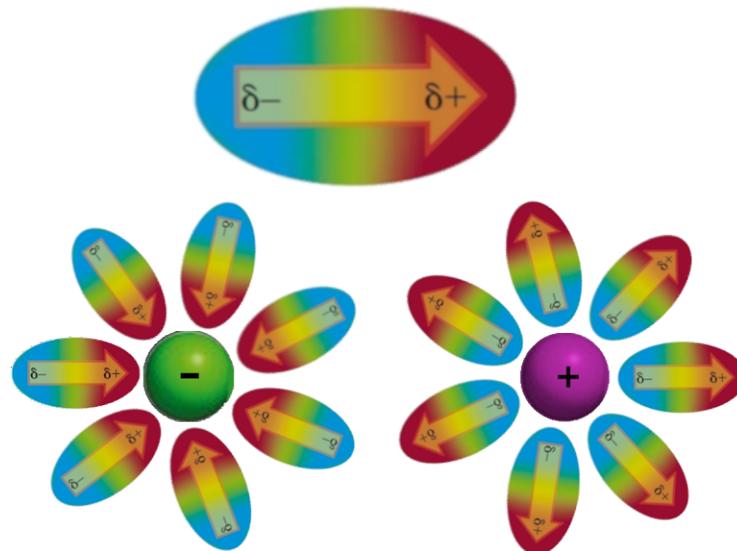
- Interazioni ione-dipolo
- Interazioni dipolo-dipolo
- Interazioni dipolo-dipolo indotto
- Forze di dispersione (o forze di London)
- Legame a idrogeno



Forze di van der Waals

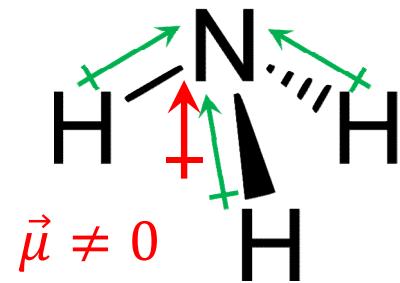
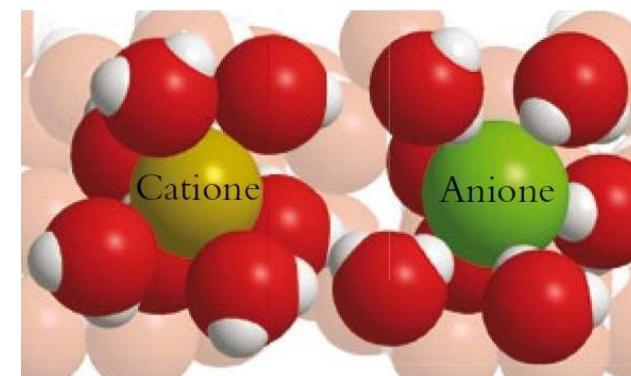
Interazioni ione-dipolo

Abbiamo visto in precedenza come individuare se una molecola è polare, tenendo conto sia dell'elettronegatività degli atomi che la formano sia della geometria della molecola. Le molecole polari hanno un **vettore dipolo $\vec{\mu}$** risultante non nullo.



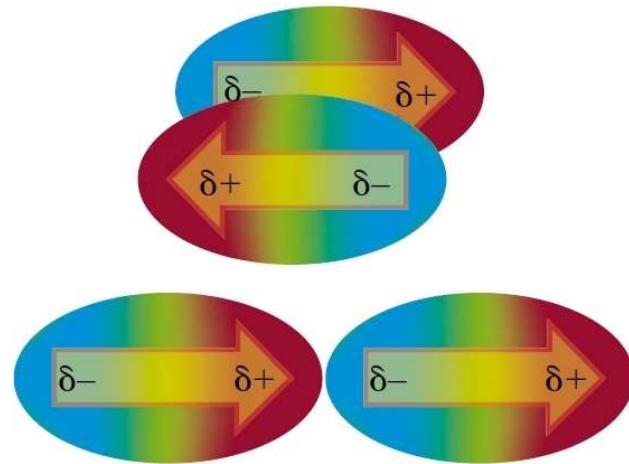
Quando una molecola polare viene in contatto con uno ione, il suo dipolo si dispone in modo da massimizzare la forza elettrostatica attrattiva con lo ione. Se lo ione è positivo, il polo negativo della molecola polare si rivolge verso lo ione. Se lo ione è negativo, la molecola si posiziona con orientazione opposta.

Ad esempio, si forma questo tipo di interazione quando un sale viene sciolto in acqua: l'acqua è una molecola polare e i suoi dipoli si orientano in modo da massimizzare le forze elettrostatiche ione-dipolo.

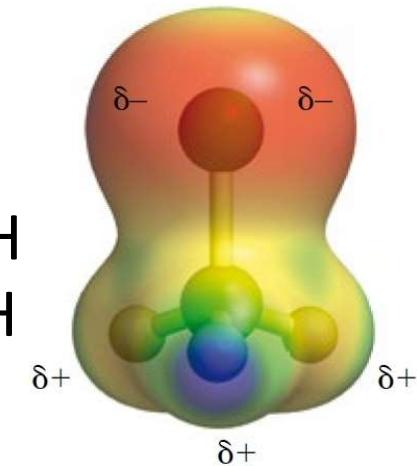
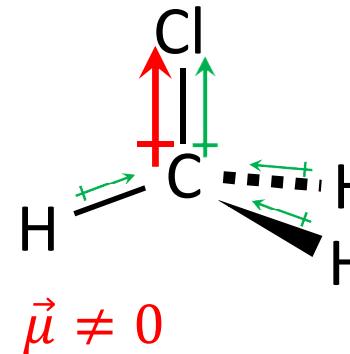
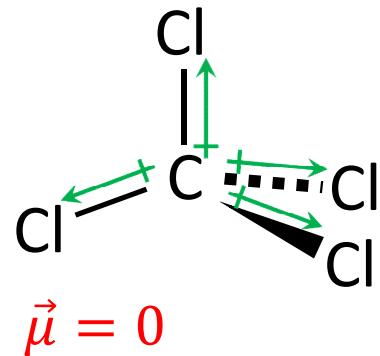
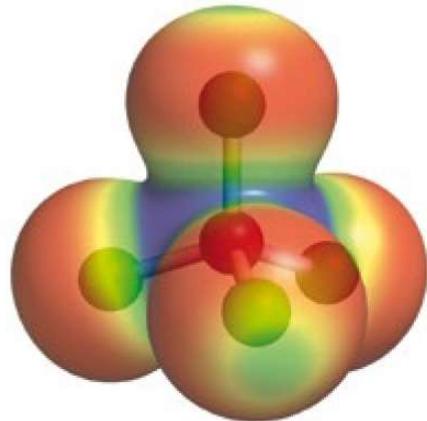


Interazioni dipolo-dipolo

Un'interazione elettrostatica, meno forte dell'interazione ione-dipolo, si forma anche quando una molecola polare si trova a contatto con un'altra molecola polare. I momenti di dipolo delle molecole, in questo caso, si allineano in modo che i poli di segno opposto si trovino più vicini possibile.

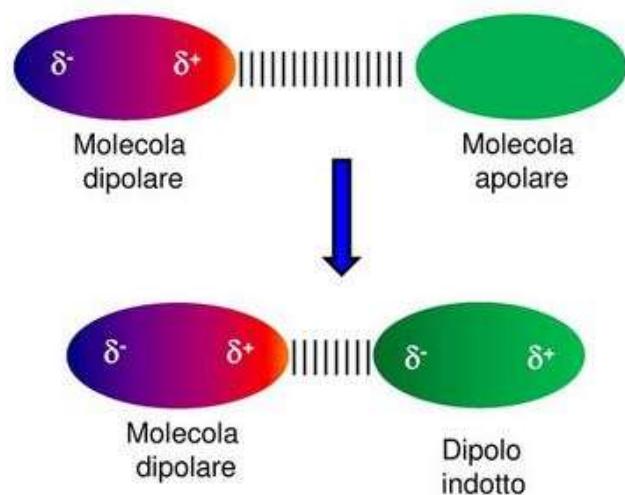


Ad esempio: paragoniamo il comportamento di due liquidi, il tetracloruro di carbonio (CCl_4) e il cloruro di metile (CH_3Cl).



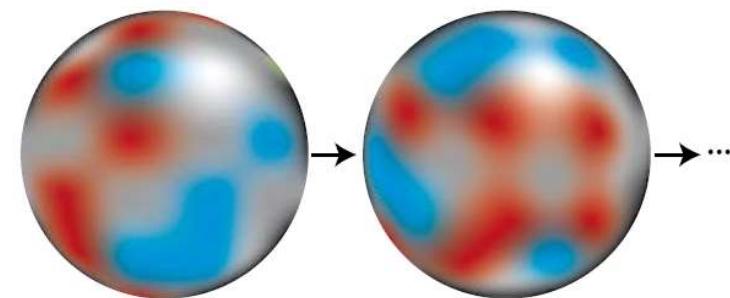
Nel cloruro di metile possono instaurarsi interazioni dipolo-dipolo, mentre il tetracloruro di carbonio, essendo apolare, non può avere questo tipo di interazioni.

Interazioni dipolo-dipolo indotto



In alcuni casi è possibile che si instaurino interazioni elettrostatiche anche se una delle due molecole che interagiscono è apolare. Tali interazioni, chiamate dipolo-dipolo indotto, sono causate dallo spostamento della nuvola elettronica sulla molecola apolare quando questa si avvicina ad un dipolo.

Polarizzabilità: è la proprietà di una specie chimica di modificare la propria nube elettronica in funzione di un campo elettrico esterno, come quello prodotto da una molecola polare che si avvicina.



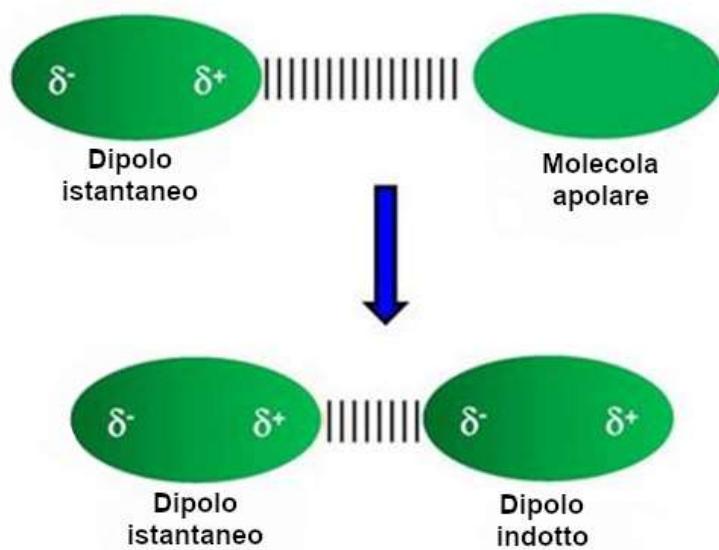
La polarizzabilità di una molecola dipende da quanto è diffusa la sua nube elettronica. Molecole non polari che hanno elevata polarizzabilità formano più facilmente dipoli indotti.

Maggiori sono le dimensioni della molecola e maggiore è la sua polarizzabilità.

Forze di dispersione o forze di London

Anche specie completamente apolari come i gas nobili possono essere liquefatti (cioè possono passare allo stato liquido) in determinate condizioni. Che interazioni sono responsabili dell'aggregazione allo stato liquido di questi elementi?

Per una sostanza apolare, gli atomi possono temporaneamente polarizzarsi formando un dipolo istantaneo.



Questo tipo di forze sono presenti in tutte le molecole – anche in quelle polari – e vengono chiamate **forze di London**.

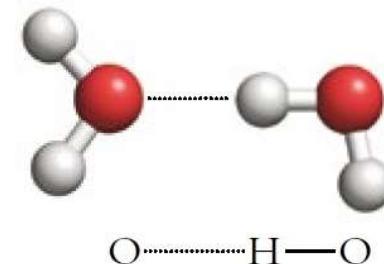
Le forze di London sono tanto maggiori quanto maggiore è la polarizzabilità della specie chimica. Per questo motivo la temperatura di ebollizione dei gas nobili aumenta scendendo nel gruppo (all'aumentare delle dimensioni atomiche).

Gas nobili	T _{eb}
Elio	3.19 K
Neon	27.09 K
Argon	87.30 K
Kripton	119.79 K
Xenon	165.03 K

Legame a idrogeno

Il legame a idrogeno è un legame tra:

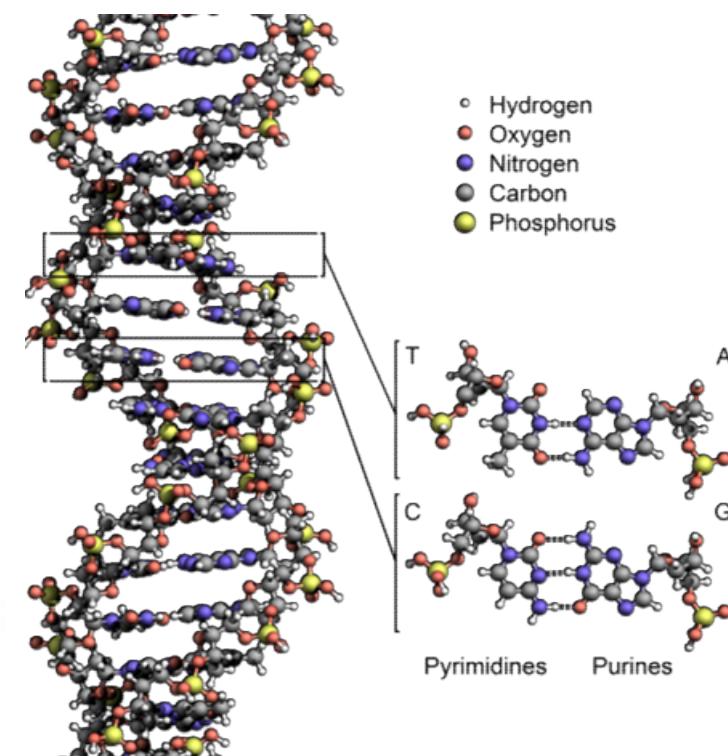
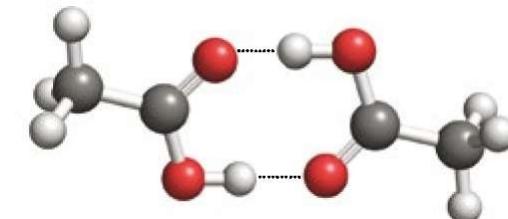
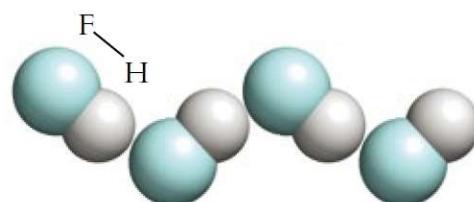
- (1) un atomo di idrogeno legato ad un atomo molto elettronegativo (F, O, N) e
- (2) un atomo molto elettronegativo (sempre F, O, N) con un doppietto disponibile e una parziale carica negativa.



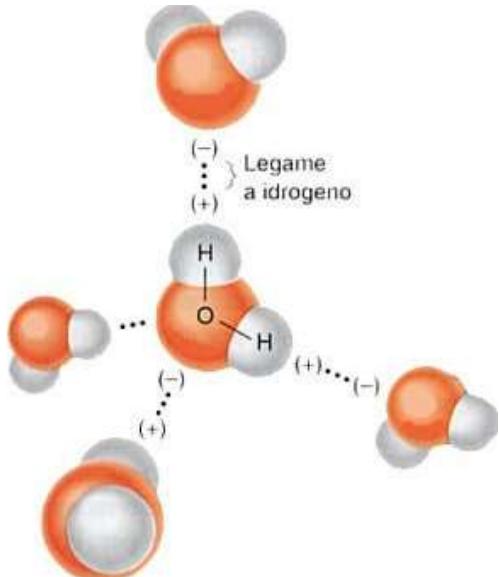
Sono legami elettrostatici, ma hanno anche una componente direzionale che non è elettrostatica.

Sono tra le più forti interazioni intermolecolari.

Legami a idrogeno sono presenti in H_2O , NH_3 , HF . Inoltre, sono presenti in molti composti, come gli alcoli o gli acidi organici, che presentano un gruppo $-\text{OH}$ o $-\text{NH}_2$ al proprio interno.



Legame a idrogeno nell'acqua



Nella molecola di acqua sono presenti 2 doppietti non condivisi sull'atomo di ossigeno che rendono la molecola d'acqua un accettore di 2 legami a idrogeno. In aggiunta, i 2 atomi di idrogeno legati all'ossigeno possono formare altri 2 legami a idrogeno, in cui la molecola d'acqua si comporta come donatore.

Nell'acqua la formazione dei legami a idrogeno avviene lungo le direzioni del tetraedro, seguendo le direzioni degli orbitali ibridi sp^3 .

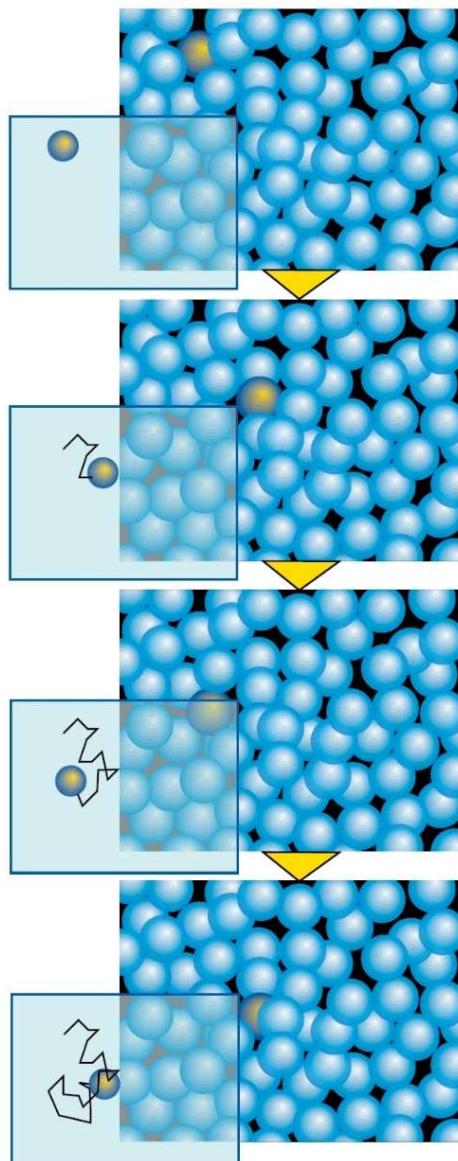
Il legame a idrogeno è responsabile delle fondamentali proprietà dell'acqua:

- la minore densità del ghiaccio rispetto all'acqua liquida è dovuta alla formazione di legami a idrogeno, che aumentano lo spazio occupato dalla singola molecola;
- la minor densità del ghiaccio, a sua volta, ha permesso la sopravvivenza della vita sulla Terra anche durante i periodi di glaciazione;
- la differenza di densità fa sì che l'acqua fredda scenda mentre l'acqua calda risale, permettendo l'ossigenazione sia degli strati superficiali, che del fondo dei mari.

Legami intermolecolari

Tipo di interazione	Energia di legame (kJ/mol)	Specie coinvolte nell'interazione	Relazione tra energia potenziale E_p e distanza (r)
Ione-ione	≈ 250	Ioni	$E_p \propto \frac{1}{r}$
Ione-dipolo	≈ 15	Ioni e molecole polari	$E_p \propto \frac{1}{r^2}$
Dipolo-dipolo	0.3-2	Molecole polari	$E_p \propto \frac{1}{r^3}$
Dipolo-dipolo indotto	≈ 2	Due molecole di cui almeno una è polare	$E_p \propto \frac{1}{r^6}$
Dipolo indotto-dipolo indotto	≈ 2	Tutte le molecole	$E_p \propto \frac{1}{r^6}$
Legame a idrogeno	≈ 20	Molecole che contengono N, O e F legati ad un atomo di H	

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.

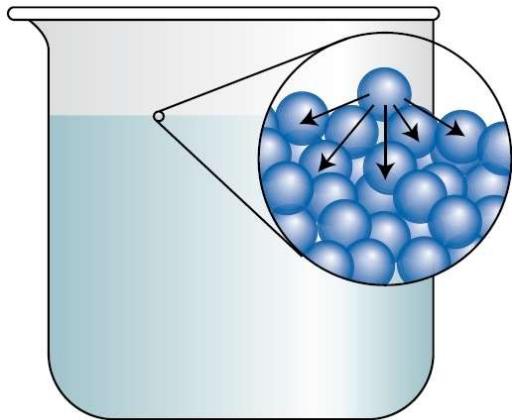
Il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido avviene abbassando la temperatura, cioè quando l'energia cinetica delle molecole viene del tutto compensata dalle forze intermolecolari.

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).

Proprietà dei liquidi



Tensione superficiale: Le molecole all'interno sono tenute insieme da molte interazioni, 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 viene chiamata tensione superficiale.



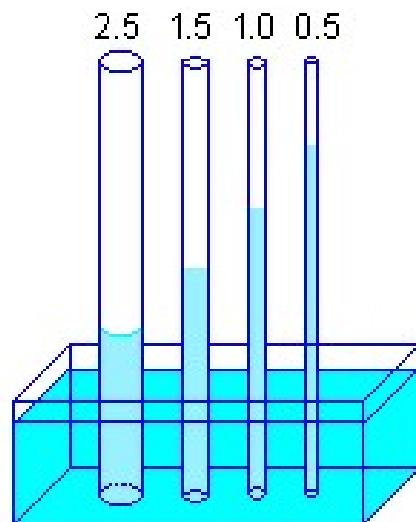
La tensione superficiale fa sì che le gocce di acqua abbiano una forma tonda (e una certa dimensione).



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 verso l'alto, per rendere massimo il contatto con il contenitore.

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. La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura.

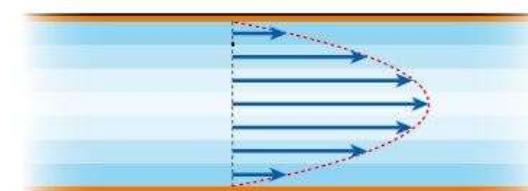
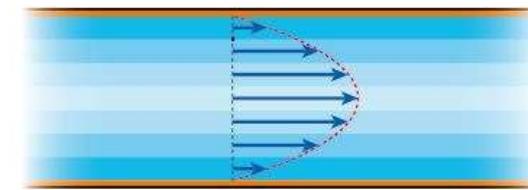
(Attenzione! Da non confondere con densità!)



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. 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.

Tensione di vapore: Pressione esercitata all'equilibrio dal vapore di un liquido sulla superficie del liquido stesso.

Maggiore è la tensione di vapore, più il liquido è volatile.



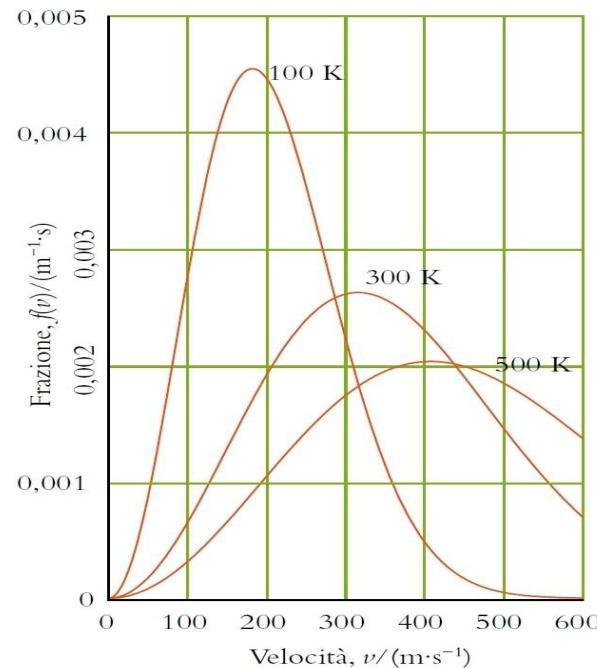
Evaporazione, condensazione ed ebollizione

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, perché a qualsiasi temperatura è presente una frazione di molecole che ha sufficiente energia cinetica per rompere i legami intermolecolari.



Distribuzione di Maxwell-Bolzmann

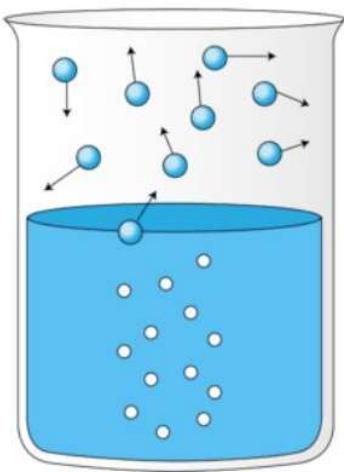


Evaporazione, condensazione ed ebollizione

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, perché a qualsiasi temperatura è presente una frazione di molecole che ha sufficiente energia cinetica per rompere i legami intermolecolari.

La **consensazione** 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 del liquido raggiunge la **temperatura di ebollizione**, gran parte delle molecole possiede energia sufficiente per 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.**

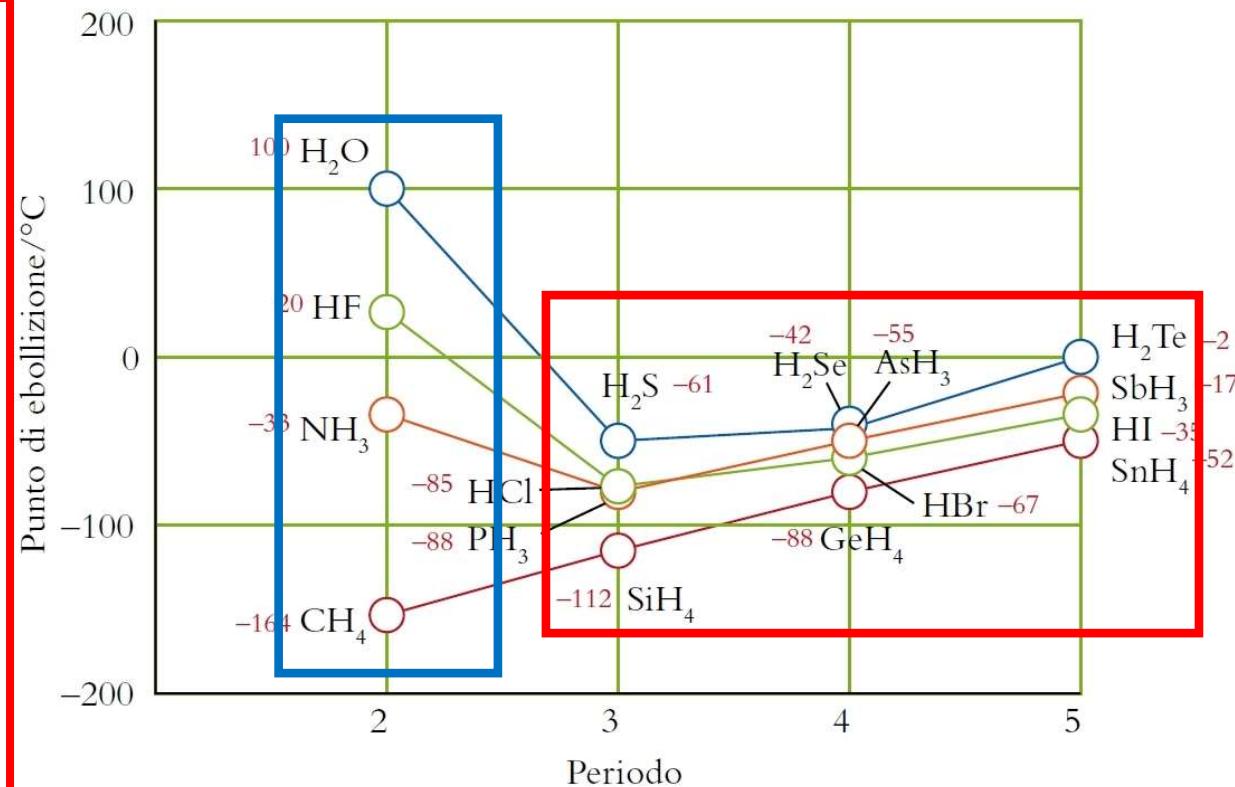
Più il liquido è volatile, minore è la temperatura di ebollizione.

Esempio: Analizziamo i punti di ebollizione di diverse serie di composti di idrogeno per comprendere che tipo di forze intermolecolari agiscono in ciascun caso.

Per gli composti di idrogeno di ciascun gruppo:

- all'aumentare delle dimensioni degli atomi coinvolti aumenta la polarizzabilità della molecola, aumentando le forze di London;*
- scendendo nel gruppo, diminuisce la differenza di elettronegatività tra i due atomi, diminuendo il dipolo e quindi la forza delle interazioni dipolo-dipolo.*

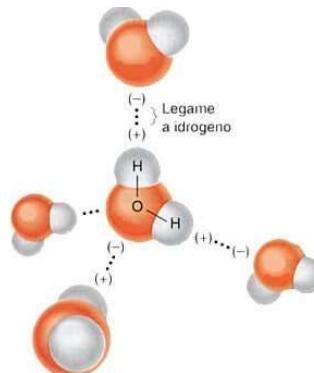
Scendendo nel gruppo, il punto di ebollizione aumenta: l'effetto delle forze di London prevale!



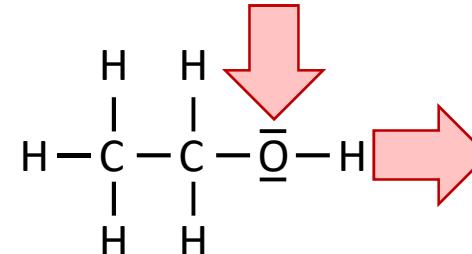
*Per i composti di N, F e O, la temperatura di ebollizione è più alta a causa della maggiore forza dell'interazione che si instaura tra le molecole: **il legame a idrogeno**. La massima temperatura si ha per H_2O , che è in grado di formare il massimo numero di legami a idrogeno.*

Esempio: Volatilità di (1) acqua, (2) etanolo, (3) etilen glicole e (4) dietil etere.

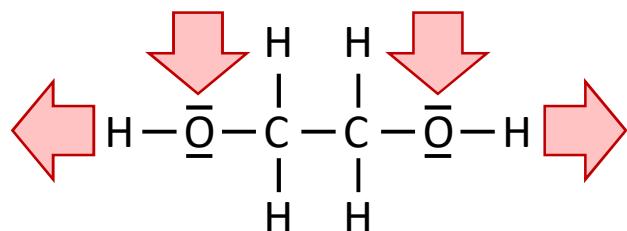
1. H_2O : formazione di 4 legami a idrogeno per molecola, MM = 18.02 g/mol (\rightarrow scarse forze di London)



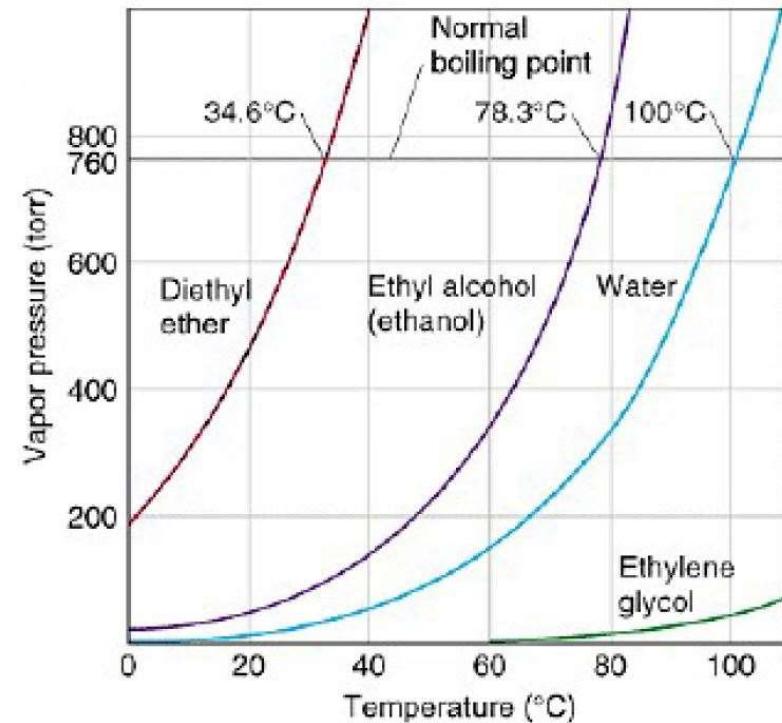
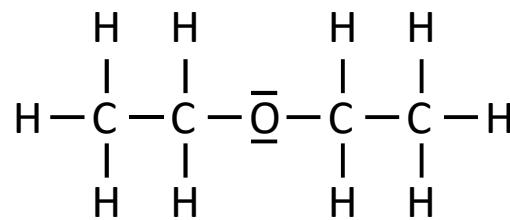
2. CH_3CH_2OH : formazione di 2 legami a idrogeno per molecola, MM = 46.08 g/mol



3. $HOCH_2CH_2OH$: formazione di 4 legami a idrogeno per molecola, MM = 62.08 g/mol



4. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$: molecola polare, ma non può formare legami a idrogeno, MM = 74.14 g/mol



Forze intermolecolari: (3) glicole etilenico > (1) acqua > (2) etanolo > (4) dietil etere

Volatilità: (3) glicole etilenico < (1) acqua < (2) etanolo < (4) dietil etere

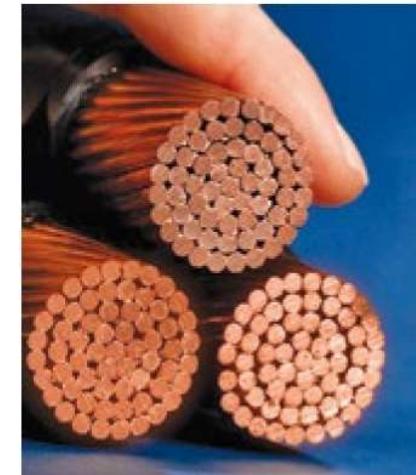
Solidi

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 sono:

1. Solidi metallici: in questo caso la forza che li tiene insieme è il legame metallico. I metalli possono essere descritti come cationi immersi in un «mare» di elettroni mobili. 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 , molecole legate da forze di dispersione.



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

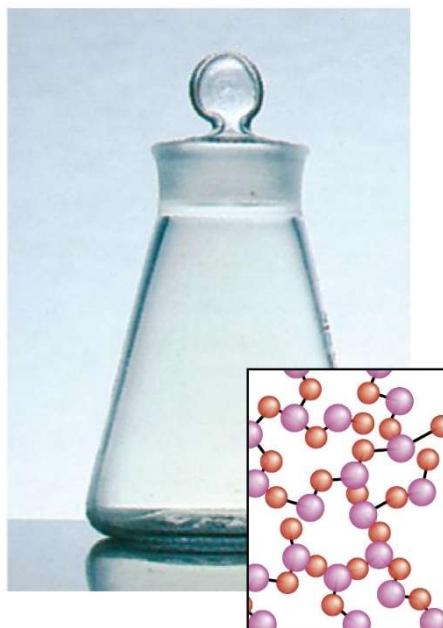
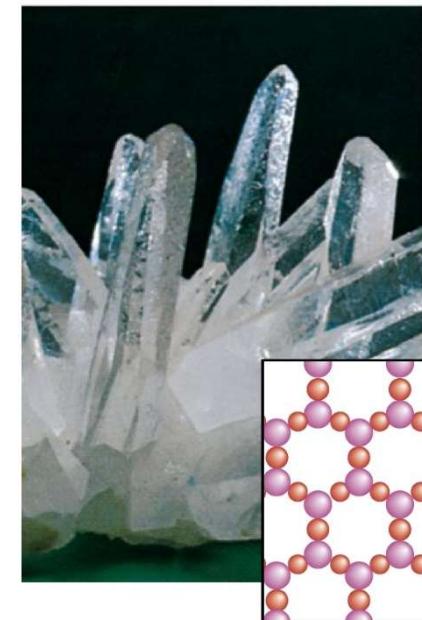
Esempi: solidi di elementi del IV gruppo, ovvero il carbonio (diamante e grafite) e il silicio, sia nella forma pura che come ossido (silicati, quarzo).

Che tipo di solido è il ghiaccio?

Solidi cristallini e solidi amorfi

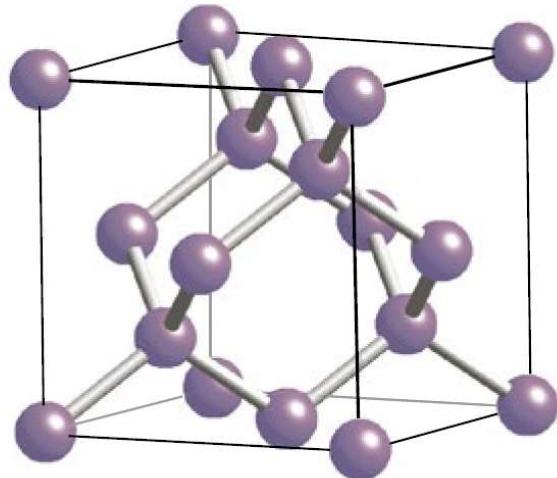
I **solidi cristallini** sono costituiti a livello microscopico da un'unità sempre uguale di atomi o di molecole, che si ripete nelle tre direzioni dello spazio. Nei solidi cristallini, le particelle che formano il solido sono disposte con un ordine a lungo raggio. Sono di solito cristallini i solidi 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 nel reticolo cristallino del quarzo, in una forma disordinata, o con un ordine a corto raggio.

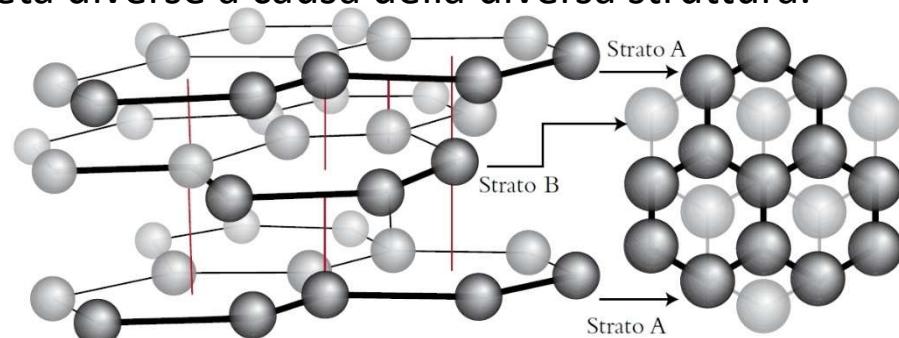


Diamante e grafite

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.

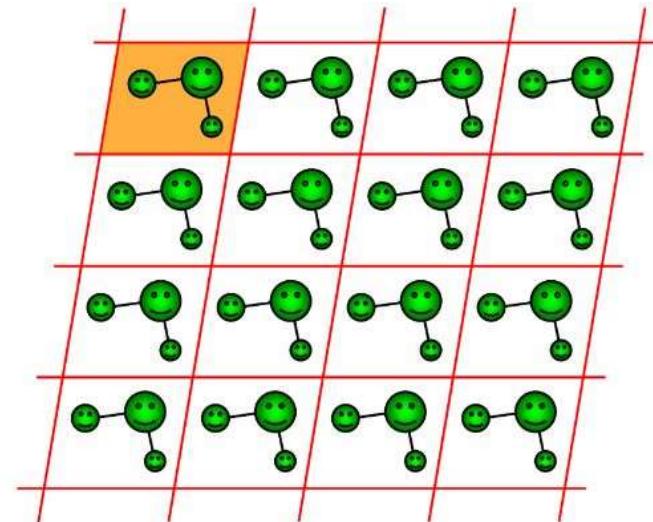


Altre forme allotropiche del carbonio sono il fullerene (che però è un solido molecolare), i nanotubi di carbonio, e il grafene (Nobel per la fisica nel 2010).

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.

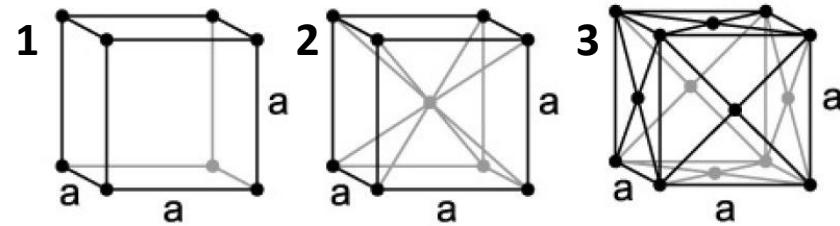
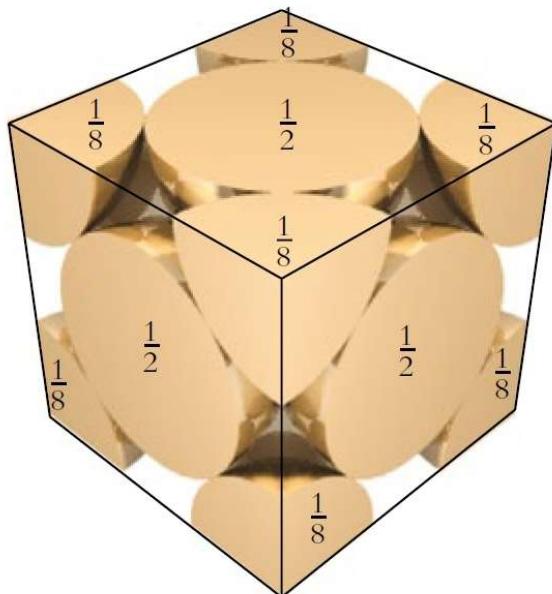
La cella elementare è sempre un parallelepipedo, ma può avere lati e angoli diversi.



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.

In alcuni casi, la stessa unità si ripete ai vertici della cella, ma anche all'interno della cella (cella a corpo centrale, **2**) o sulle facce del parallelepipedo (cella a facce centrate, **3**). La cella dove questo non avviene viene detta primitiva (**1**).



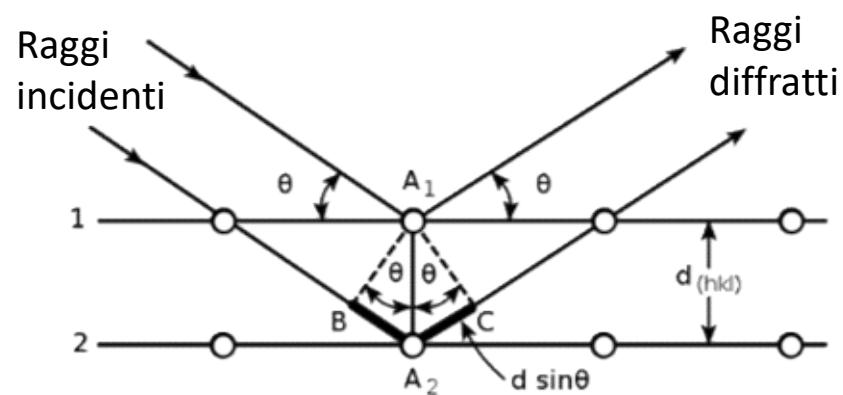
Data una cella, possiamo calcolare il numero di atomi che si trovano all'interno:

- un atomo all'interno della cella vale 1;
- un atomo su una faccia della cella è condiviso tra 2 celle, quindi vale come mezzo atomo (0.5);
- un atomo su uno spigolo della cella è condiviso tra 4 celle diverse e vale come un quarto di atomo (0.25);
- un atomo sul vertice della cella vale come un ottavo (0.125) in quanto è condiviso tra 8 celle diverse.

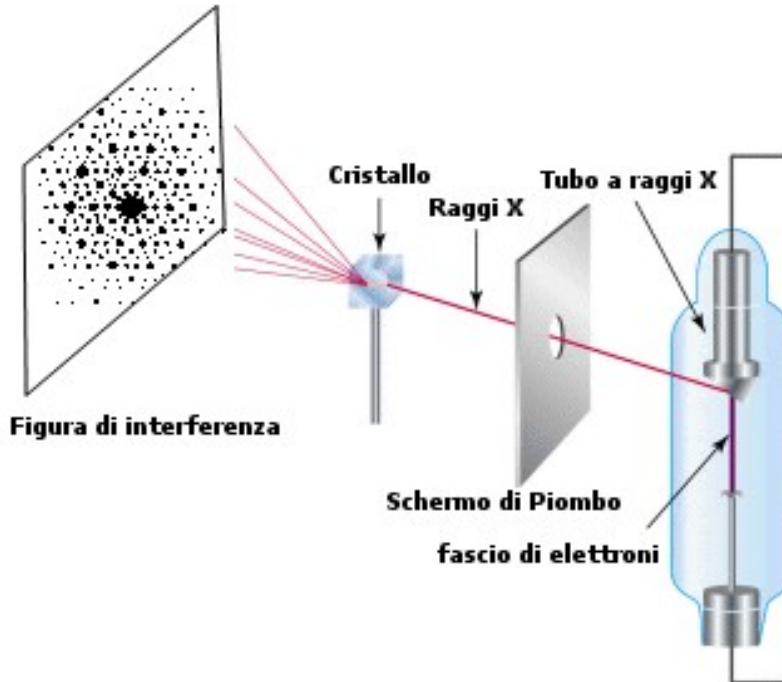
Il numero di atomi presenti nella cella permette di calcolare la densità del materiale a partire solo dalle misure della cella elementare.

Diffrazione di raggi X

Non potendo vedere gli atomi a occhio nudo, la nostra conoscenza della struttura delle molecole ha utilizzato la radiazione dei raggi X per «vedere» gli atomi, attraverso tecniche che sfruttano il fenomeno di **diffrazione** che avviene quando una radiazione elettromagnetica di una lunghezza d'onda vicina alle dimensioni atomiche interagisce con il reticolo regolare di un cristallo.



$$2d \cdot \sin\theta = \lambda$$



I raggi X incidenti vengono deviati dagli atomi del cristallo e la deviazione può essere interpretata come una riflessione da parte dei piani cristallografici, che sono piani che si ripetono nel cristallo, generando un raggio diffratto.

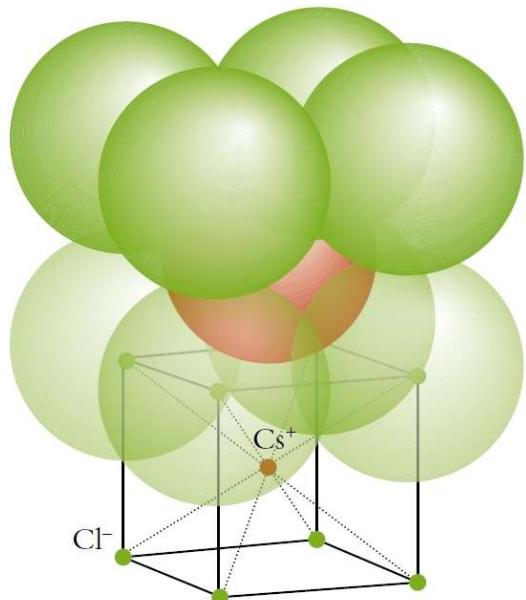
Nota la lunghezza d'onda λ e l'angolo di riflessione θ , è possibile calcolare la distanza tra i piani e quindi la distanza tra gli atomi.

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.

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

Da quanti ioni sodio è circondato ciascuno ione cloruro?



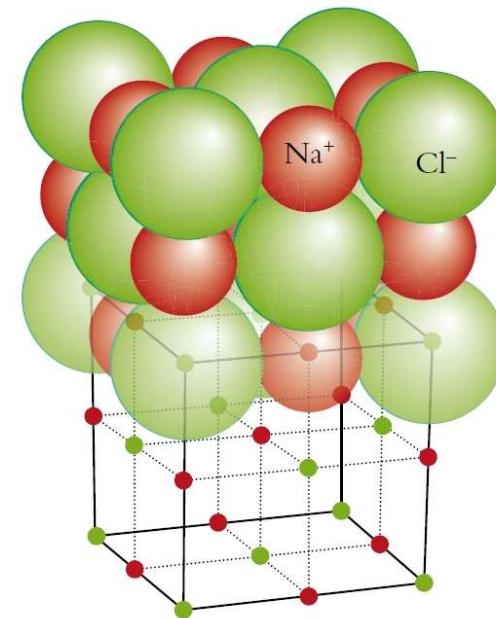
Nel cristallo di cloruro di cesio, gli ioni cloro si trovano sui nodi reticolari di un reticolo cubico primitivo. Gli ioni cesio, infatti, sono più grandi degli ioni sodio e non riescono a sistemarsi nella stessa posizione del sodio (sopra).

Da quanti ioni cloruro è circondato ciascuno ione cesio?

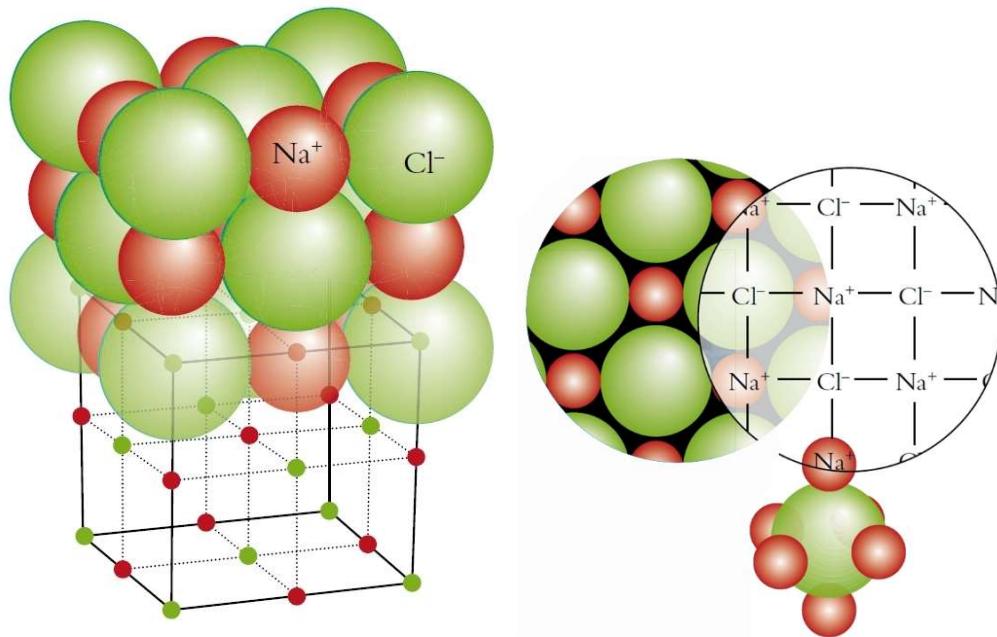
Quanti ioni cesio sono presenti nella cella elementare?

Quanti ioni cloruro?

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



NaCl



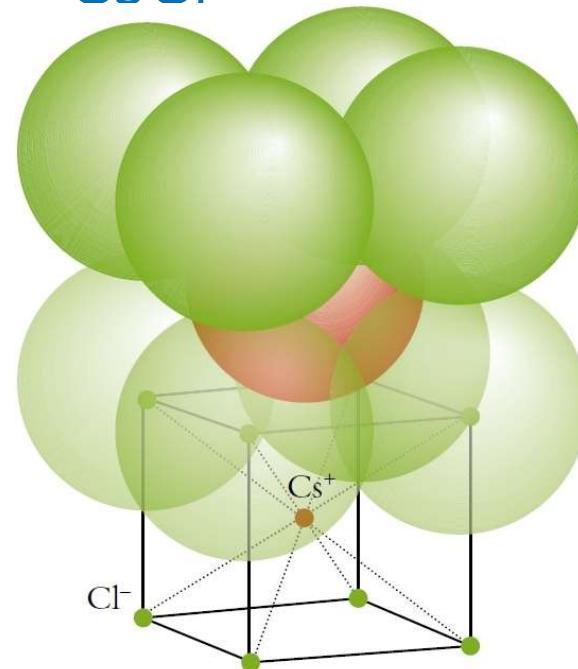
Da quanti ioni sodio è circondato ciascuno ione cloruro? 6

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?

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

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