

CAPITOLO 11 - LE FORZE INTERMOLECOLARI

Una **fase** è una parte **chimicamente e fisicamente omogenea** di un sistema in contatto con altre parti del sistema ma da esse separata da un confine ben definito.

Le **forze intermolecolari** sono le forze che si instaurano tra le molecole, responsabili delle proprietà fisiche della materia e del comportamento non ideale dei gas, giustificando anche l'esistenza degli stati condensati della materia. Le **forze intramolecolari**, invece, tengono insieme gli atomi all'interno di una molecola e stabilizzano le singole molecole. Esistono diverse tipologie di forze intermolecolari: le forze di van der Waals, le forze ione-dipolo, i legami idrogeno.

Forze dipolo-dipolo

Le forze **dipolo-dipolo** sono forze tra **molecole polari**, la loro origine è elettrostatica e possono essere spiegate in base alla legge di Coulomb. Maggiore è il momento di dipolo, maggiore è la forza.

Forze ione-dipolo

Anche queste forze, che sono in grado di indurre un'attrazione reciproca tra uno ione (sia catione che anione) e una molecola polare, sono spiegate attraverso la forza di Coulomb. Un catione interagisce più efficacemente con un dipolo di quanto non faccia un anione avente la stessa carica.

Forze di dispersione di London

Queste forze sono forze di attrazione che aumentano in conseguenza di un **dipolo temporaneo indotto** in atomi o molecole. Il dipolo che si viene a creare nell'atomo o nella molecola polare viene detto dipolo indotto perché la separazione delle cariche positive e negative dell'atomo è dovuta alla vicinanza di uno ione o di una molecola polare. La facoltà con cui può crearsi un dipolo indotto dipende anche dalla **polarizzabilità** dell'atomo o molecola ovvero dalla facilità con cui la distribuzione elettronica nell'atomo può essere deformata. La polarizzabilità permette a gas costituiti da atomi o molecole polari di condensare.

Questo tipo di interazione produce **forze di dispersione**, forze attrattive che si instaurano seguito di dipoli temporanei indotti in atomi o molecole. A temperature molto basse (e quindi velocità atomiche ridotte) le forze di dispersione risultano abbastanza forti da tenere insieme gli atomi di He.

Le forze di dispersione, dette anche **forze di London**, tendono ad **aumentare all'aumentare della massa molecolare** e dunque del numero di elettroni. Inoltre una massa molecolare più elevata significa anche atomo più grande, la cui distribuzione elettronica può essere perturbata facilmente a causa della maggiore distanza tra il nucleo e gli elettroni più esterni.

In molti casi le forze di dispersione sono paragonabili o persino maggiori delle forze dipolo-dipolo tra molecole polari.

Legame idrogeno

Il legame idrogeno è un tipo di interazione dipolo-dipolo tra l'atomo di idrogeno coinvolto sin un legame polare (es. N-H, O-H, F-H) e un atomo elettronegativo O, N o F. L'energia media di un legame idrogeno è molto alta quindi esso ha un forte effetto sulle strutture e sulle proprietà di molti composti. La forza di un legame idrogeno è determinata dall'interazione coulombiana tra la coppia elettronica solitaria dell'atomo molto elettronegativo e il nucleo dell'atomo di idrogeno.

Proprietà dei liquidi

Le forze intermolecolari sono all'origine di una serie di caratteristiche strutturali di proprietà dei liquidi.

La **tensione superficiale** è una misura della forza elastica della superficie di un liquido ed è definita come la quantità di energia richiesta per stirare o aumentare la superficie di un liquido di un'unità d'area. In presenza di forze intermolecolari molto intense si avrà anche una tensione superficiale molto alta.

Un altro esempio di tensione superficiale è dato dall'*azione capillare* nella quale operano due forze: la **coesione** e l'**adesione**. La coesione rappresenta l'attrazione intermolecolare tra molecole simili (tra le singole molecole di H₂O) mentre l'adesione è un'attrazione che si realizza tra molecole diverse (tra acqua e pareti del contenitore). Se l'adesione è più forte della coesione il contenuto del tubo sarà spinto verso l'alto (menisco concavo), in caso contrario il contenuto darà spinto verso il basso (menisco convesso).

La viscosità è invece una misura della resistenza del fluido al suo scorrere: maggiore è la viscosità, più lentamente scorrerà fluido. I liquidi che presentano forti interazioni intermolecolari hanno una maggiore viscosità di quelli che sono caratterizzati da interazioni intermolecolari deboli.

Struttura e proprietà dell'acqua

L'acqua presenta delle proprietà particolari dovute alla sua struttura e alle interazioni intermolecolari che crea. Innanzitutto presenta un **calore specifico elevato**: ciò significa che può assorbire una considerevole quantità di calore mentre la sua temperatura aumenta di poco e, allo stesso modo, può cedere molto calore diminuendo di poco la sua temperatura.

La sua **forma solida è meno densa della sua forma liquida**, ciò spiega perché il ghiaccio galleggia sulla superficie dell'acqua liquida (la densità massima dell'acqua si ha a 4 °C).

Le proprietà particolari dell'acqua sono dovute alla sua capacità di formare **due legami idrogeno** che fanno sì che le molecole d'acqua siano legate insieme in un reticolo esteso nelle tre dimensioni impedendo, ad esempio, nella struttura ordinata del ghiaccio che le molecole si avvicinino troppo l'una all'altra.

La struttura cristallina

I solidi possono essere divisi in due categorie: i cristallini e gli amorfi.

Un **solido cristallino** possiede un ordine ben definito e a lungo raggio: i suoi atomi, o molecole, occupano posizioni ben specifiche e prevedibili.

Un **solido amorfo**, al contrario, non possiede un arrangiamento ben definito e un ordine molecolare a lungo raggio.

In un solido cristallino l'unità strutturale ripetitiva viene chiamata **cella elementare** e ogni sfera rappresenta un atomo, una molecola o uno ione e viene chiamato **punto reticolare**. Ogni cella elementare, quando viene ripetuta nello spazio, dà luogo alla caratteristica struttura reticolare del solido cristallino.

Tipologie di cristalli

1. Cristalli **ionici**: sono costituiti da ioni tenuti insieme da legami ionici. La loro struttura dipende dalle cariche sul catione e sull'anione (che occupano i punti reticolari) e dai loro raggi. Sono duri, friabili e presentano elevati punti di fusione, sono inoltre cattivi conduttori di calore e di elettricità.
2. Cristalli **covalenti**: gli atomi sono tenuti esclusivamente da legami covalenti in un reticolo tridimensionale esteso, i punti reticolari sono occupati da atomi. Tempi noti sono le forme allotropiche del carbonio: la grafite e il diamante. Sono duri e presentano punti di fusione alti, generalmente sono cattivi conduttori di calore ed elettricità.
3. Cristalli **molecolari**: sono costituiti da atomi o molecole tenuti insieme da forze di van der Waals e/o da legami idrogeno (i punti reticolari sono occupati da molecole). Sono sgretoati molto più facilmente rispetto a quelli ionici e covalenti e presentano bassi punti di fusione. Sono cattivi conduttori di calore e di elettricità.
4. Cristalli **metallici**: ogni punto reticolare è occupato da un atomo del metallo stesso. Gli elettroni si trovano attorno ai nuclei e possono essere dunque immaginati come un mare di elettroni di valenza delocalizzati che circondano una sequenza di ioni positivi. Sono generalmente dei buoni conduttori di calore e elettricità.

I solidi **amorfi** sono privi di una regolare disposizione degli atomi nelle tre dimensioni. Un **vetro**, ad esempio, è un prodotto otticamente trasparente ottenuto dalla fusione di materiali inorganici che vengono raffreddati allo stato fuso senza cristallizzare e formando dunque un solido amorfo.

Passaggi di stato

I passaggi di stato sono il passaggio di una sostanza da una fase ad un'altra.

A una data temperatura un certo numero di molecole nel liquido possiede energia cinetica sufficiente per fuggire dalla superficie.

La **vaporizzazione** (che, se avviene sulla superficie, può essere chiamata evaporazione) rappresenta il passaggio di stato da liquido a vapore. Durante l'evaporazione le molecole si muovono inizialmente dal liquido verso lo spazio vuoto disponibile. All'aumentare della concentrazione delle molecole nella fase di vapore, alcune molecole ritornano alla fase liquida secondo il processo di **condensazione**. La velocità di evaporazione è costante ad una data temperatura mentre la velocità di condensazione aumenta all'aumentare della concentrazione delle molecole nella fase di vapore. Quando queste due velocità sono uguali si raggiunge uno stato di **equilibrio dinamico** in cui la velocità di un processo è esattamente bilanciata dalla velocità del processo inverso.

La pressione del vapore misurata al punto di equilibrio dinamico tra condensazione ed evaporazione è detta **pressione o tensione di vapore all'equilibrio**.

La tensione di vapore all'equilibrio è la massima pressione di vapore che un liquido possa avere ad una data temperatura ed è costante a temperatura costante. Inoltre essa aumenta all'aumentare della temperatura.

Il **calore molare di vaporizzazione** (ΔH_{vap}) è una misura di quanto le molecole siano legate insieme in un liquido ed è definito come l'energia necessaria per vaporizzare una mole di un liquido. Se l'attrazione intermolecolare è forte è richiesta molta energia per liberare le molecole dalla fase liquida e di conseguenza il liquido ha una tensione di vapore relativamente bassa ed un elevato calore molare di vaporizzazione. La relazione tra ΔH_{vap} e temperatura assoluta è data dall'**equazione di Clausius-Clapeyron**:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

tale equazione ha la forma di un'equazione lineare del tipo $y=mx+b$.

La **temperatura di ebollizione** è la temperatura alla quale la tensione di vapore di un liquido è uguale alla pressione esterna mentre il **punto normale di ebollizione** è il punto di ebollizione quando la pressione esterna è di 1 atm. Il punto di ebollizione è relazionato con il calore di vaporizzazione: maggiore è quest'ultimo, maggiore è il punto di ebollizione.

La **temperatura critica** (T_c) è la temperatura sopra la quale la forma gassosa di una sostanza non può essere liquefatta indipendentemente dall'entità della pressione esercitata. La pressione minima che deve essere esercitata per ottenere la liquefazione alla temperatura critica è detta **pressione critica** (P_c).

Passaggi di stato

Il **punto di fusione** si un solido o il punto di congelamento di un liquido è la temperatura a cui le fasi solide e liquide coesistono all'equilibrio. L'energia necessaria per fondere una mole di solido al suo punto di congelamento è detta **calore (o entalpia) molare di fusione** (ΔH_{fus}).

Il processo secondo cui le molecole passano direttamente dalla fase solida a quella di vapore è detto **sublimazione** e quello inverso è detto **brinamento** o **deposizione**. L'energia necessaria per sublimare una mole di solidi è detto **calore molare di sublimazione** (ΔH_{sub}) e corrisponde, secondo la legge di Hess, alla somma dei calori molari di fusione e di vaporizzazione [$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$].

Diagrammi di stato

Un **diagramma di stato** è un grafico che riassume le condizioni per le quali una sostanza può esistere nella forma di solido, liquido o gas. In esso si possono individuare delle regioni che corrispondono ad una specifica fase della sostanza. All'interno di queste regioni il sistema ha **due gradi di libertà** (P e T) e si ha un equilibrio **bivariante**.

Le **curve** che separano le varie regioni definiscono i valori per cui le due fasi sono in equilibrio tra loro: il sistema lungo queste curve è monovariante (ad uno specifico valore di P corrisponde uno specifico valore di T e viceversa) e la loro pendenza è generalmente positiva.

La curva liquido-vapore termina nel **punto critico** (definito da T_c e P_c) che delimita lo stato critico della materia. Per pressioni e temperature superiori a quelle critiche si avrà una nuova fase con proprietà intermedie detta **fluido supercritico**.

Le tre curve di equilibrio si incontrano nel **punto triplo** che individua una coppia di valori di temperatura e pressione in corrispondenza dei quali si hanno tutte e tre le fasi in equilibrio. In tale punto non si può variare né T né p senza che l'equilibrio venga turbato: il sistema è zerovariante.