



POLITECNICO
MILANO 1863

CORSO DI CHIMICA GENERALE

Ingegneria Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

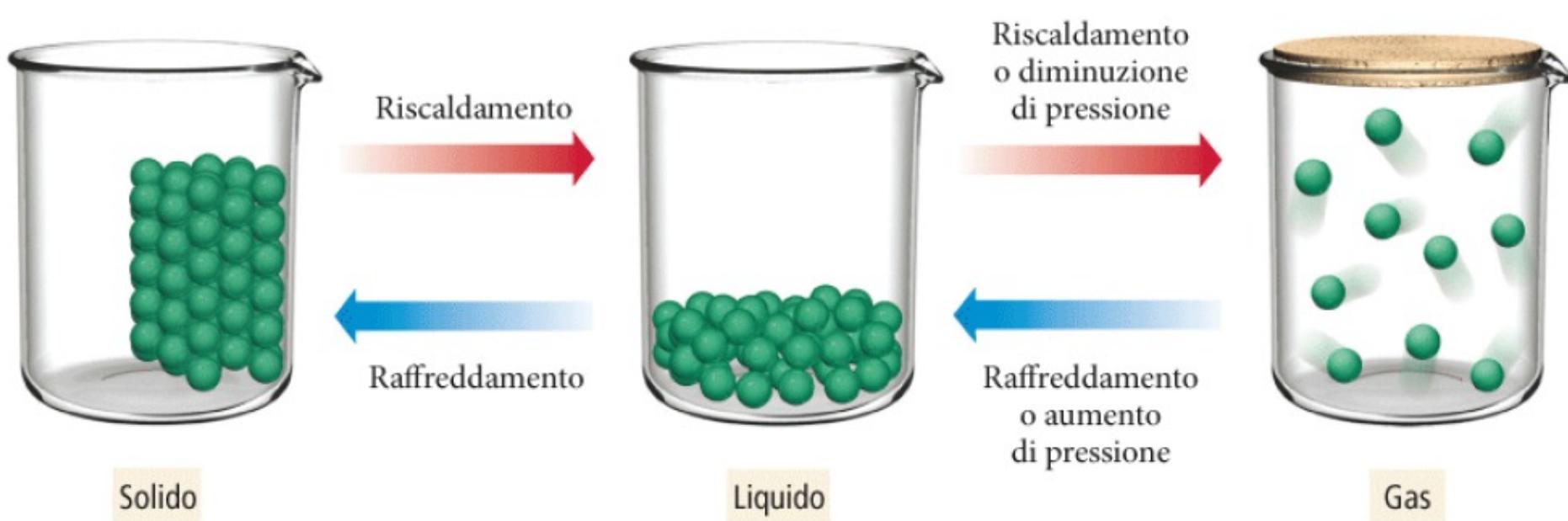
Forze intermolecolari – Passaggi di stato

A.A.2024-25

❖ Stati della Materia

Si può trasformare uno stato della materia in un altro variando la temperatura, la pressione o entrambe. In generale, aumentando la pressione si favorisce lo stato più denso.

Il passaggio da uno stato all'altro viene definito *cambiamento di stato*.



◆ Le forze intermolecolari

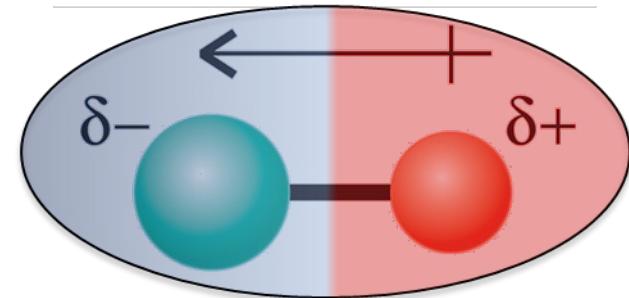
La materia di solito non si presenta sotto forma di molecole isolate, bensì come *fasi condensate, aggregati di più molecole* → **da cosa dipende lo stato di aggregazione** (solido, liquido, gassoso) **di un composto covalente?**

Finora abbiamo parlato di *forze intramolecolari*, che si formano dentro una molecola, ora parleremo di *forze intermolecolari*, che prendono luogo tra le molecole.

Sono decisamente più deboli delle prime ($\approx 15\%$ Energia di un legame covalente), ma determinano in maniera decisiva le proprietà del materiale!

Si suddividono in:

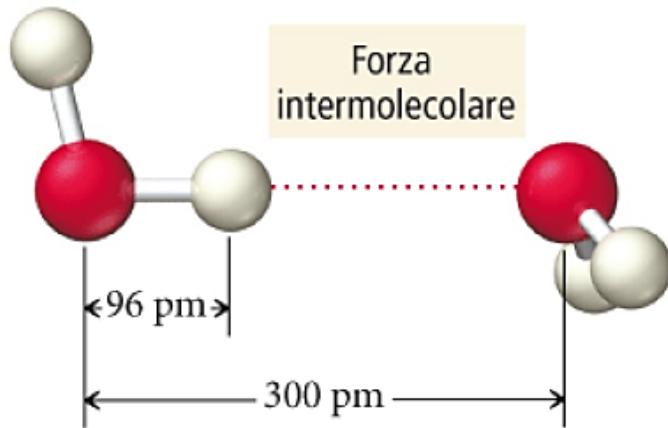
- ✓ **interazioni ione – dipolo**
- ✓ **interazioni dipolo – dipolo**
 - legami idrogeno
- ✓ **interazioni dipolo – dipolo indotto**
- ✓ **interazioni dipolo indotto – dipolo indotto → forze di London**



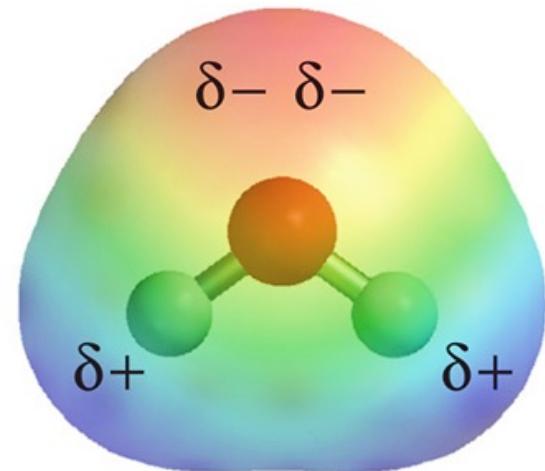
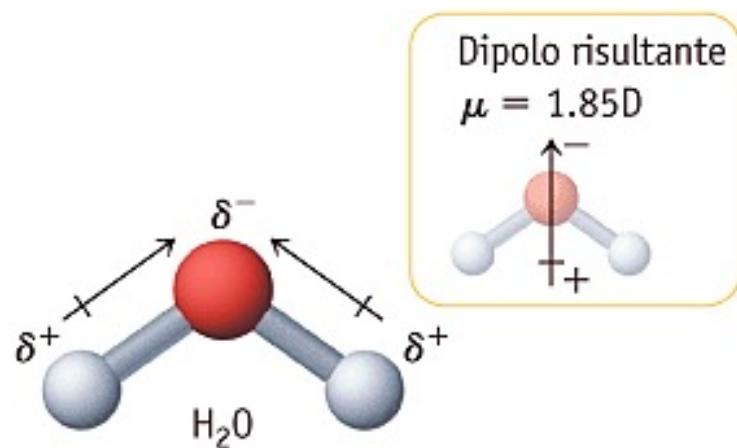
L'intensità delle forze intermolecolari determina se una sostanza è in forma solida, liquida o gassosa a temperatura ambiente.



Anche le più forti forze intermolecolari sono
MOLTO PIU' DEBOLI delle forze di legame.
Dipendono dalla distanza

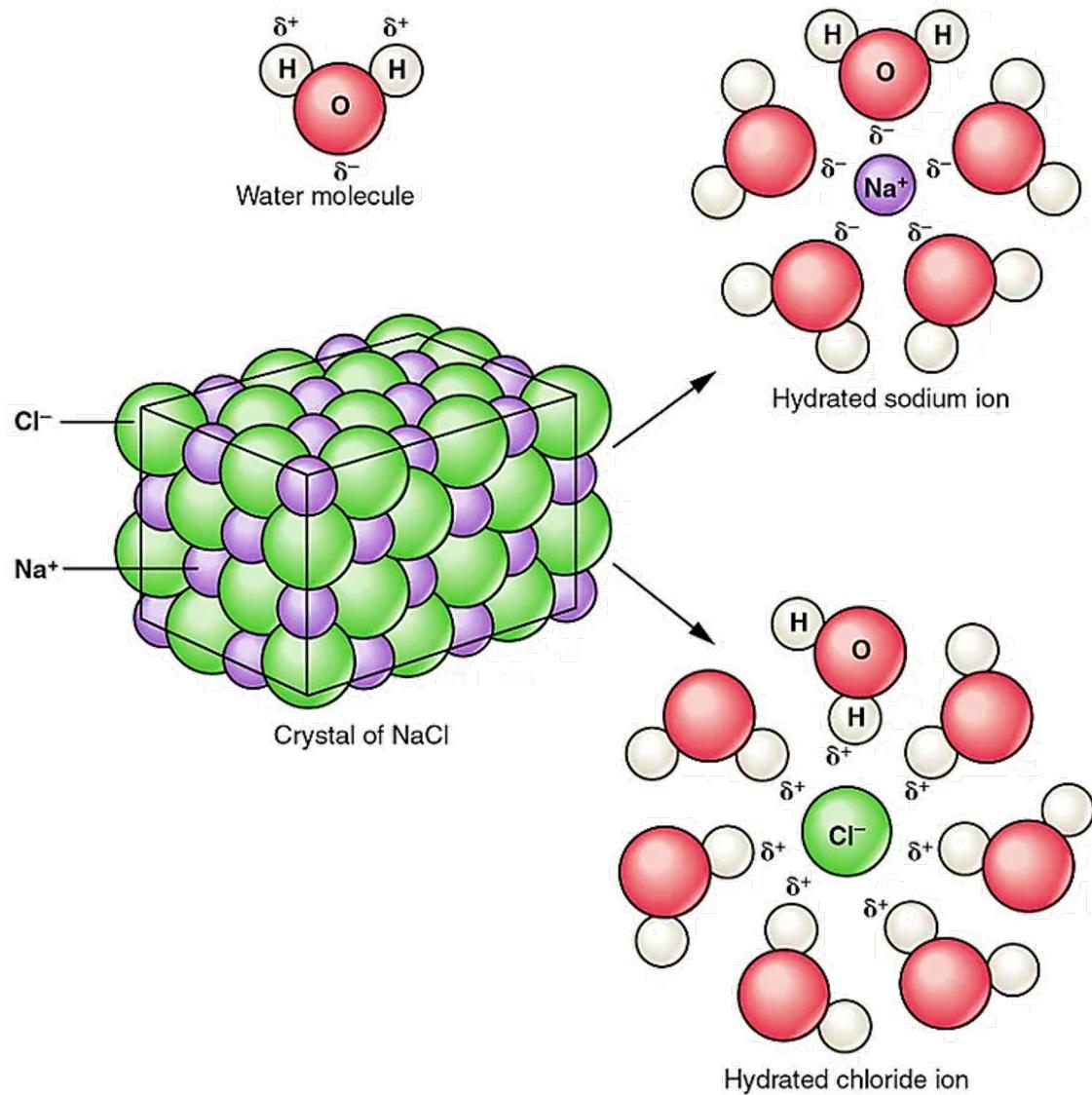


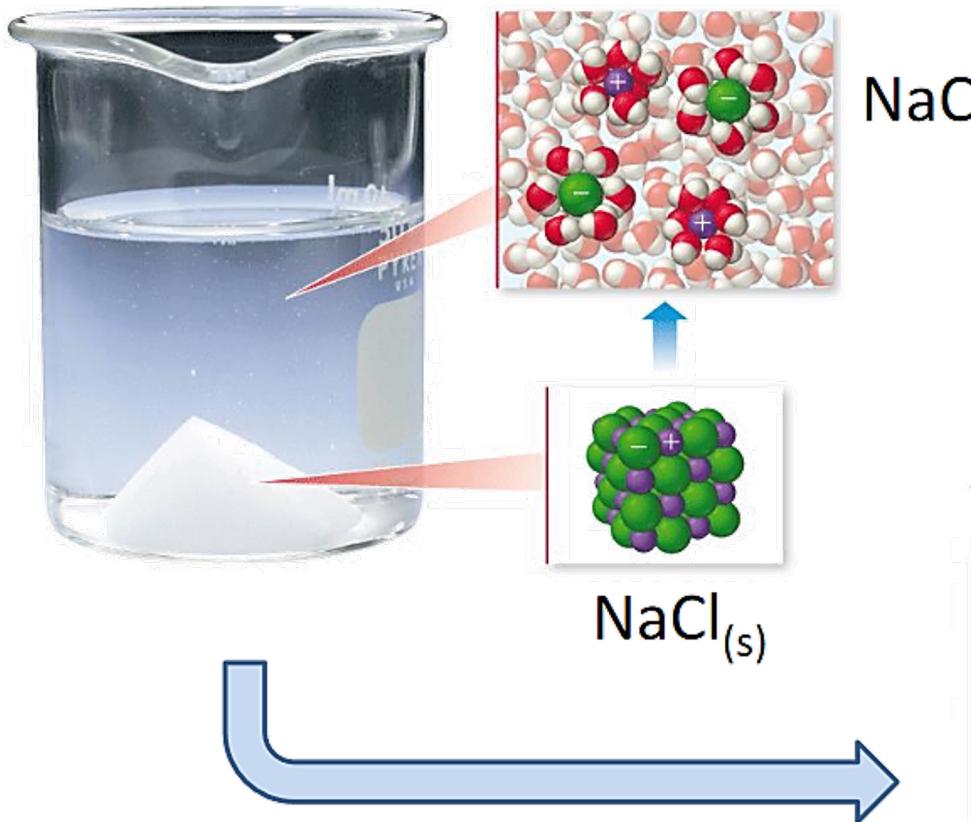
✓ L'acqua come esempio di dipolo



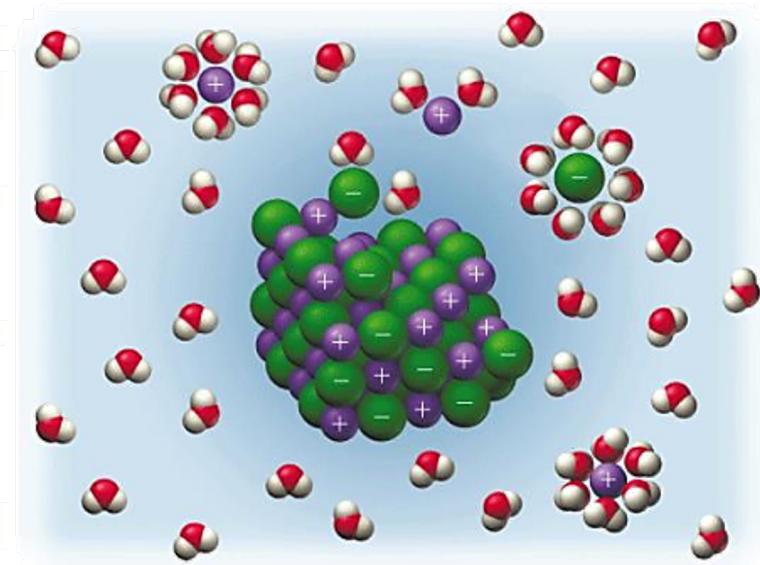
❖ Interazione ione-dipolo

- **Interazione elettrostatica tra uno ione e un dipolo permanente.**
- I solidi ionici si sciolgono in acqua per le interazioni favorevoli tra gli ioni e le molecole d'acqua → un *sale*, in acqua, viene “smontato” ione per ione e si scioglie → **ogni ione viene circondato da molecole d'acqua ed isolato dagli altri** → **solvatazione!**





Dissoluzione di un composto ionico



▲ FIGURA 4.10 Dissoluzione in acqua del cloruro di sodio

L'attrazione tra le molecole d'acqua e gli ioni del cloruro di sodio fa sì che il sale si sciolga in acqua.



❖ *Attrazione ione-dipolo calcolabile con legge di Coulomb:*

$$F = K_0 [(|Q_1| \cdot |Q_2|) / r^2]$$

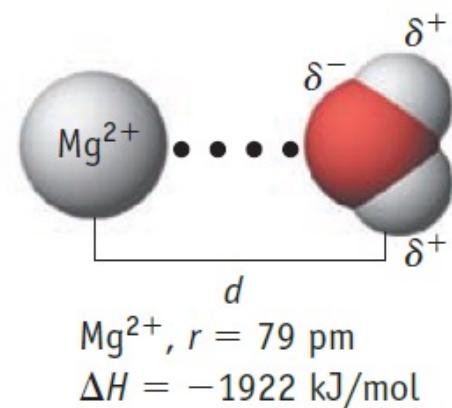
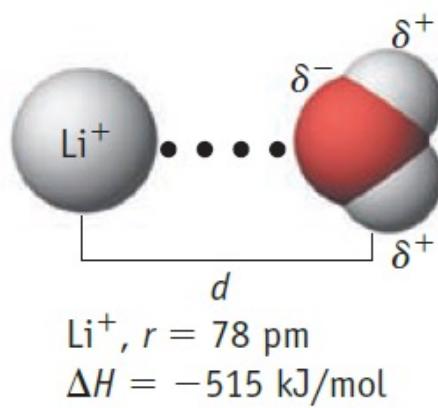
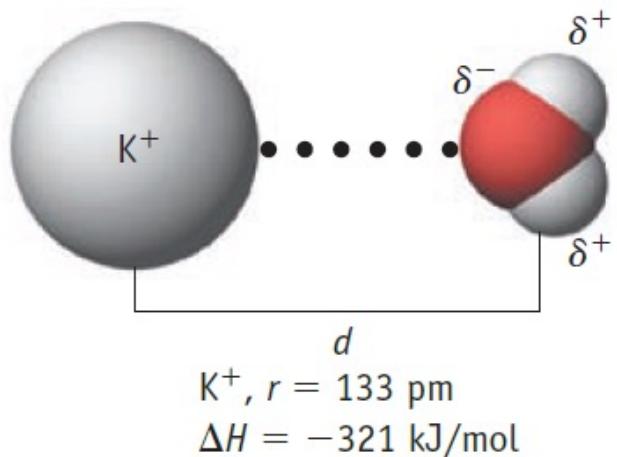
Dove:

- Q_1 e Q_2 sono le due cariche elettriche in valori assoluti, espresse in Coulomb, C
- r è la distanza tra le due cariche, misurata in metri
- K_0 è la costante di proporzionalità o *costante di Coulomb nel vuoto*

Pertanto, quando una molecola polare incontra uno ione, le forze di attrazione dipendono da tre fattori:

- La distanza tra lo ione e il dipolo → più sono vicini, più forte è l'attrazione
- La carica sullo ione → maggiore è la carica ionica, maggiore è l'attrazione
- La grandezza del dipolo → maggiore è la magnitudine del dipolo, maggiore è l'attrazione

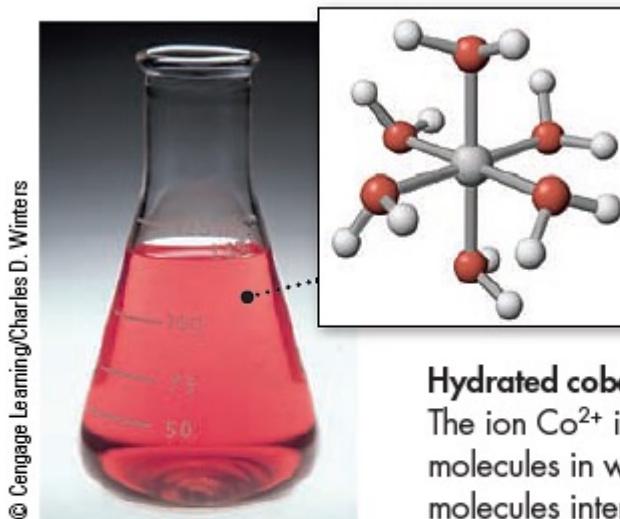




Increasing force of attraction; more exothermic enthalpy of hydration

✓ *Sali idrati: risultato del legame ione-dipolo*

Compound
$Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$
$Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$
$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$

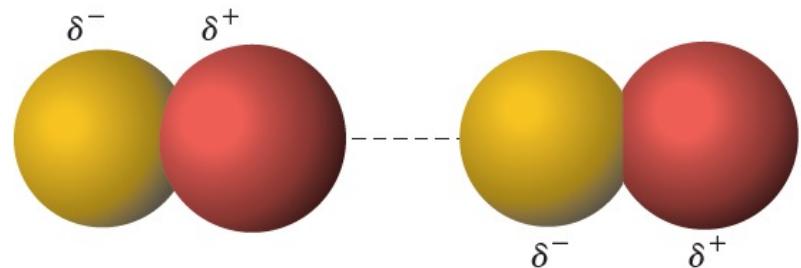
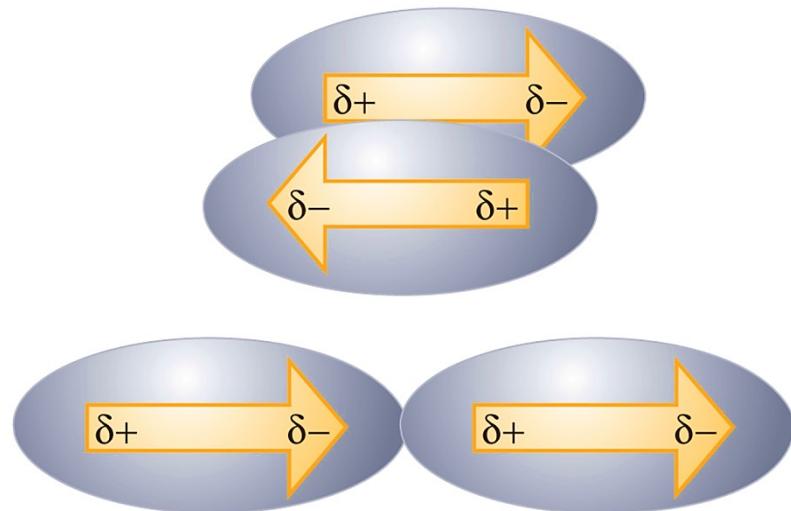


Hydrated cobalt(II) chloride, $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$. The ion Co^{2+} ion is surrounded by six water molecules in water. Cobalt(II) ions and water molecules interact by ion-dipole forces.



❖ Interazione dipolo-dipolo

- *Le molecole polari si attraggono tra di loro a causa dell'interazione tra le cariche parziali δ^+ e δ^- dei loro dipoli elettrici*
- Si crea un network di interazioni tra le varie molecole (10-20 kJ/mol): ciò ha un forte effetto sulle proprietà fisiche del materiale

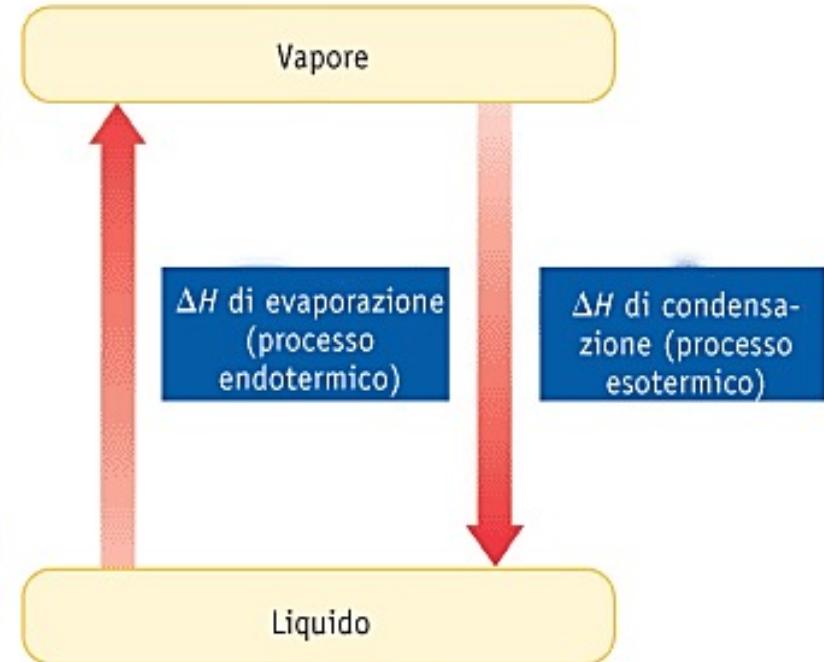
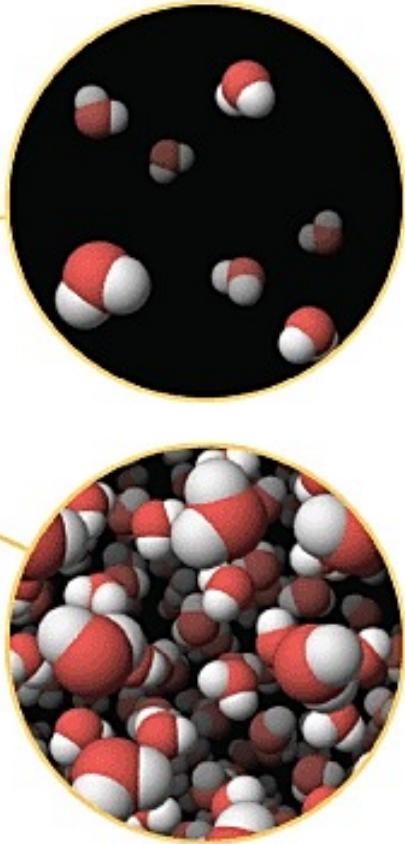
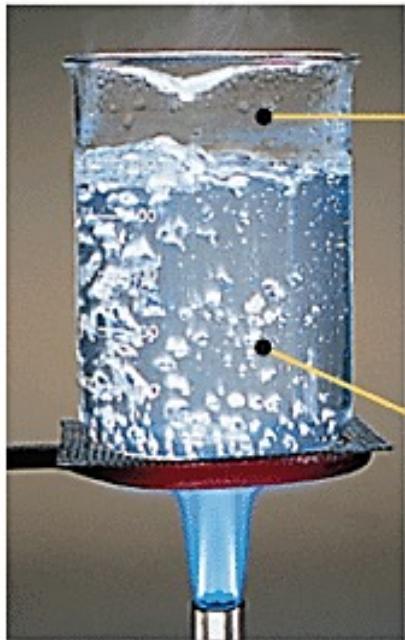


Le attrazioni dipolo-dipolo influenzano fortemente l'evaporazione di un liquido e la condensazione di un gas, tra le altre cose → **maggior è la forza di attrazione tra le molecole in un liquido, maggiore è l'energia che deve essere fornita per separarle!**



➤ Esempio: l'evaporazione dell'acqua

Foto: Charles D. Winters

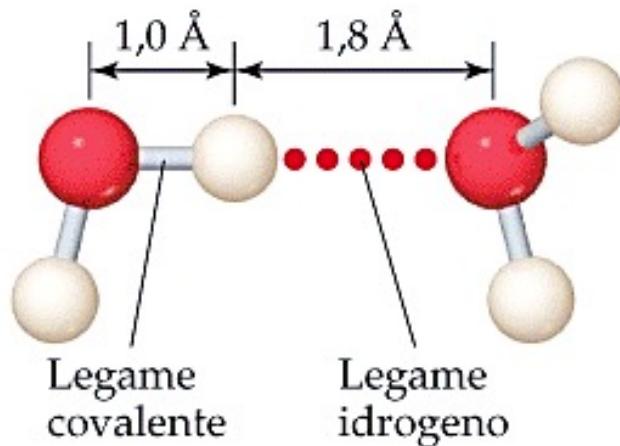


Il *punto di ebollizione* (p_{eb}) di un liquido dipende dalle forze di attrazione intermolecolari. Quando la temperatura di una sostanza aumenta, le sue molecole acquistano **Energia cinetica**. Raggiunto il p_{eb} , le molecole hanno sufficiente energia cinetica per sfuggire alle forze di attrazione con i loro vicini → **per molecole di simile massa molare, maggiore è la polarità, maggiore è la temperatura richiesta per fare bollire il liquido!**

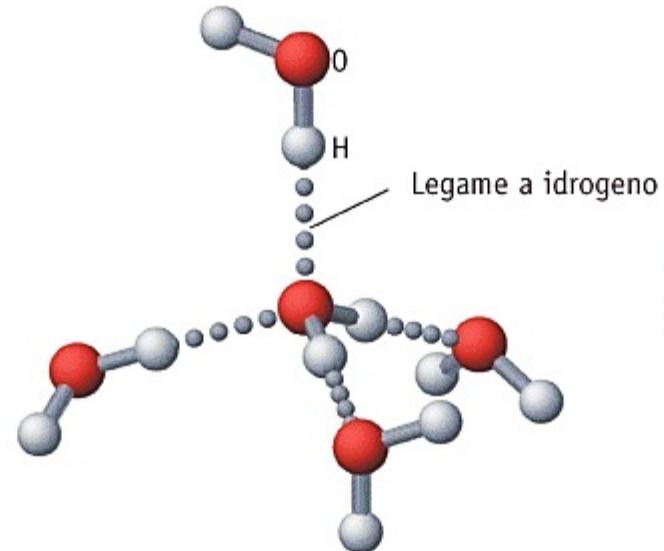


❖ Il legame a idrogeno

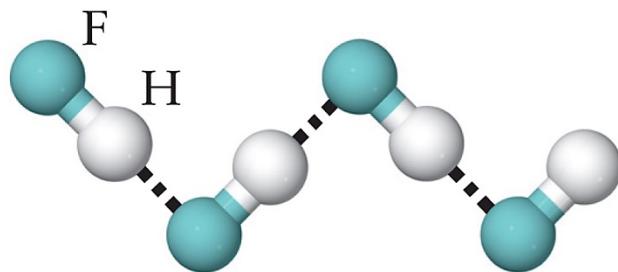
- L'idrogeno è un atomo piuttosto elettropositivo e molto piccolo: le sue interazioni con atomi elettronegativi sono particolarmente forti
→ si parla di **legame idrogeno** ($\approx 8\text{-}40 \text{ kJ/mol}$)
- **Coinvolge H quando è legato covalentemente con N, O, F. Si instaura tra tale H ed un'altra molecola avente N, O od F.**



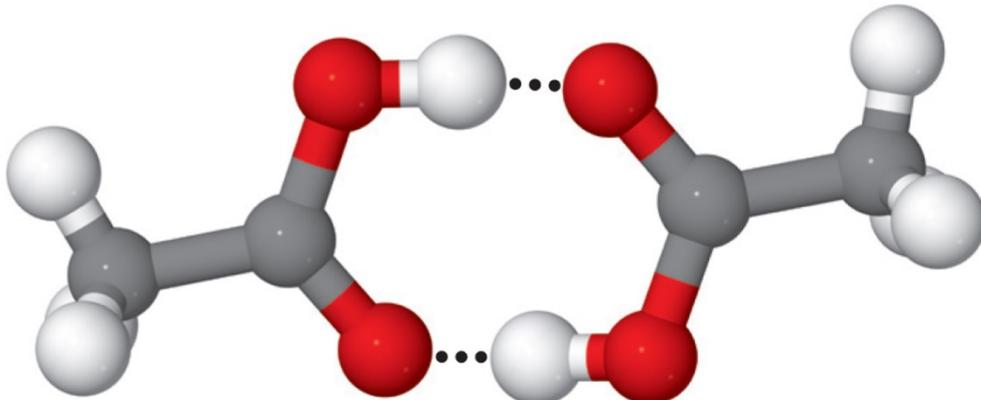
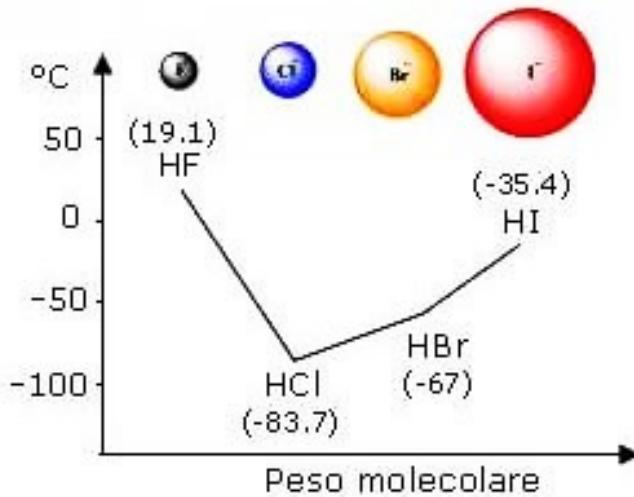
distanza O-O = 2.8 Å



✓ Effetti del legame idrogeno: alti p.e.



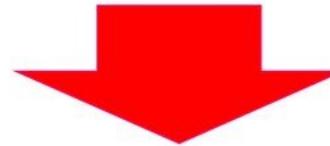
Hydrogen Fluoride, $(HF)_n$



Acetic acid dimer

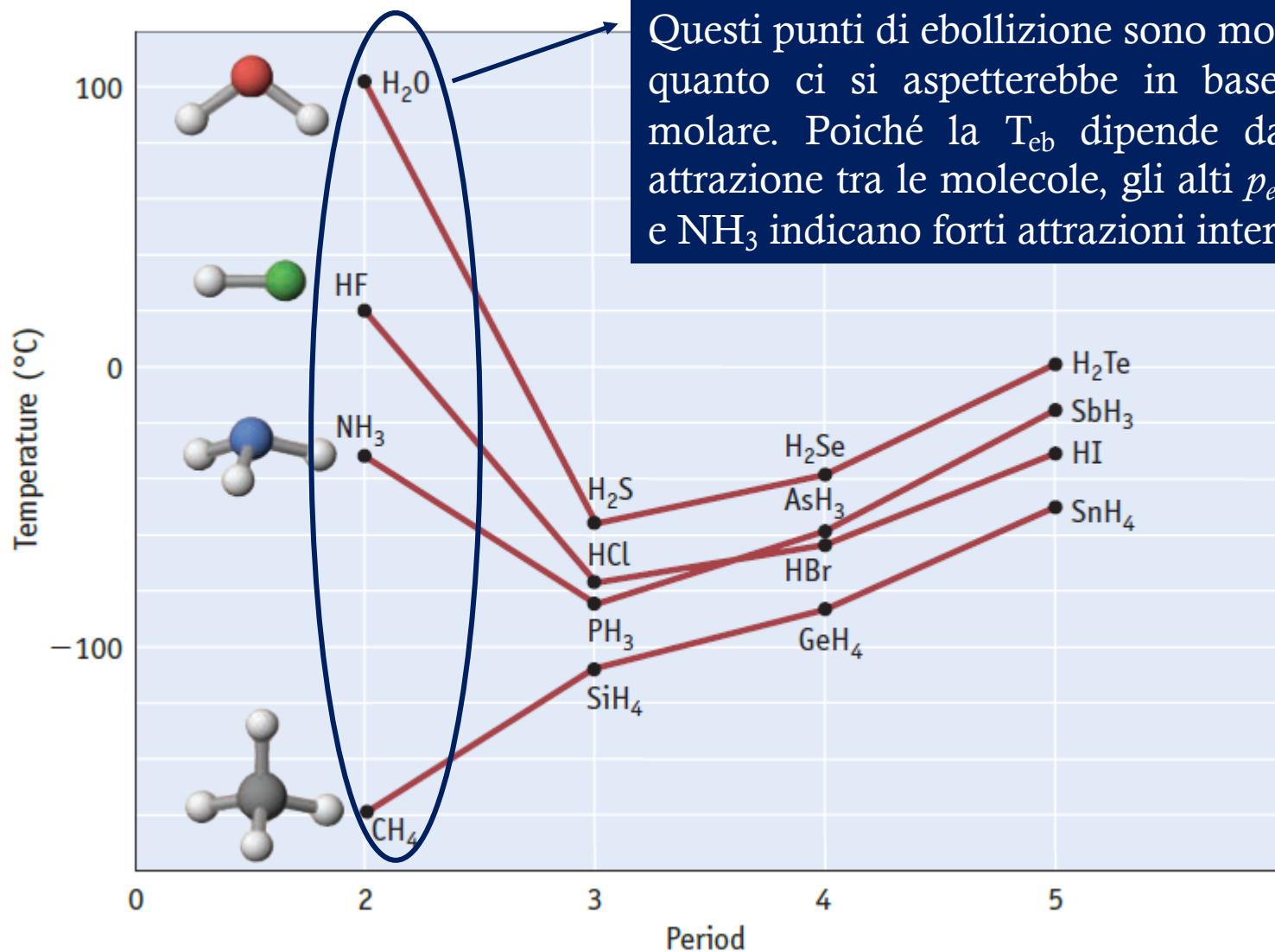
ACIDI CARBOSSILICI

Formano dei legami idrogeno
intermolecolari molto forti



Hanno dei p.e. più alti
degli alcol, aldeidi, chetoni
di pari peso molecolare





Questi punti di ebollizione sono molto più alti di quanto ci si aspetterebbe in base alla massa molare. Poiché la T_{eb} dipende dalle forze di attrazione tra le molecole, gli alti p_{eb} di H_2O , HF e NH_3 indicano forti attrazioni intermolecolari.

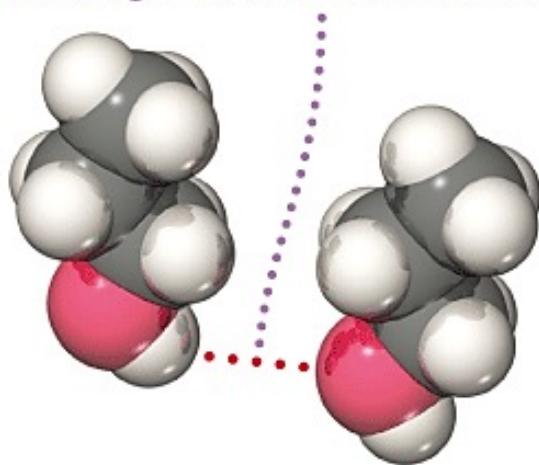
Figure 11.4 The boiling points of some simple hydrogen compounds. The effect of hydrogen bonding is apparent in the unusually high boiling points of H_2O , HF, and NH_3 .



✓ *Effetti del legame idrogeno:*

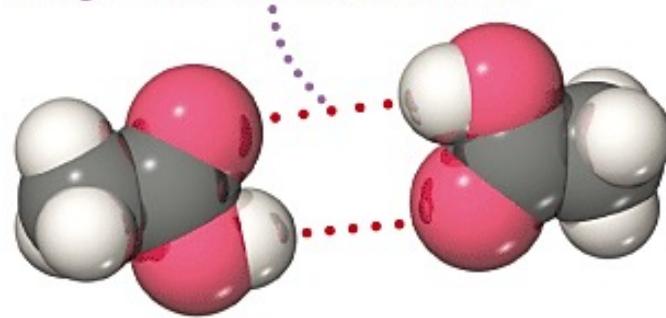
Il punto di fusione/ebollizione è influenzato dalla presenza di legami a idrogeno

Ogni molecola può formare solo un legame idrogeno con la molecola vicina



1-Propanolo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
PM = 60 uma
pe = 370 K

Ogni molecola può formare due legami idrogeno con la molecola vicina



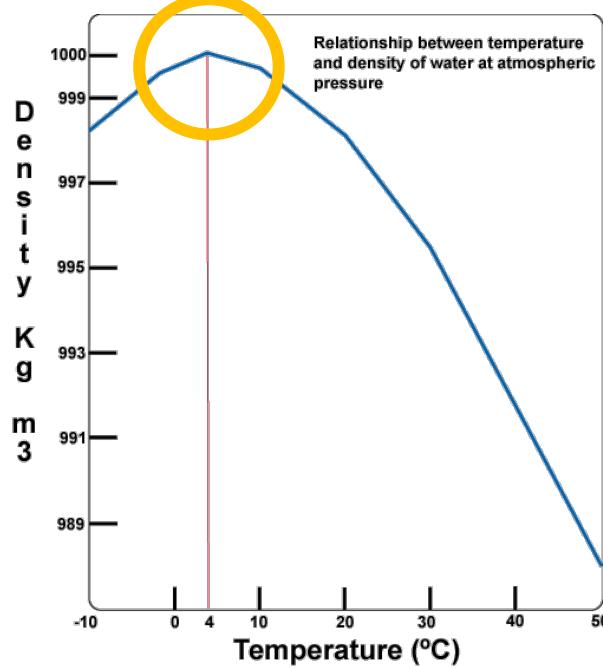
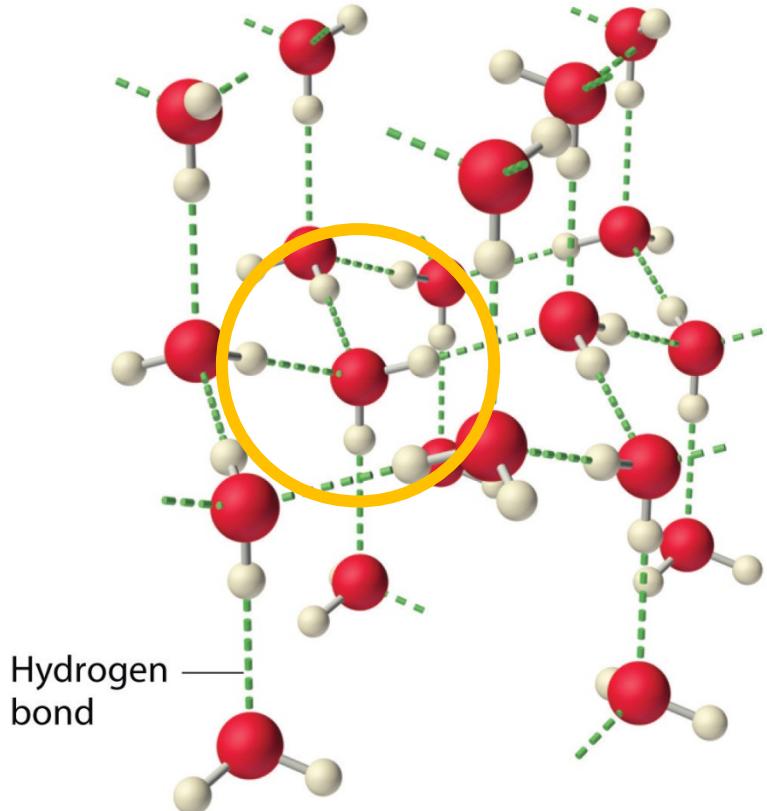
Acido acetico, CH_3COOH
PM = 60 uma
pe = 391 K

Maggiore è il numero di legami H, più le molecole sono strettamente legate, e perciò maggiori sono i punti di ebollizione/fusione



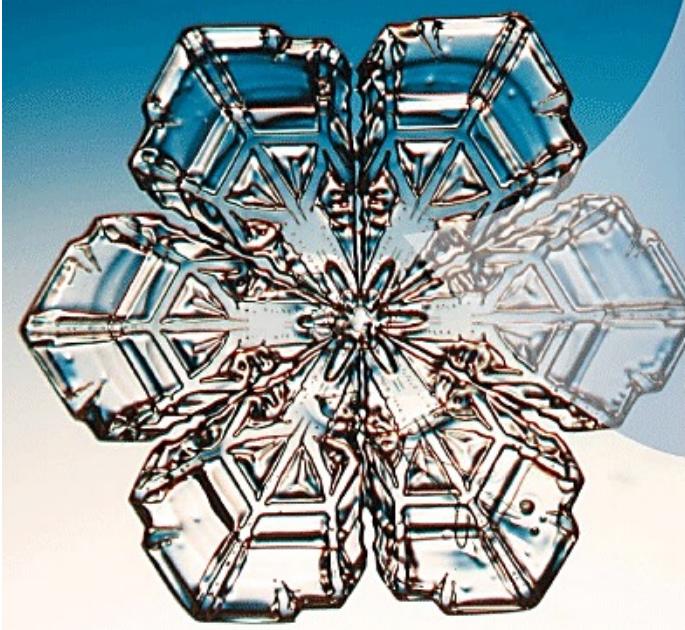
✓ *Effetti del legame idrogeno: proprietà del ghiaccio*

Il **ghiaccio** è composto da molecole d'**acqua** tenute assieme da **legami a idrogeno**: ogni atomo di ossigeno è attorniato da quattro atomi di idrogeno, due legati con legame σ e due con legame a idrogeno

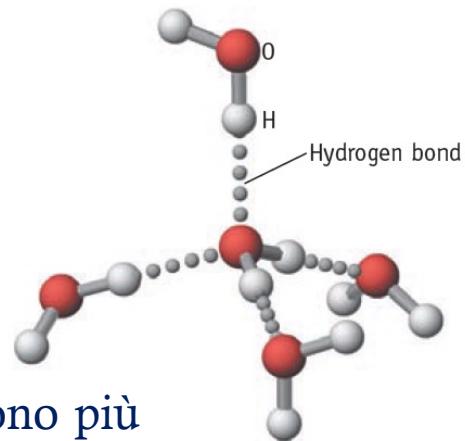


L'acqua ha
delle proprietà
uniche!!



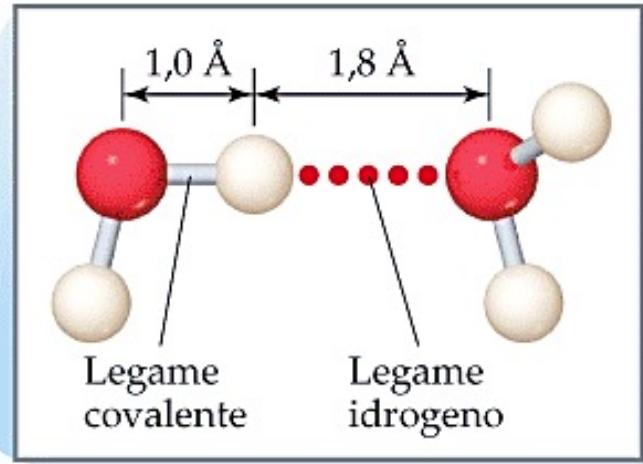
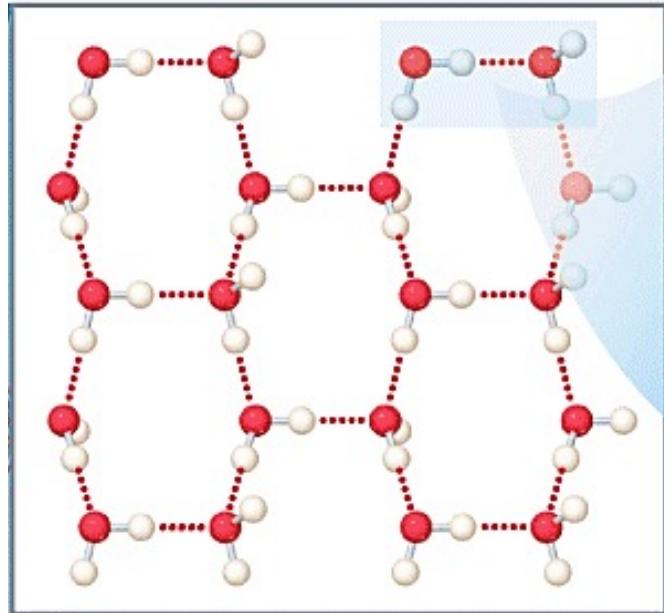


◀ FIGURA 11.11 Legami idrogeno nel ghiaccio. Le cavità vuote nella struttura del ghiaccio rendono l'acqua meno densa allo stato solido rispetto a quello liquido.



I legami idrogeno sono più lunghi dei legami covalenti

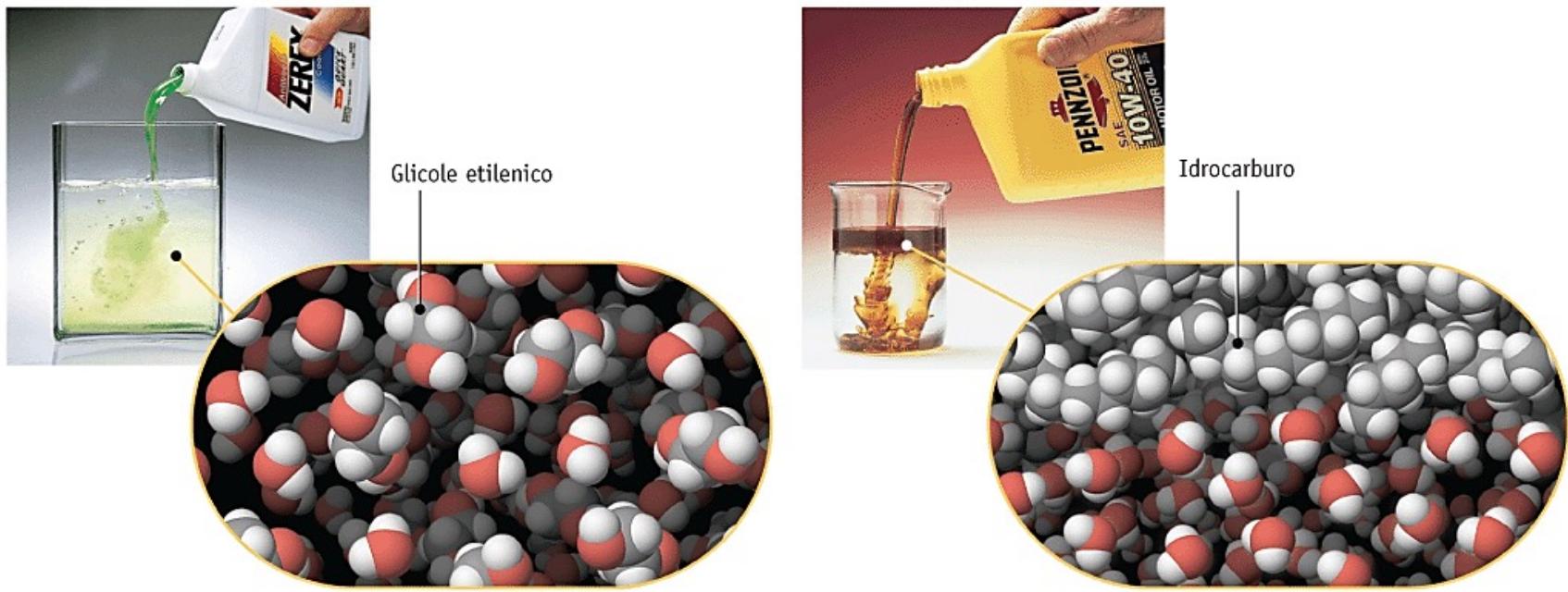
Una conseguenza del fatto che ogni molecola d'acqua può essere coinvolta in **4 legami idrogeno** è che il ghiaccio ha una struttura a gabbia aperta con molto spazio vuoto → risultato è che il ghiaccio ha una **densità** di circa il **10% inferiore** a quella dell'acqua liquida



✓ *Effetti del legame idrogeno: solubilità in acqua*

- In acqua si sciolgono molto bene sostanze in grado di formare o accettare legami idrogeno (HF , NH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanolo, CH_3COCH_3 acetone, glicole etilenico $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$...).
- Non si sciolgono molte sostanze che, pur polari, non possono formare legami idrogeno (CHCl_3 cloroformio, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ dietil etere, ...)

Foto: Charles D. Winters



- Le interazioni acqua-alcol sono abbastanza forti: l'energia spesa per separare le molecole d'acqua per fare spazio alle molecole di alcol è compensata dall'energia di attrazione tra i due tipi di molecole polari.
- Al contrario, le attrazioni acqua-idrocarburi sono deboli: le molecole di idrocarburo non possono interrompere le più forti attrazioni acqua-acqua.

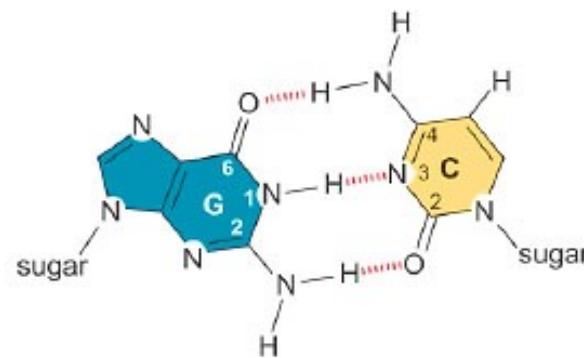
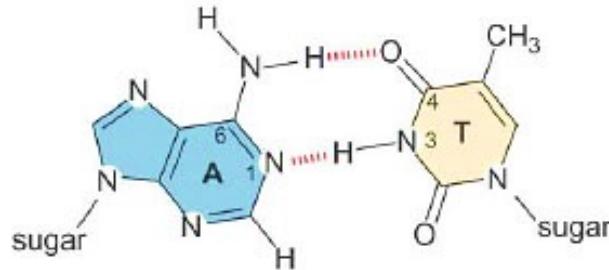
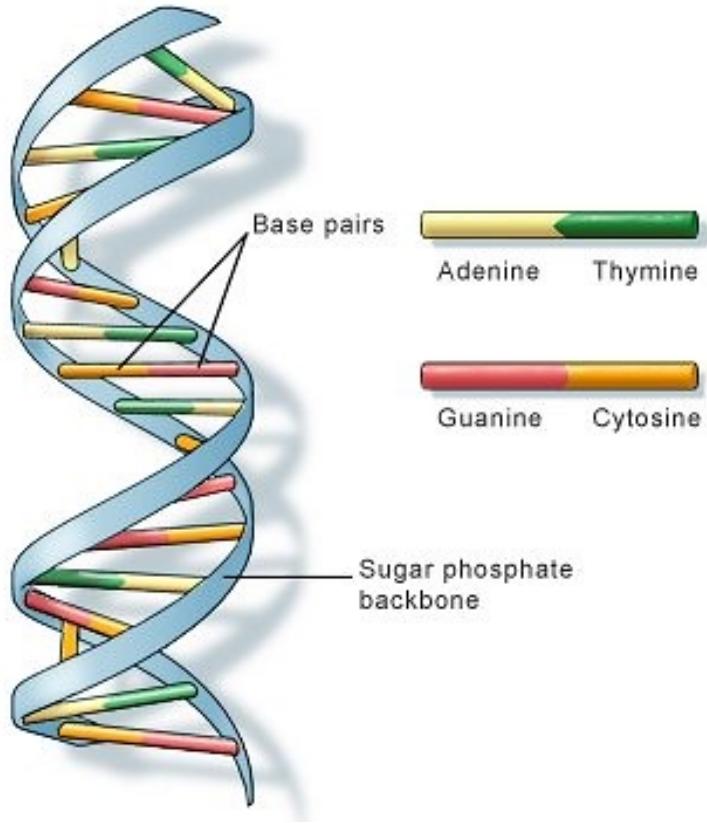


Più in generale: **«il simile scioglie il simile»** (*«like dissolves like»*)

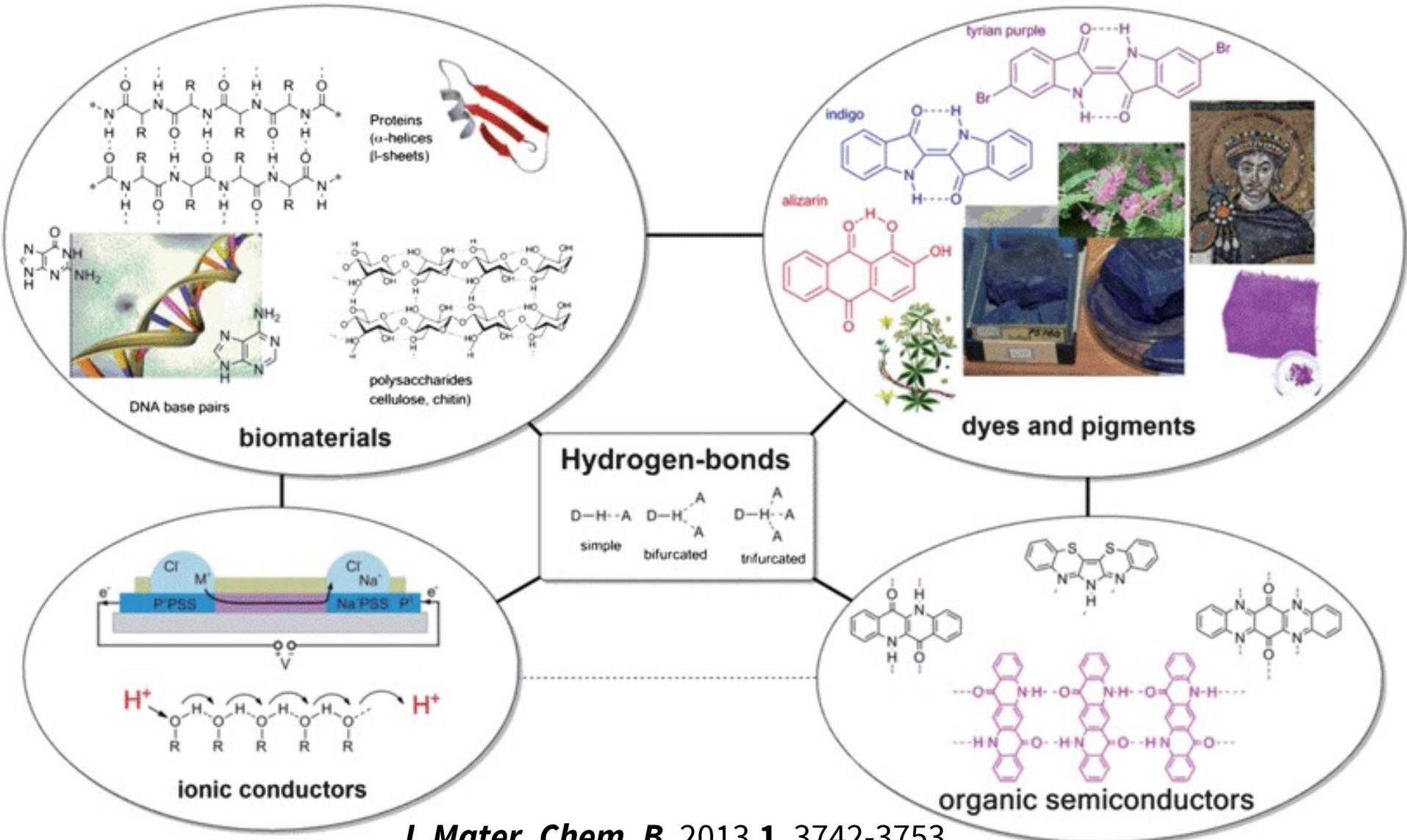


✓ Effetti del legame idrogeno: la vita

Strutture biologiche si basano sul legame H, primo fra tutti il nostro DNA!



✓ Il legame idrogeno nei materiali

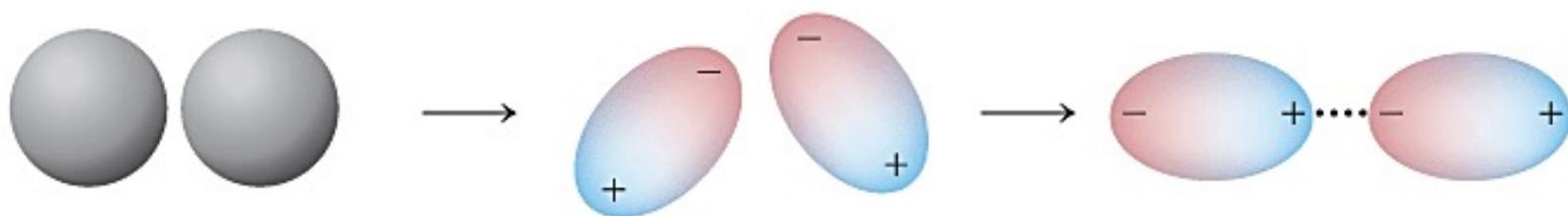


J. Mater. Chem. B, 2013, 1, 3742-3753



❖ *Le forze di London: il dipolo indotto*

Anche nel caso di **molecole apolari** o con un momento dipolare molto basso, è possibile generare dei *dipoli istantanei* che promuovono l'aggregazione molecolare



Due atomi o molecole non polari (rappresentate come se avessero una nuvola elettronica, mediata nel tempo, di forma sferica).

Le attrazioni e le repulsioni temporanee tra nuclei ed elettroni in molecole vicine producono dipoli indotti.

La correlazione tra i moti degli elettroni tra due atomi o molecole (che ora sono polari) produce un'energia minore e stabilizza il sistema.

Le forze di dispersione di London si verificano tra tutte le molecole, sia non polari che polari, ma le forze di dispersione di London sono le uniche forze intermolecolari tra molecole non polari!

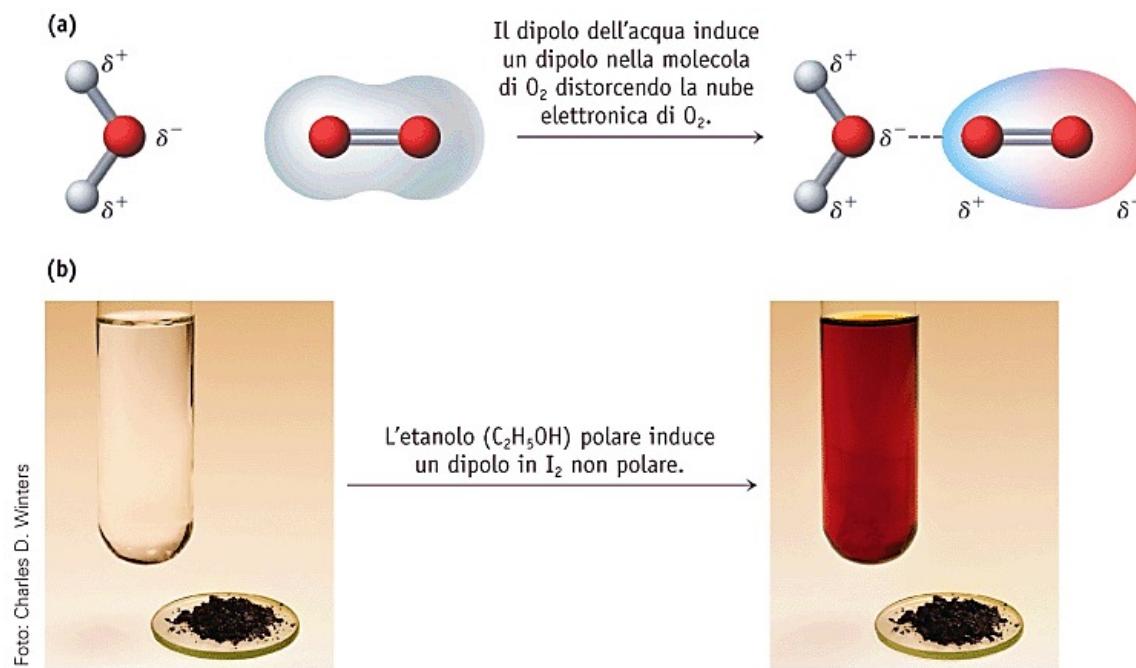
FIGURA 12.11 Interazioni tra dipoli indotti. Le attrazioni e le repulsioni momentanee tra elettroni e nuclei creano dipoli indotti e portano ad una stabilizzazione netta dovuta alle forze attrattive.



L'entità di queste interazioni dipende dalla **polarizzabilità** della molecola, quindi dalla sua **forma e dimensione**.

La **polarizzabilità** rappresenta *la tendenza di una distribuzione di carica, quale la nuvola elettronica di un atomo o una molecola, a essere distorta dalla sua forma originaria per l'effetto di un campo elettrico esterno, generato dalla presenza di uno ione o dipolo nel suo intorno.*

FIGURA 12.10 Interazioni dipolo/dipolo indotto. (a) Una molecola polare come l'acqua può indurre un dipolo in una molecola non polare come O₂ distorcendo la nuvola elettronica della molecola. (b) I₂ non polare può sciogliersi in etanolo polare (C₂H₅OH). La forza intermolecolare coinvolta in questi casi è data dalla forza di interazione tra un dipolo e un dipolo indotto.

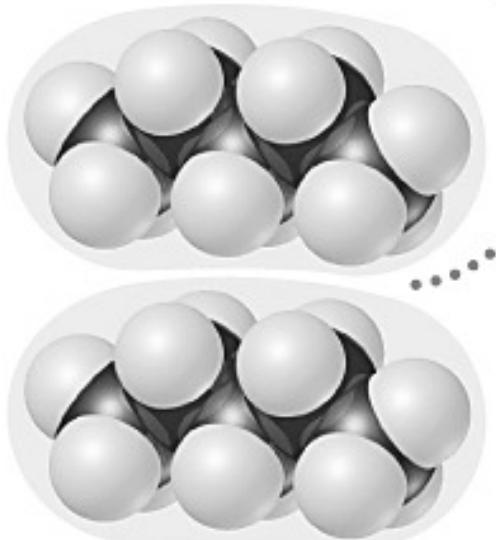


➤ Esempio di forze di London e dipoli indotti:

— il pentano



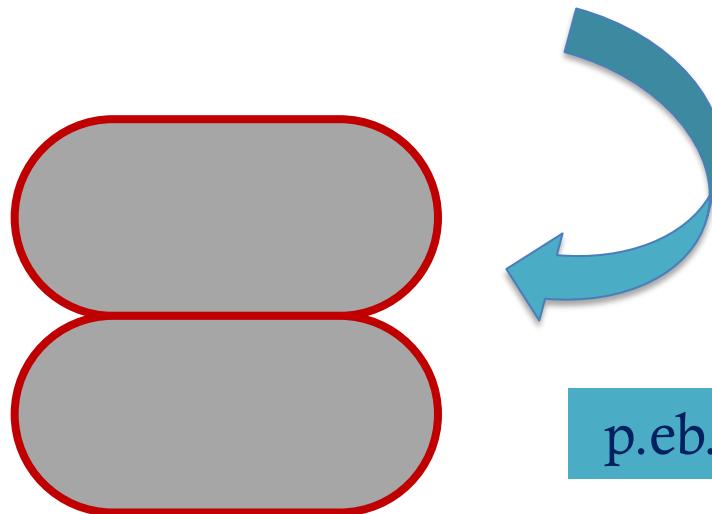
Molecola lineare, l'area superficiale maggiore aumenta il contatto intermolecolare e incrementa le forze di dispersione...



n-Pentano (C_5H_{12})

La forma molecolare è simile ad un cilindro

Le molecole vicine *interagiscono fortemente*

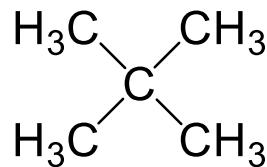


p.eb. = 36°C

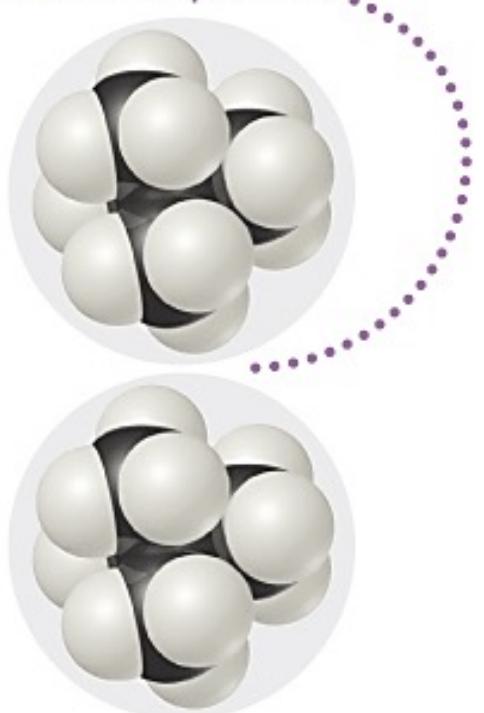


➤ Esempio di forze di London e dipoli indotti:

— il neo-pentano

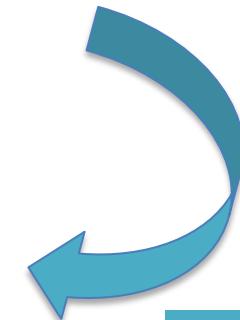
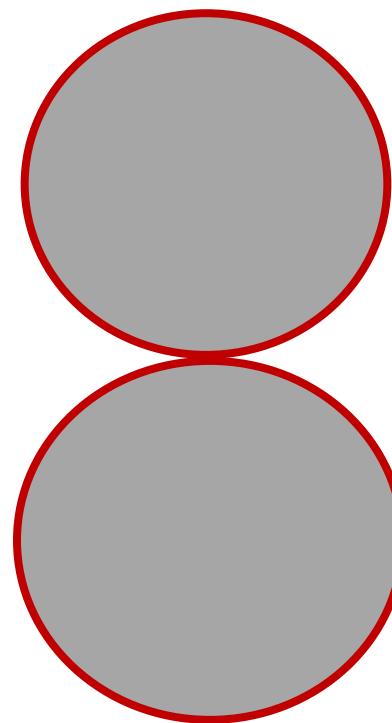


Molecola sferica, l'area superficiale minore diminuisce il contatto intermolecolare e diminuisce le forze di dispersione.



Neopentano (C_5H_{12})

La forma molecolare è simile ad una sfera



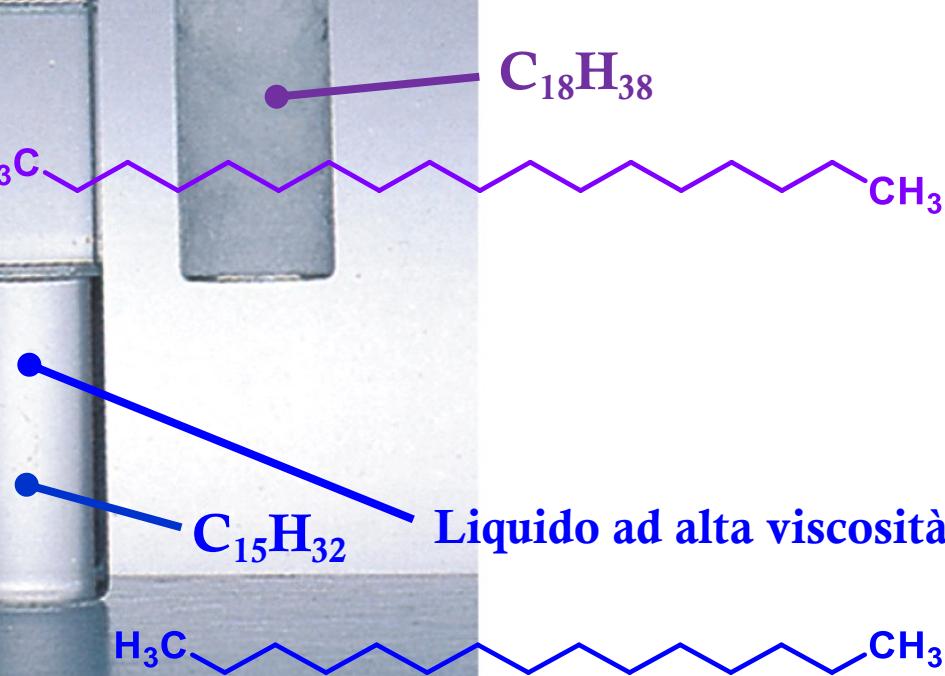
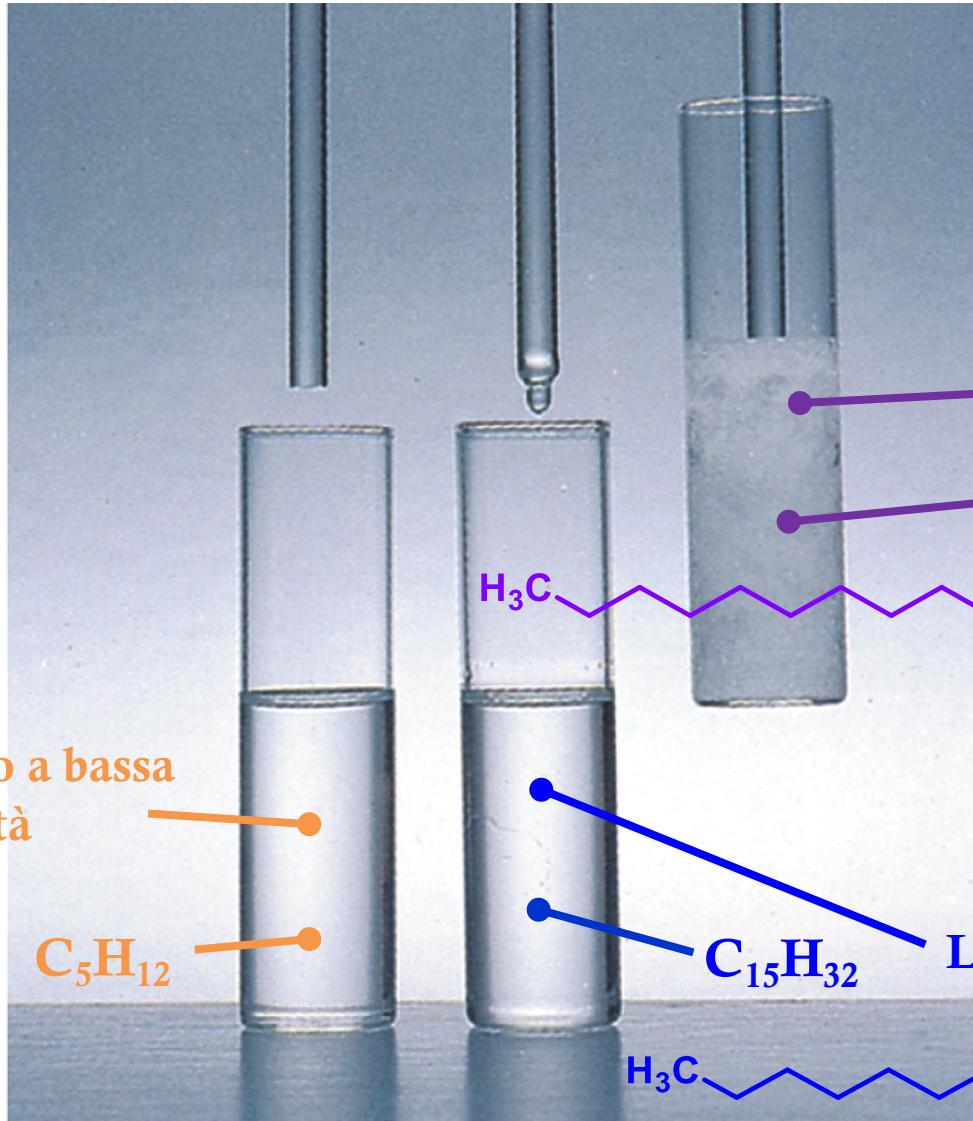
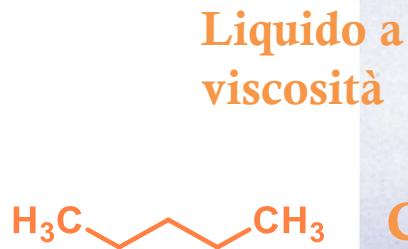
p.eb. = 10°C

Le molecole vicine *interagiscono debolmente*

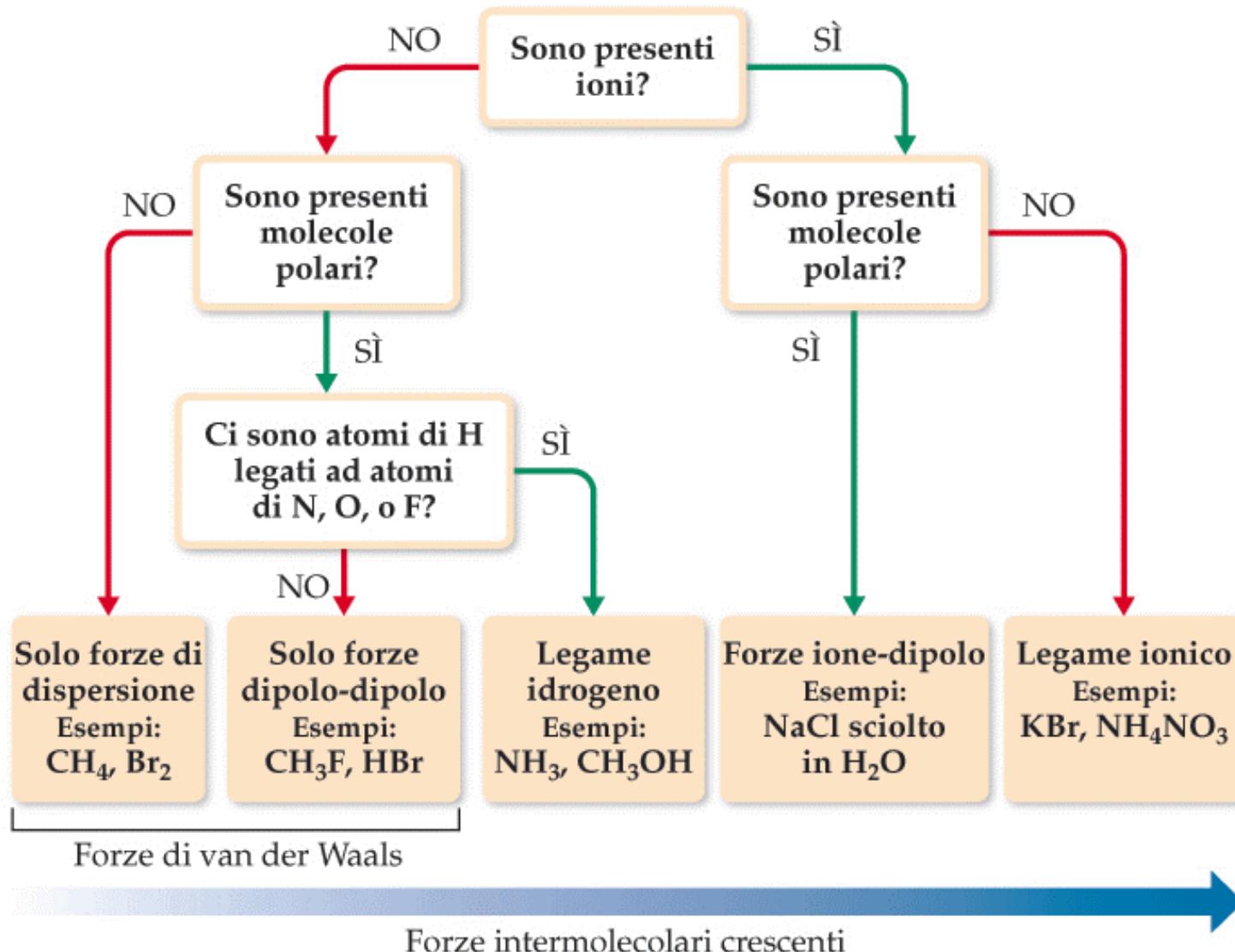


✓ *Effetti delle forze di London*

**Per gli
idrocarburi,
le forze di
London
aumentano
all'aumentare
della MM e
lunghezza
della catena!**



◆ Riassunto forze intermolecolari



◆ Riassunto forze intermolecolari

TABELLA 12.5 Riassunto delle forze intermolecolari

Tipi di interazioni	Fattori responsabili dell'interazione	Energia approssimata (kJ/mol)	Esempio
Ione-dipolo	Carica ionica, grandezza del dipolo	40–600	$\text{Na}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$
Dipolo-dipolo	Momento di dipolo (dipende dalle elettronegatività degli atomi e dalla struttura molecolare)	20–30	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{CH}_3\text{OH}$
Legame a idrogeno, $\text{X}-\text{H} \dots :Y$	Legame X—H molto polare (dove X = F, N, O) e atomo Y con coppia di elettroni solitari	5–30	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$
Dipolo/dipolo indotto	Momento di dipolo di molecola polare e polarizzabilità di molecola non polare	2–10	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{I}_2$
Dipolo indotto/dipolo indotto (forze di dispersioni di London)	Polarizzabilità	0.05–40	$\text{I}_2 \dots \text{I}_2$



✓ Forze intermolecolari e punti di ebollizione/fusione

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Noble gases		
He	-270 (3.5 K)*	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108
Halogens		
F ₂	-220	-188
Cl ₂	-101	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	114	184
Hydrogen halides		
HF	-93	20
HCl	-114	-85
HBr	-89	-67
HI	-51	-35

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.

* Under pressure.

HF fa eccezione per i forti legami ad idrogeno

- Le forze di London crescono con il numero di elettroni
- In molecole non polari il p_{eb} e il p_{fus} crescono parallelamente alle forze di London
- **Momenti dipolari piccoli (piccole differenze di elettronegatività) sono in genere associati a bassi p_{eb} e p_{fus}**
- Per HX (X = alogeno) le forze di London (polarizzabilità) superano le interazioni dipolo-dipolo



✓ Forze intermolecolari e punti di ebollizione/fusione

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Small inorganic species		
H ₂	-259	-253
N ₂	-210	-196
O ₂	-218	-183
H ₂ O	0	100
H ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	—	-78s
SO ₂	-76	-10
Organic compounds		
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₆ H ₆	6	80
CH ₃ OH	-94	65
glucose	142	d
sucrose	184d	—

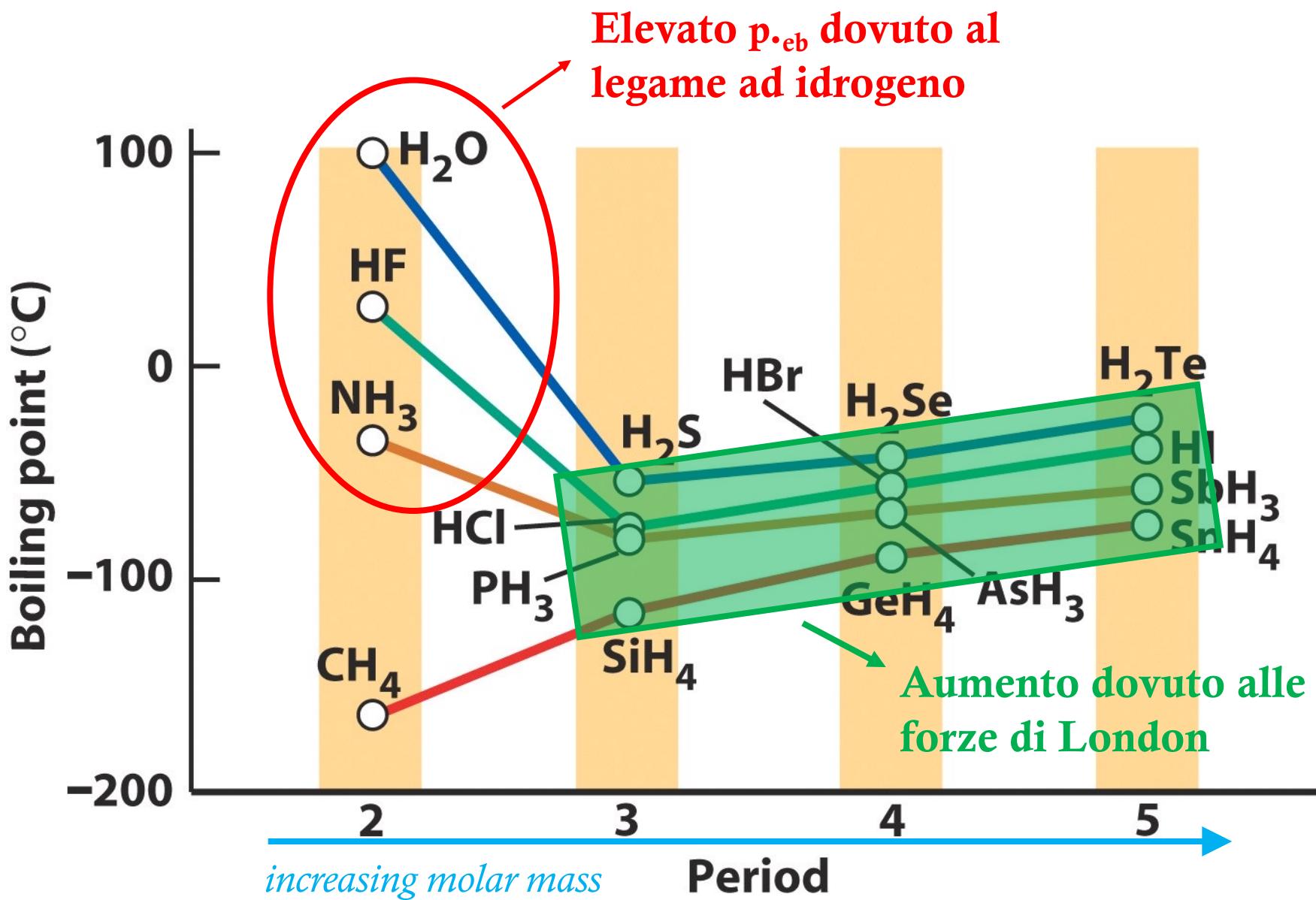
Legami ad idrogeno

Apolari

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.

* Under pressure.





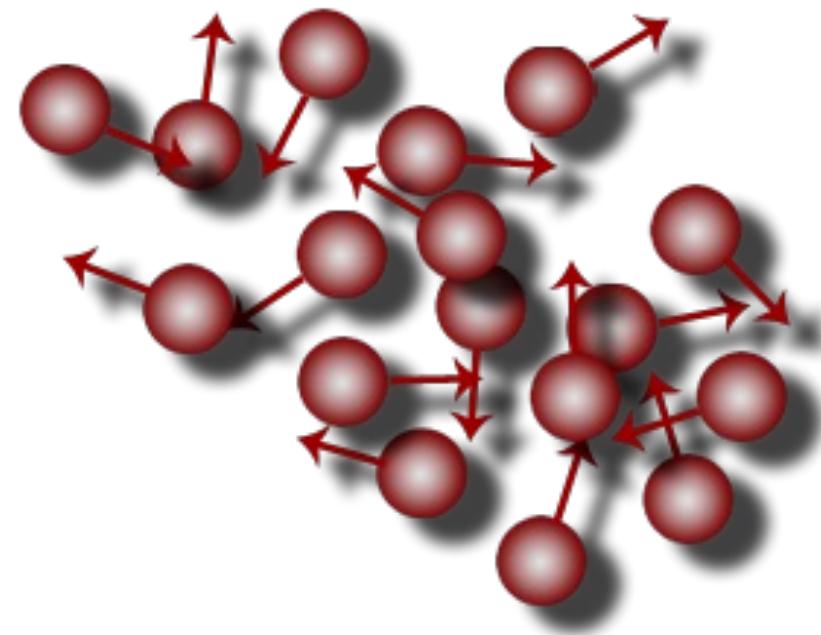


Le **forze intermolecolari** influenzano le **proprietà** dei diversi stati della materia, in particolare per i **liquidi** e i **solidi**



❖ Proprietà dei liquidi

- Lo **stato liquido** è il più difficile da descrivere (nei gas c'è scarsa interazione tra le molecole, nei solidi c'è “ordine”)
- Molecole nel liquidi in contatto con quelle vicine → c'è **ordine a “corto raggio” e poco ordine a “lungo raggio”** → **forma indefinita**
- Il **moto** molecolare nel liquidi è **casuale**
- Allo stato liquido, le molecole si toccano ma hanno libertà di movimento
- I liquidi **non sono facilmente comprimibili**

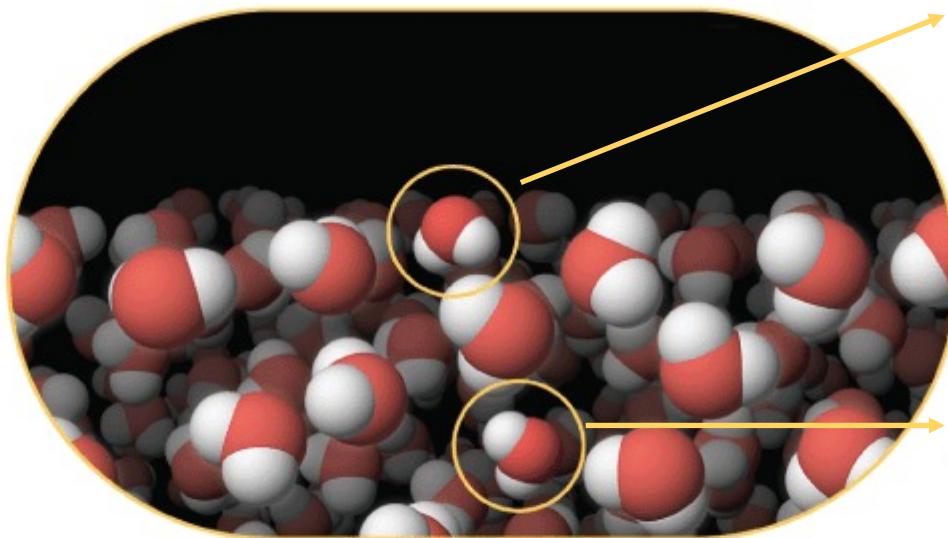


✓ Vaporizzazione e Condensazione

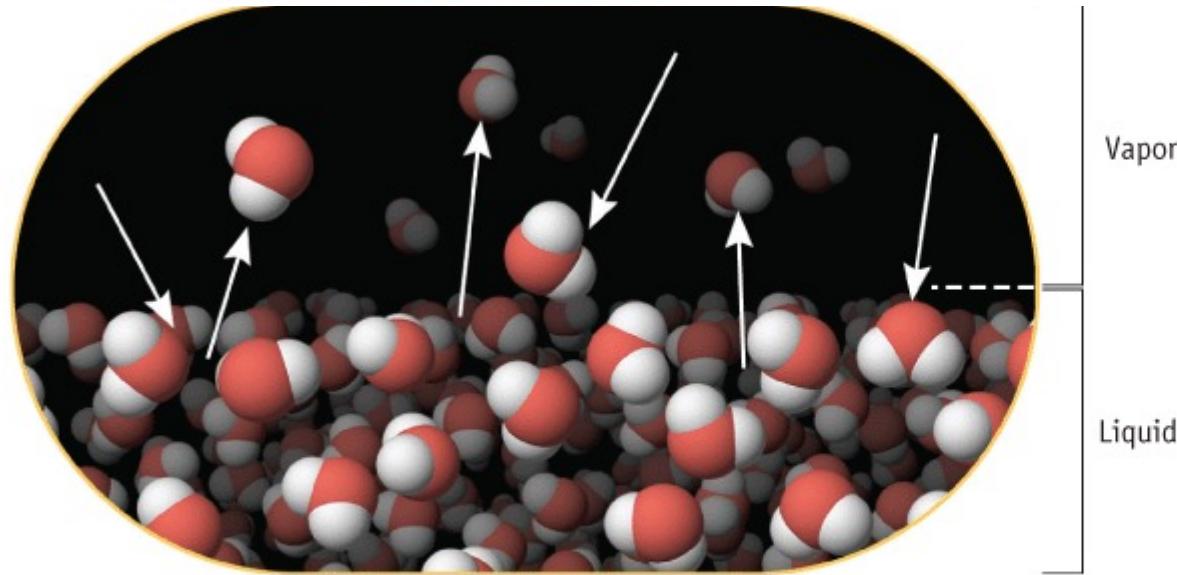
La vaporizzazione o evaporazione è il processo in cui una sostanza allo stato liquido diventa un gas.

- Come per i gas, l'energia media delle molecole in un liquido dipende solo dalla temperatura: maggiore è la temperatura, maggiore è l'energia media e maggiore è il numero di molecole ad alta energia cinetica
- In un campione di un liquido, alcune molecole hanno più energia cinetica rispetto all'energia potenziale derivante dall'attrazione intermolecolare che tiene le molecole di liquido l'una vicina all'altra. Se queste molecole ad alta energia sono sulla superficie del liquido e se si stanno muovendo nella giusta direzione, possono liberarsi dai vicini ed entrare nella fase gassosa





Le molecole d'acqua superficiali non sono completamente circondate da altre molecole di acqua.



Le molecole di acqua sotto la superficie sono completamente circondate da altre molecole di acqua.

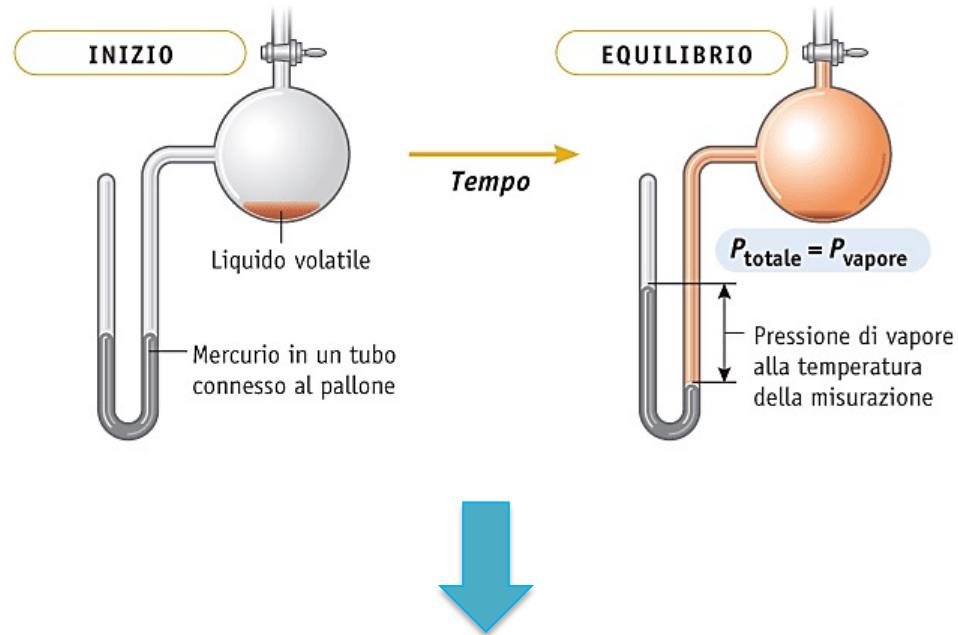
Alcune molecole alla superficie di un liquido possiedono abbastanza E_n da vincere le F_{intermcl} attrattive delle molecole vicine e sfuggire nella fase gas. Allo stesso tempo, alcune molecole di gas possono tornare nella fase liq \rightarrow equilibrio!



✓ Tensione o pressione di vapore

Se si mette dell'acqua in un contenitore aperto, alla fine evaporerà completamente. Il movimento dell'aria e la diffusione del gas allontanano il vapore acqueo dalle vicinanze della superficie del liquido, al punto che le molecole d'acqua non sono in grado di ritornare nel liquido.

Se si mette invece dell'acqua in un pallone sigillato, il vapore acqueo non può fuoriuscire e ricondenserà per formare acqua liquida. Alla fine, le masse di liquido e vapore nel pallone rimarranno costanti, in dinamico equilibrio.



La *pressione di vapore* di una sostanza è la pressione esercitata dal vapore in equilibrio con la fase liquida.

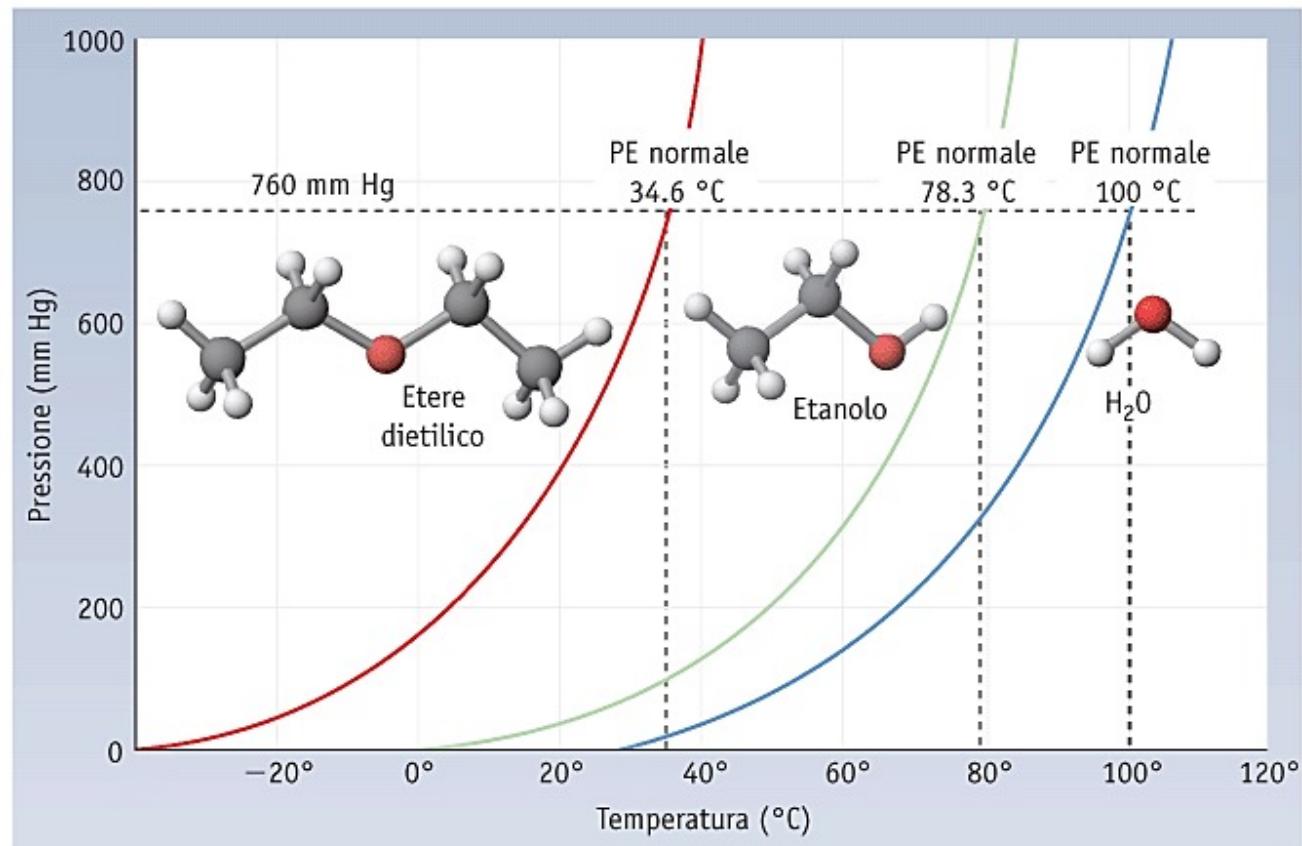


✓ Tensione o pressione di vapore

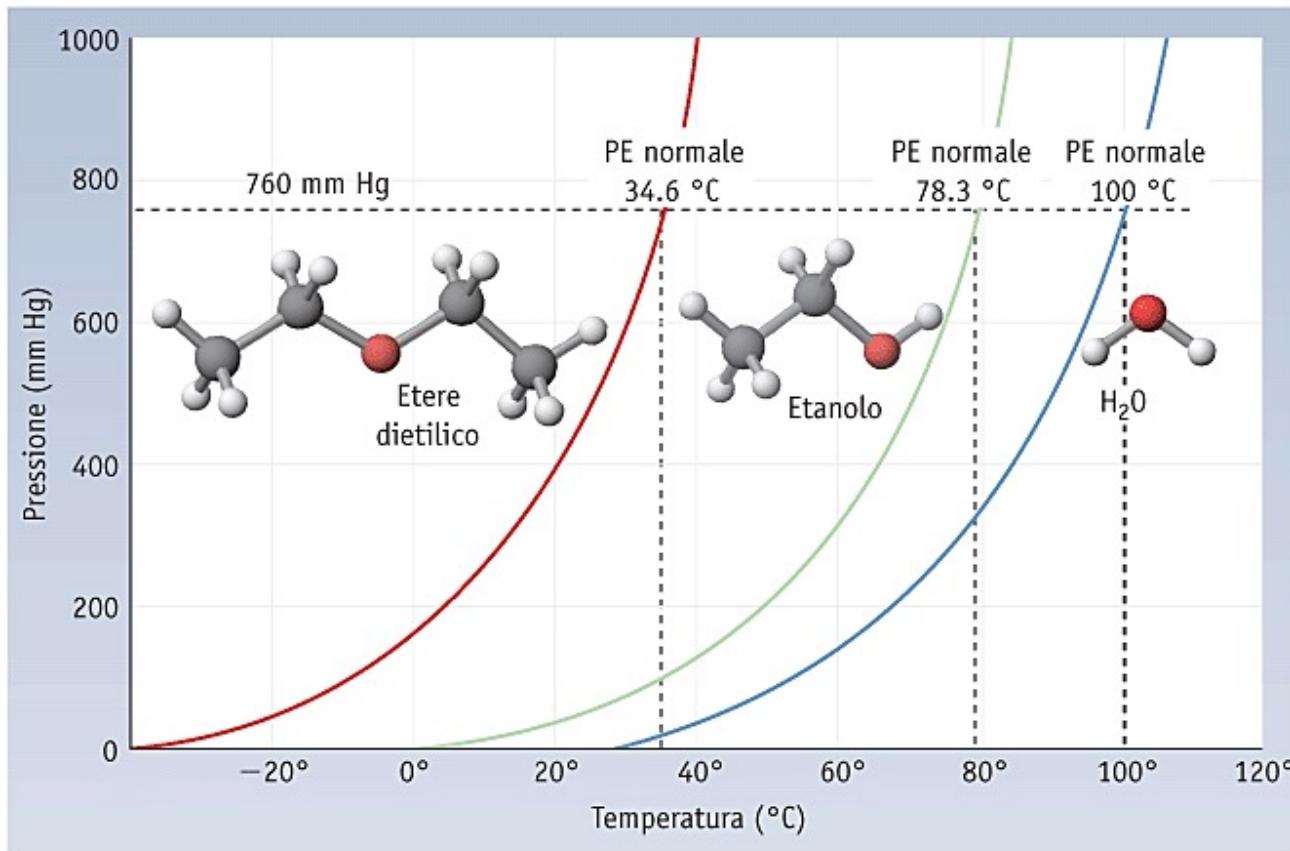
Concettualmente, la tensione di vapore di un liquido è una misura della tendenza delle sue molecole a fuoriuscire dalla fase liquida ed entrare nella fase vapore ad una data temperatura. Questa tendenza è definita qualitativamente **volatilità** del composto.



Maggiore è la pressione di vapore di equilibrio ad una data temperatura, più volatile è la sostanza.



✓ Tensione o pressione di vapore



Ogni curva rappresenta condizioni di T e P a cui le due fasi, liquido e vapore, sono in equilibrio. Questi composti esistono come liquidi per temperature e pressioni a sinistra della curva, e come gas in condizioni a destra della curva.

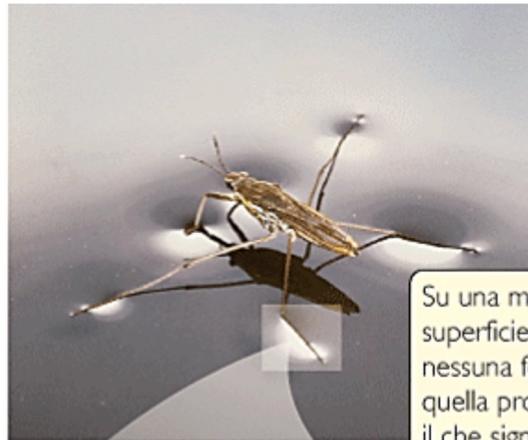


✓ Tensione superficiale

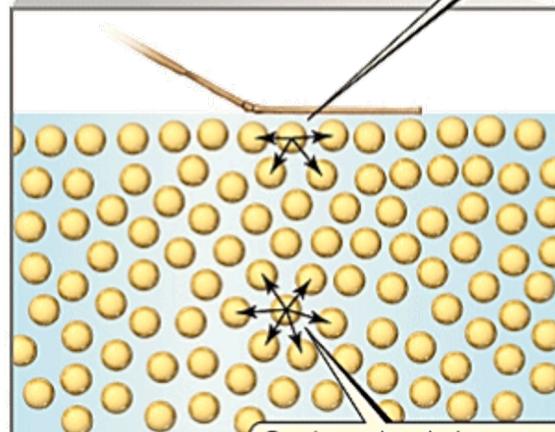
L'energia richiesta per rompere la superficie o una goccia di liquido e stendere il materiale come un film. È quindi la forza di coesione che si esercita fra le molecole superficiali di un liquido.

TABLE 5.3 Surface Tensions of Liquids at 25°C

Liquid	Surface tension, γ (mN·m ⁻¹)
benzene	28.88
carbon tetrachloride	27.0
ethanol	22.8
hexane	18.4
mercury	472
methanol	22.6
water	72.75
	58.0 at 100°C



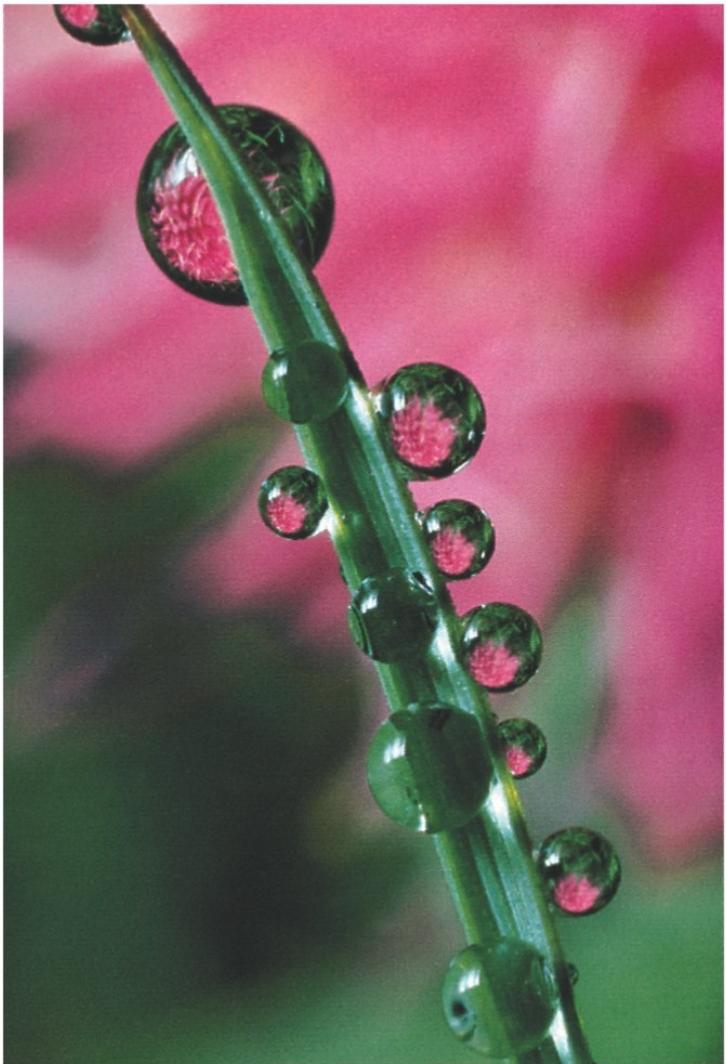
Su una molecola della superficie, dall'alto non preme nessuna forza che bilanci quella proveniente dal basso, il che significa che la molecola sulla superficie "sente" una trazione netta verso il basso.



Per le molecole interne, ogni forza è bilanciata da un'altra che tira nella direzione opposta, il che significa che le molecole interne non "sentono" nessuna forza netta qualiasi sia la direzione.



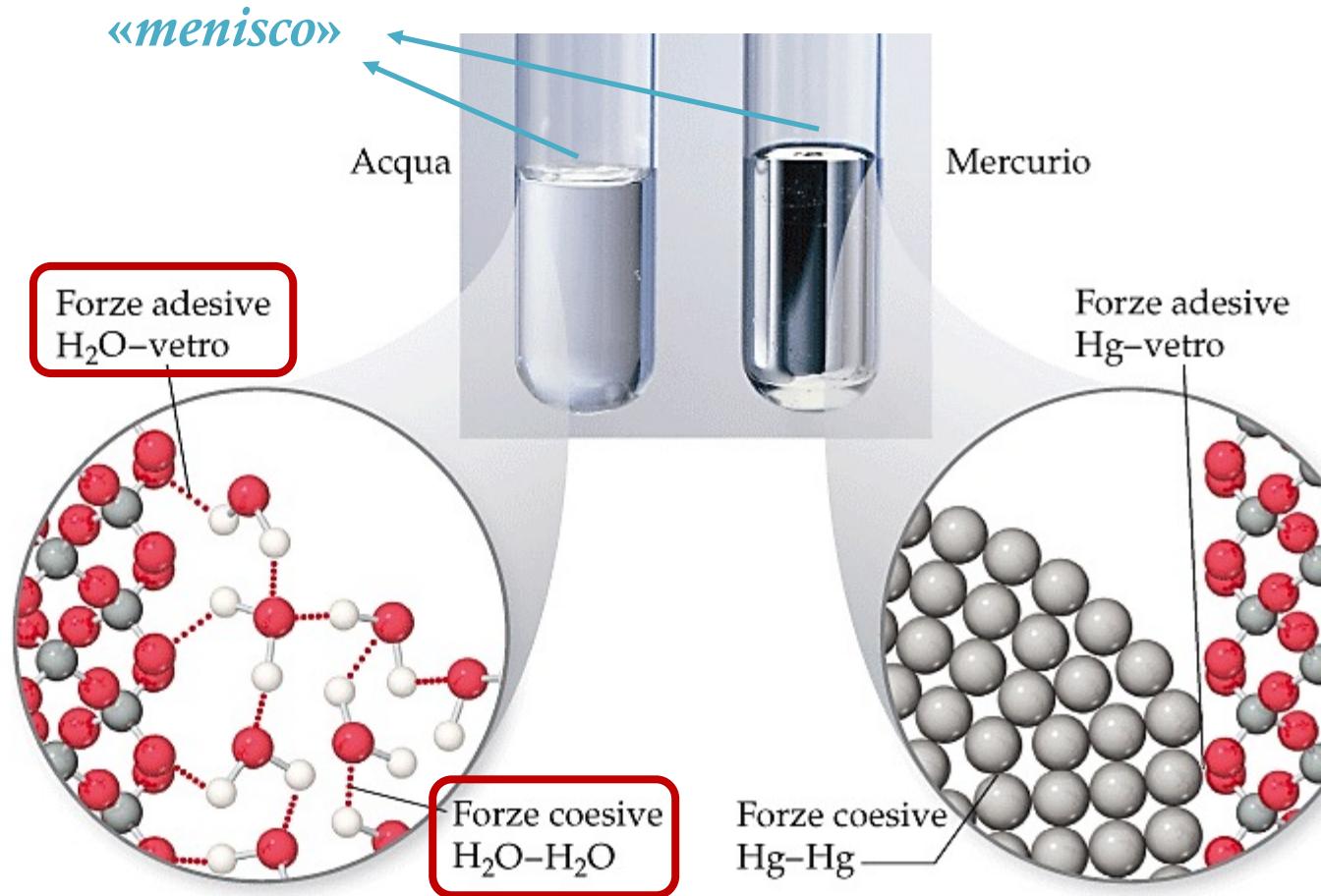
✓ Tensione superficiale dell'acqua



- La tensione superficiale dell'acqua provoca la formazione di **sfere** che vengono deformate a causa della forza di gravità (**gocce**)
- In assenza di gravità le gocce hanno forma perfettamente sferica
- **sfera perché ha la minore area superficiale a parità di volume**



✓ Tensione superficiale: capillarità



Poiché adesive > coesive,
le molecole di H_2O in contatto
con il vetro aderiscono
alla parete più che fra di loro,
formando una superficie concava

Poiché coesive > adesive,
le molecole di Hg in contatto
con il vetro aderiscono alla parete
meno che fra di loro, formando
una superficie convessa



❖ Lo stato solido

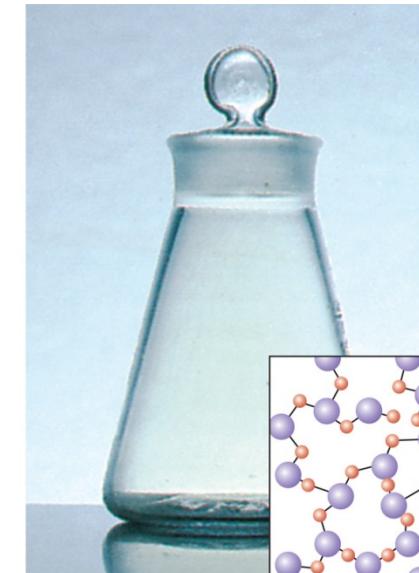
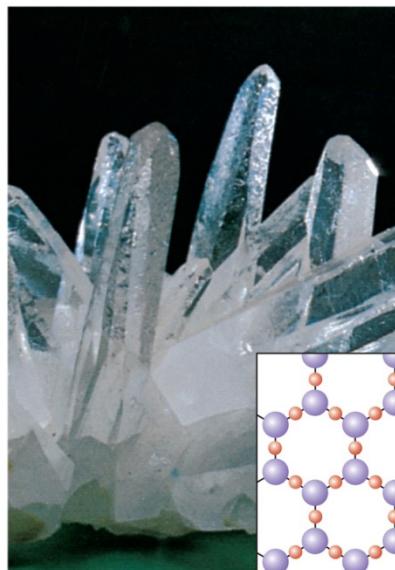
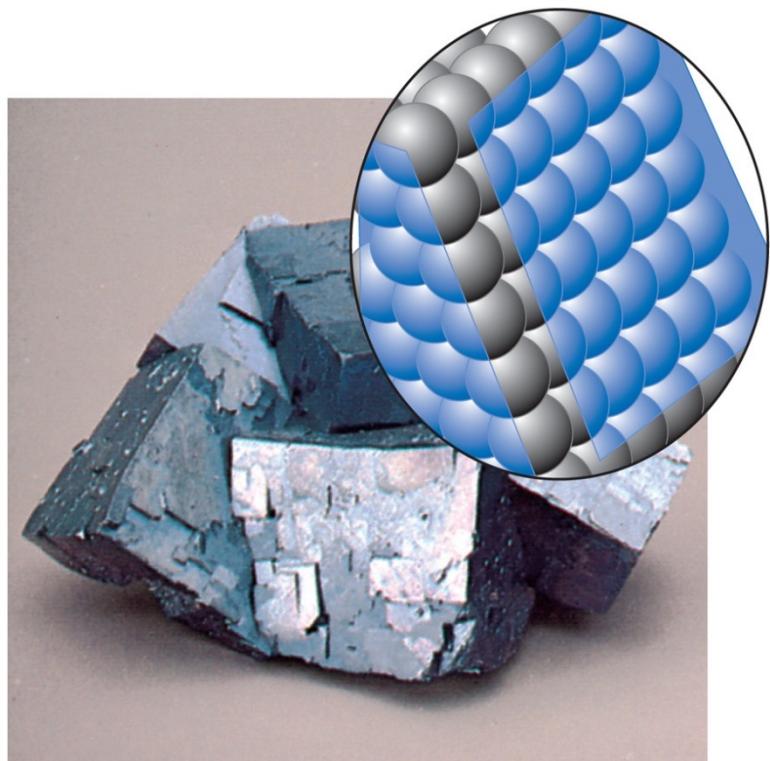
- Il **movimento delle particelle** è ostacolato dalle **forze intramolecolari**
- I solidi sono **incomprimibili**
- Hanno **volume e forma propria**
- Possono esistere, per una data sostanza, diverse disposizioni molecolari nello spazio



❖ Lo stato solido

✓ **Solido cristallino:** disposizione ordinata delle molecole
→ *ordine a lungo raggio* (es. quarzo)

✓ **Solido amorfico:** disposizione caotica ma «rigida» (es. vetro)



Tipi di solido

- ✓ **Solidi metallici:** *cationi in un “mare” di elettroni*
- ✓ **Solidi ionici:** *attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta*
- ✓ **Solidi molecolari:** *molecole tenute al loro posto da forze intermolecolari*
- ✓ **Solidi reticolari:** *atomi legati con legami covalenti estesi a tutto il solido*

TABLE 5.4 Typical Characteristics of Solids

Class	Examples	Characteristics
metallic	s- and d-block elements	malleable, ductile, lustrous, electrically and thermally conducting
ionic	NaCl, KNO ₃ , CuSO ₄ ·5H ₂ O	hard, rigid, brittle; high melting and boiling points; those soluble in water give conducting solutions
network	B, C, black P, BN, SiO ₂	hard, rigid, brittle; very high melting points; insoluble in water
molecular	BeCl ₂ , S ₈ , P ₄ , I ₂ , ice, glucose, naphthalene	relatively low melting and boiling points; brittle if pure



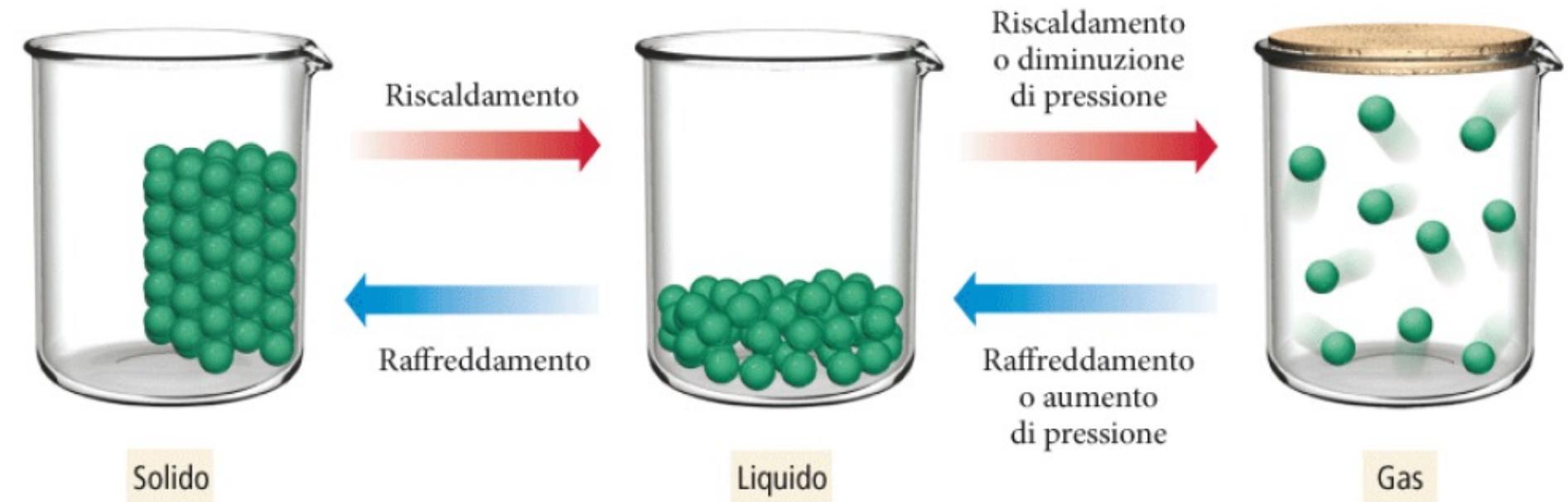
❖ Fasi e transizioni di stato

- ✓ Una stessa sostanza può presentarsi in diversi *stati di aggregazione* (*solido*, *liquido*, *gassoso*) o *stati fisici*
- ✓ Il passaggio da uno stato all'altro si chiama **transizione di stato** ed è governato dell'*equilibrio* tra le varie fasi/stati in maniera dipendente dalla *temperatura* e dalla *pressione*
- ✓ Le transizioni sono:
 - ❖ da solido a liquido: *fusione*
 - ❖ da liquido ad aeriforme: *evaporazione*
 - ❖ da aeriforme a liquido: *condensazione*
 - ❖ da liquido a solido : *solidificazione*
 - ❖ da solido ad aeriforme: *sublimazione*
 - ❖ da aeriforme a solido: *brinamento*



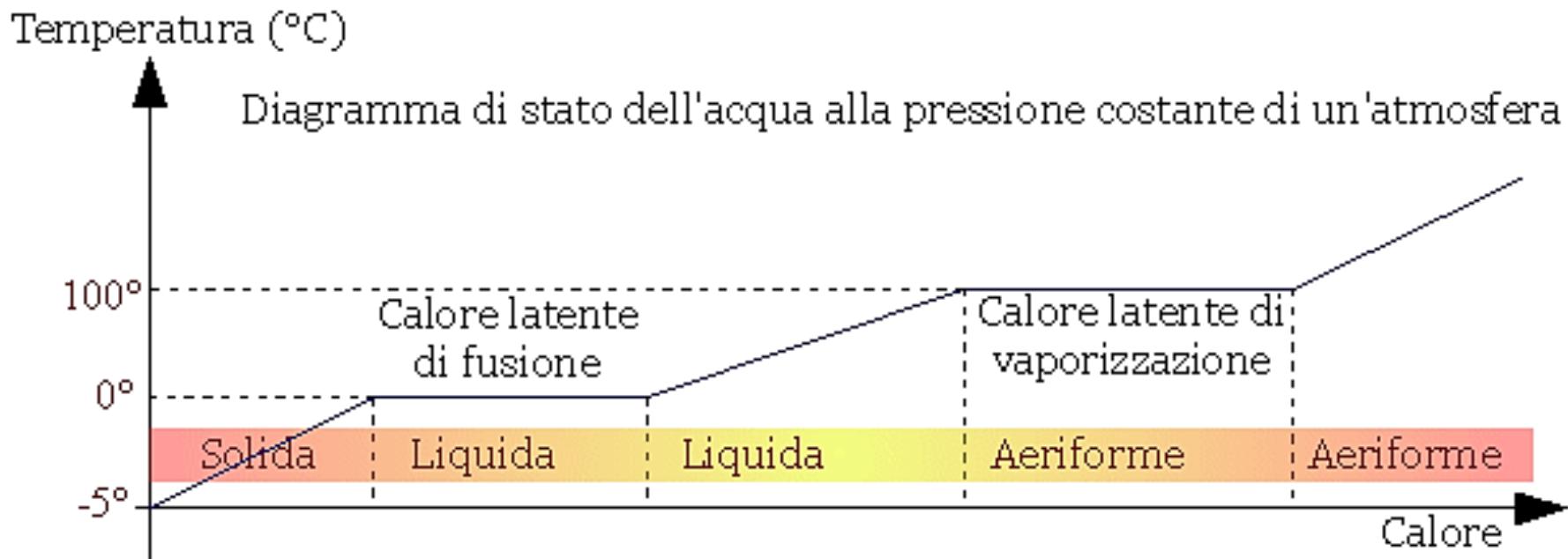
❖ Cambiamenti di stato

Si può trasformare uno stato della materia in un altro variando la temperatura, la pressione o entrambe. In generale, aumentando la pressione si favorisce lo stato più denso.

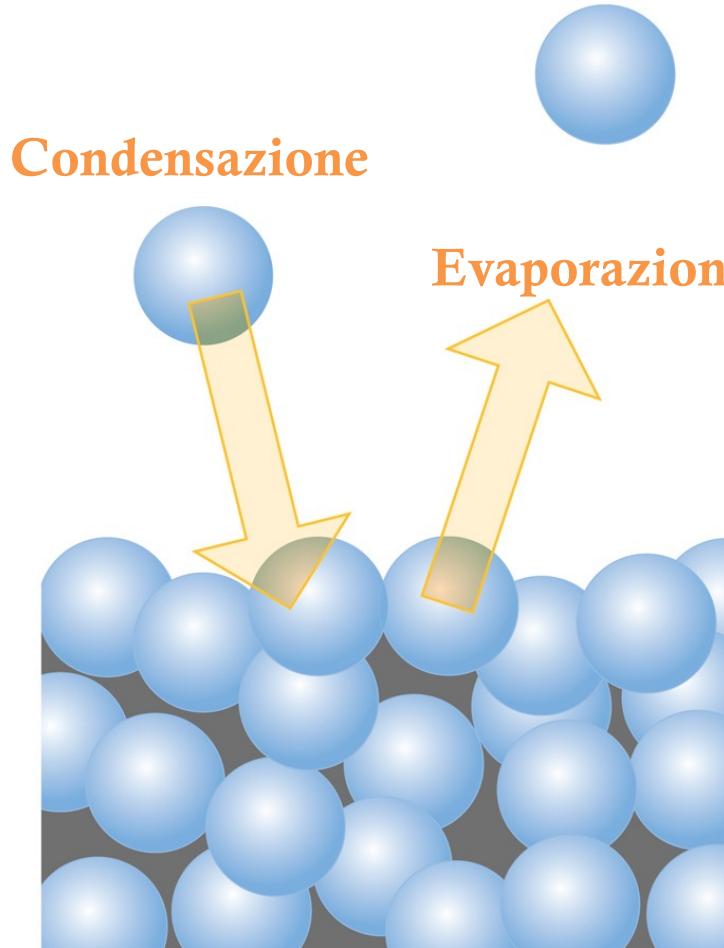


❖ Fasi e transizioni di stato

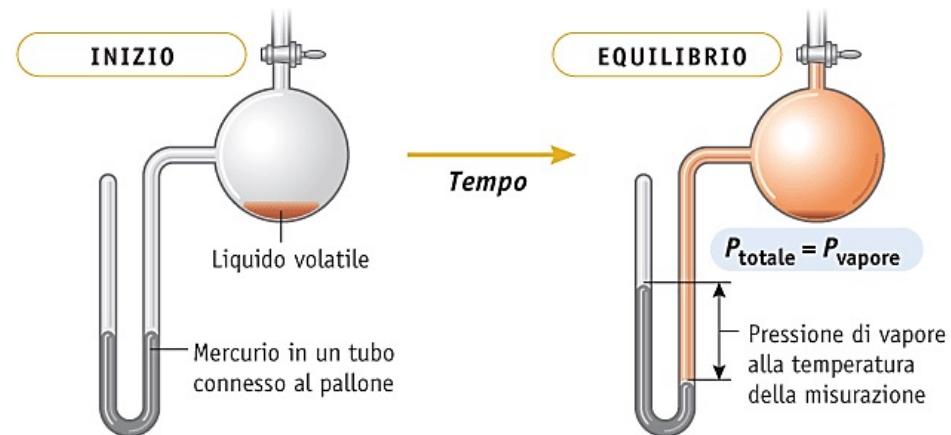
Nei passaggi di stato, a pressione costante, la temperatura del sistema resta costante fino a quando tutta la materia non ha cambiato stato → ad esempio il calore che viene fornito al sistema quando viene scaldato è da esso utilizzato come energia per compiere la transizione di stato da solido a liquido o da liquido a gas.



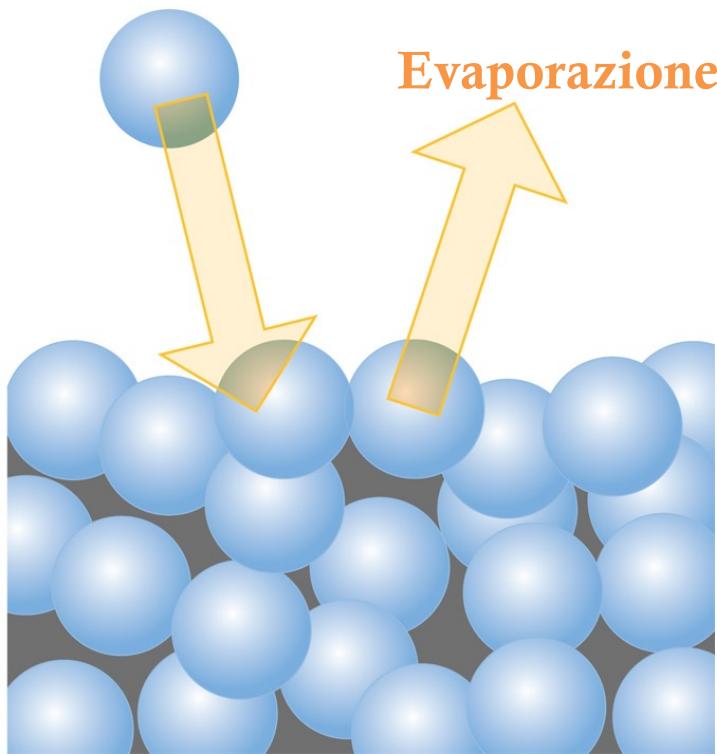
✓ La tensione o pressione di vapore



La **pressione di vapore** di una sostanza è la pressione esercitata dal suo **vapore** quando si trova in **equilibrio dinamico** con la sua **fase condensata**.



Condensazione



La *pressione di vapore* di una sostanza è la pressione esercitata dal suo **vapore** quando si trova in *equilibrio dinamico* con la sua fase condensata.

TABLE 8.2 Vapor Pressures at 25°C

Substance	Vapor pressure (Torr)
benzene	94.6
ethanol	58.9
mercury	0.0017
methanol	122.7
water*	23.8

* For values at other temperatures, see Table 8.3.



La pressione di vapore varia con la **temperatura**:

TABLE 8.3 Vapor Pressure of Water

Temperature (°C)	Vapor pressure (Torr)
0	4.58
10	9.21
20	17.54
21	18.65
22	19.83
23	21.07
24	22.38
25	23.76
30	31.83
37*	47.08
40	55.34
60	149.44
80	355.26
100	760.00

*Body temperature.

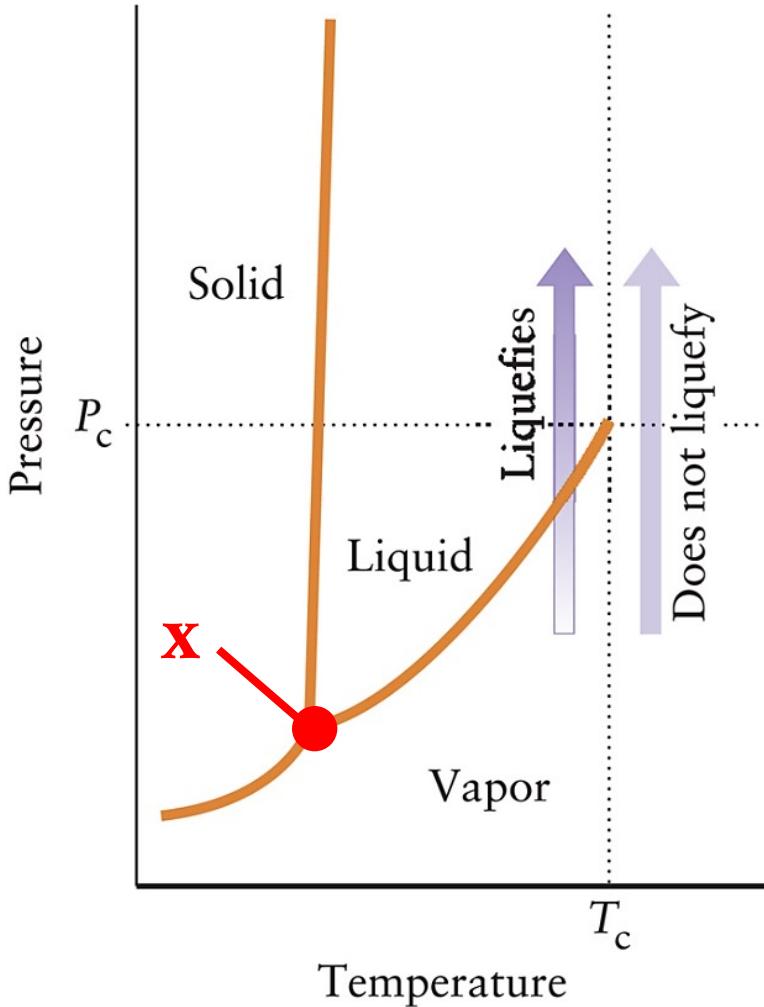
I liquidi giungono ad ebollizione quando la loro pressione di vapore eguaglia la pressione esterna!

Ebolizione ≠ evaporazione!

- L'**evaporazione** è il passaggio di stato dal liquido a quello aeriforme che coinvolge la sola superficie del liquido, a $T < T_{eb}$
- Alla T_{eb} avviene invece il processo di **ebollizione** che coinvolge l'intero volume del liquido
- Entrambi i processi rappresentano il cambiamento di stato da liquido ad aeriforme vengono complessivamente identificati sotto il nome di **vaporizzazione**



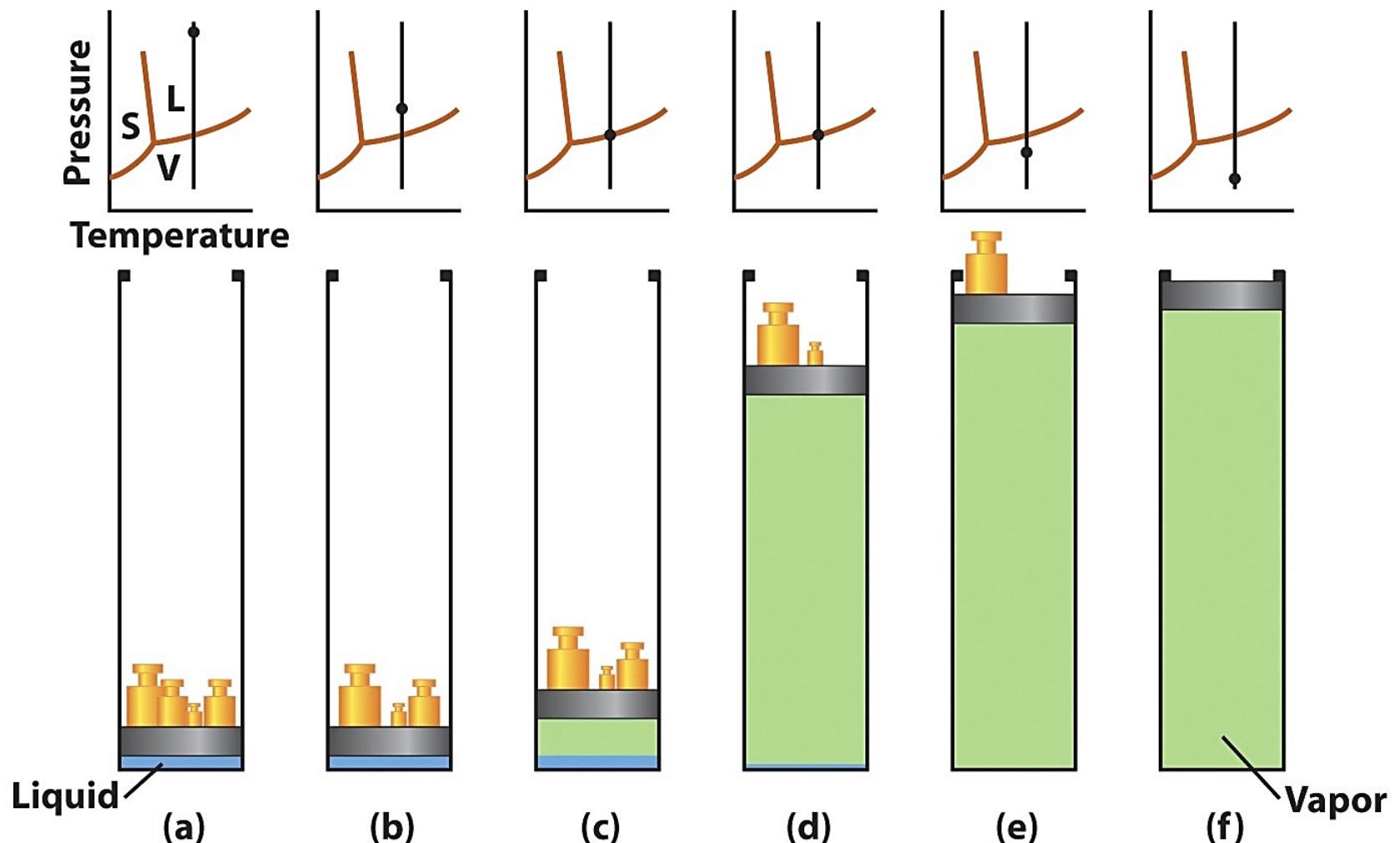
★ I diagrammi di stato



- Il *diagramma di stato* descrive situazioni di P e T alle quali è stabile una particolare *fase* di una sostanza
- Le *curve limite* descrivono le condizioni nelle quali *due fasi coesistono in equilibrio dinamico*
- Nel *punto triplo (X)* *coesistono tre fasi*
- Oltre la *temperatura critica* T_c e la *pressione critica* P_c non è più possibile liquefare la sostanza. Si raggiunge lo stato di *fluido supercritico!*



✓ I diagrammi di stato: significato



✓ I diagrammi di stato: l'acqua

● Punto di congelamento ordinario

● Punto di ebollizione ordinario

→ Evaporazione

→ Condensazione

→ Fusione

→ Congelamento

→ Sublimazione

→ Brinamento

● Punto critico

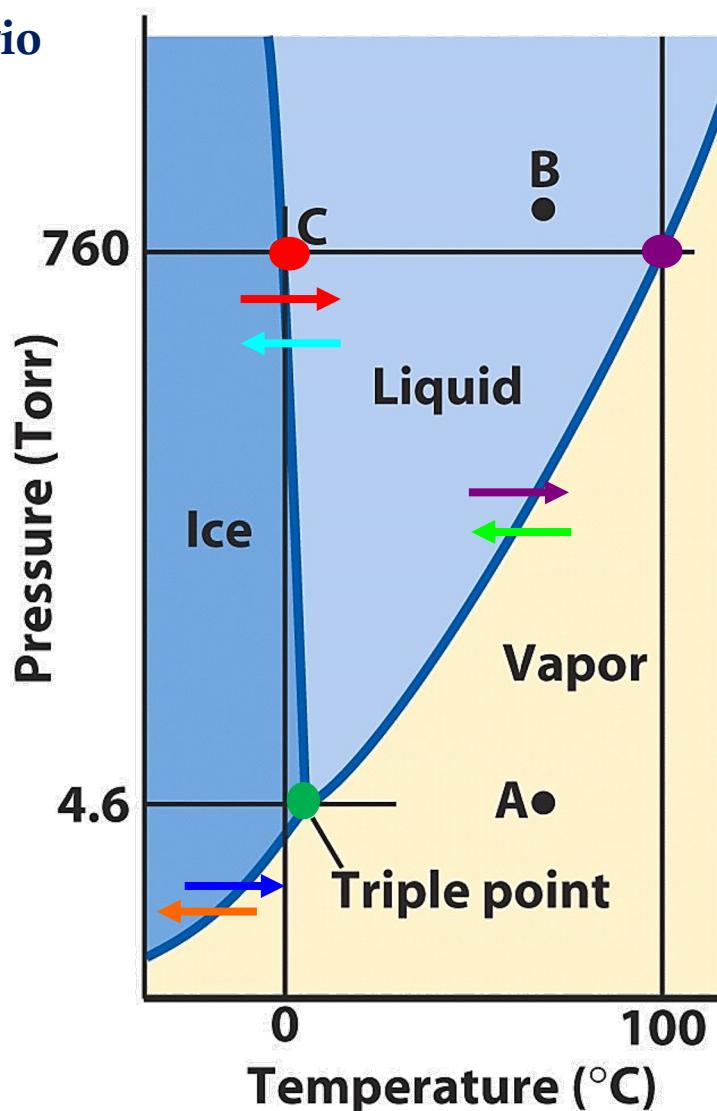
$T = 374^\circ\text{C}$

$p = 218 \text{ atm}$

● Punto triplo

$T = 0.01^\circ\text{C}$

$p = 4.58 \text{ mmHg}$



La curva solido/liquido per l'acqua ha pendenza negativa!

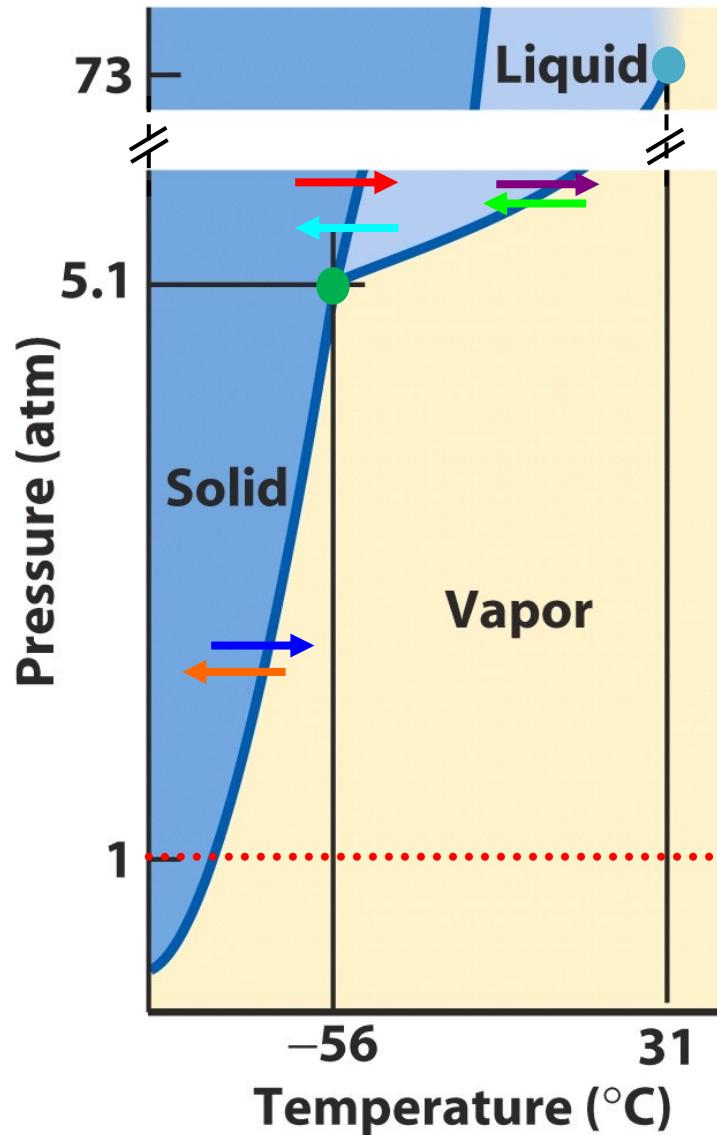
Questo fenomeno è la conseguenza della presenza del *legame idrogeno* e della minore densità dell'acqua solida.



Aumentando la pressione, a T cost., il solido (ghiaccio) liquefa.



✓ I diagrammi di stato: l'anidride carbonica



La curva
solido/liquido per
la CO₂ ha pendenza
positiva!

A pressione
atmosferica la CO₂
liquida non esiste!

Al variare della
temperatura passa
da solido a vapore
(sublimazione).

- Evaporazione
- Condensazione
- Fusione
- Congelamento
- Sublimazione
- Brinamento

● Punto critico

T = 31°C

p = 72.9 atm

● Punto triplo

T = -56.6°C

p = 5.2 atm



❖ Lo stato supercritico

- *Cosa succede se riscaldiamo un liquido in un recipiente CHIUSO e resistente alla p?*



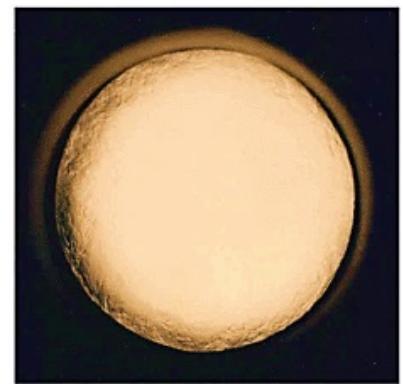
Le fasi separate di CO₂ si possono osservare attraverso la finestra di un contenitore ad alta pressione.



In seguito al riscaldamento del campione e all'aumento della pressione, il menisco tra le due fasi diventa meno distinguibile.



Dato che la temperatura continua ad aumentare, è molto più difficile distinguere la fase liquida da quella di vapore.



Una volta che vengono raggiunte T e P critiche, le fasi distinte di liquido e vapore non sono più evidenti. Questa fase omogenea è CO₂ supercritico.

FIGURA 13.20 Trasformazione a CO₂ supercritico.



◆ Lo stato supercritico

- *Cosa succede se riscaldiamo un liquido in un recipiente CHIUSO e resistente alla pressione?*

La densità del liquido diminuisce a causa dell'espansione termica, la densità della fase gas aumenta a causa dell'aumento di molecole in tale fase. Si arriva ad un punto in cui le densità coincidono, ed il *liquido diventa indistinguibile dal gas*. Si parla di **stato supercritico**. Tale stato ha proprietà intermedie tra il liquido ed il gas. Ogni sostanza ha le proprie **temperatura critica T_c** e **pressione critica P_c**

TABLE 8.4 Critical Temperatures and Pressures of Selected Substances

Substance	Critical temperature (°C)	Critical pressure (atm)
He	-268 (5.2 K)	2.3
Ne	-229	27
Ar	-123	48
Kr	-64	54
Xe	17	58
H ₂	-240	13
O ₂	-118	50
H ₂ O	374	218
N ₂	-147	34
NH ₃	132	111
CO ₂	31	73
CH ₄	-83	46
C ₆ H ₆	289	49

