

ZANICHELLI

James E. Brady
Neil D. Jespersen
Alison Hyslop
Maria Cristina Pignocchino

Chimica.blu

seconda edizione

ZANICHELLI

Capitolo 14

Gli stati condensati della materia

ZANICHELLI

Sommario

1. Le proprietà fisiche degli stati condensati
2. Gli equilibri dinamici
3. La pressione di vapore
4. Il punto di ebollizione delle sostanze
5. I diagrammi di fase
6. Solidi amorfi e cristallini
7. Le proprietà fisiche dei cristalli





Le proprietà fisiche degli stati condensati

Le forze intermolecolari influenzano le proprietà fisiche degli stati **stati condensati della materia** (liquido e solido).




Il legame a idrogeno rende la densità del ghiaccio minore di quella dell'acqua liquida, determinandone il galleggiamento e causando il crioclastismo.



Le proprietà fisiche degli stati condensati

Proprietà	Definizione		
Comprimibilità	Capacità di essere compresso in un volume più piccolo: solo i gas la presentano elevata comprimibilità a causa della grande distanza esistente tra le loro particelle.		L'azoto si può liquefare comprimendolo e abbassando la temperatura.
Diffusione	Capacità di spostamento delle particelle nello spazio: solo i gas e i liquidi, le cui particelle sono mobili, mostrano una diffusione evidente.		L'inchiostro diffonde nell'acqua grazie alla mobilità delle particelle dei due liquidi.
Tensione superficiale	Resistenza opposta dalla superficie di un liquido all'aumento del proprio volume. Cresce all'aumentare dell'intensità delle forze tra le molecole del liquido.		I liquidi tendono ad assumere la forme che, a parità di volume, ha la minima superficie. Questo spiega la formazione delle gocce d'acqua.
Bagnabilità (adesione)	Capacità di un liquido di distribuirsi su una superficie solida a formare una sottile pellicola. Le forze intermolecolari esistenti nel liquido devono essere confrontabili con quelle che si stabiliscono fra il liquido e la superficie solida.		Il mercurio liquido, al contrario dell'acqua, non bagna le superfici di vetro.

Le proprietà fisiche degli stati condensati

Proprietà	Definizione		
Capillarità	Capacità di un liquido di risalire in tubicini sottili. Le forze tra le molecole del liquido determinano una coesione che si oppone alla risalita, mentre quelle di adesione tra il liquido e le pareti bagnano il tubicino. Più sottile è il tubicino, maggiore è il numero di molecole a contatto con esso: il liquido risale a un'altezza maggiore.		Il fenomeno della capillarità fa sì che la superficie del liquido (menisco) presenti una forma sferica a causa della tensione superficiale.
Viscosità	Resistenza che un liquido oppone allo scorrimento; si contrappone alla fluidità. Essa aumenta all'aumentare delle forze intermolecolari, a parità di dimensioni delle molecole.		Il miele è un fluido ad alta viscosità.
Volatilità	Esprime la tendenza a passare allo stato aeriforme. Nel caso dei liquidi si parla di «evaporazione», nel caso dei solidi di «sublimazione».		L'intenso aroma proveniente da fiori ed essenze è dovuto all'estrema volatilità delle molecole di cui è costituito.

Gli equilibri dinamici

Poniamo un liquido in un recipiente chiuso:

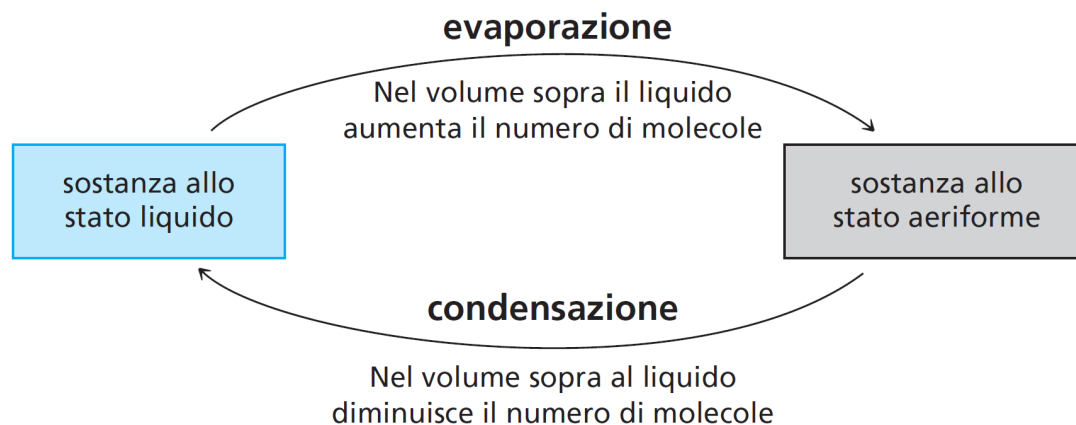
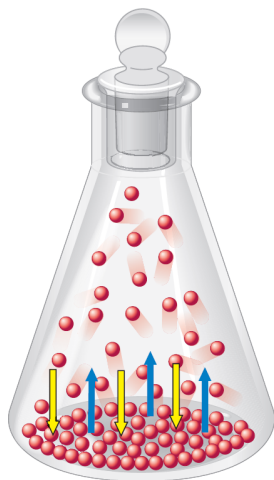
- alcune molecole allo stato liquido si allontanano e si raccolgono nello spazio sovrastante → *evaporazione*;
- alcune molecole allo stato aeriforme urtano le pareti del recipiente e la superficie del liquido, restandovi «agganciate» → *condensazione*.

La velocità con cui le molecole di vapore condensano dipende dalla loro concentrazione.

Gli equilibri dinamici

Quando la velocità di evaporazione e condensazione si equivalgono, il sistema si trova in **equilibrio dinamico**.

I fenomeni non sono cessati: la sostanza continua a evaporare e a condensare, ma i due processi avvengono alla stessa velocità.



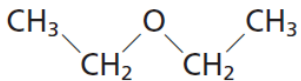
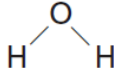
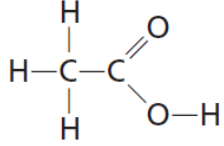
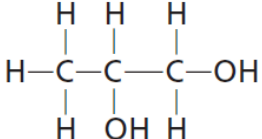
La pressione di vapore

Dal momento in cui un liquido inizia a evaporare, la sostanza allo stato di vapore esercita sulla superficie del liquido una pressione, detta **pressione di vapore**.

- **Pressione di vapore del liquido** → pressione raggiunta quando la velocità di *evaporazione* diventa uguale alla velocità di *condensazione*.
- **Pressione di vapore del solido** → pressione raggiunta quando la velocità di *sublimazione* diventa uguale alla velocità di *brinamento*.

La pressione di vapore

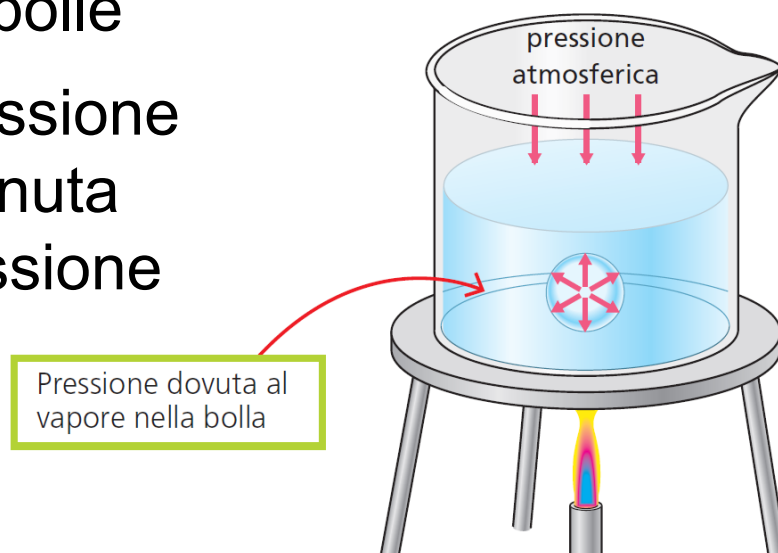
La pressione di vapore del liquido è una proprietà che dipende per lo più dalla temperatura e dall'intensità delle *attrazioni intermolecolari* di un liquido.

Sostanza	Caratteristiche della molecola e formazione di legami intermolecolari	
Etere dietilico	Fra le molecole si instaurano solo deboli forze di Van der Waals, quindi la sostanza è la più volatile.	
Acqua	Forma legami a idrogeno, che la rendono poco volatile nonostante la sua ridotta massa molecolare.	
Acido acetico	Può stabilire legami a idrogeno, ma è meno volatile perché ha massa molecolare tre volte superiore.	
Glicole propilenico	Ha una massa molecolare quadrupla rispetto a quella dell'acqua e può stabilire numerosi e stabili legami a idrogeno: è la molecola meno volatile.	

Il punto di ebollizione delle sostanze

Punto di ebollizione (p.e.)

- temperatura a cui un liquido bolle
- temperatura alla quale la pressione di vapore di un liquido, contenuta nelle bolle, è uguale alla pressione atmosferica sovrastante.



Ogni sostanza ha uno specifico punto di ebollizione.

La temperatura di un liquido non varia durante l'ebollizione.

Il punto di ebollizione delle sostanze

Punto di ebollizione normale → punto di ebollizione di un liquido a 1 atm.

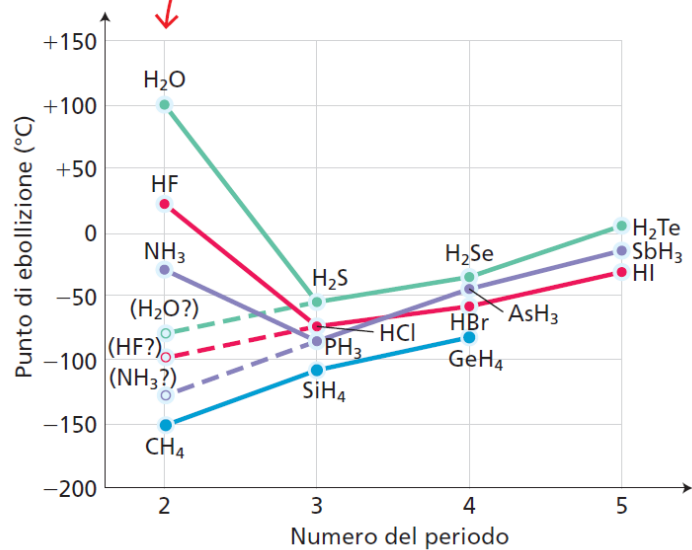
Il punto di ebollizione è una proprietà che dipende per lo più dalla pressione e dall'intensità delle *attrazioni intermolecolari* di un liquido.

Le temperature di ebollizione dei composti generalmente aumentano con l'aumentare delle dimensioni delle molecole.

Il punto di ebollizione delle sostanze

I composti formati dagli elementi N, O e F hanno punti di ebollizione alti poiché queste molecole formano fra loro legami a idrogeno, più intensi delle forze di London.

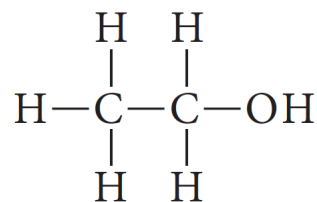
A causa dei legami a idrogeno, i punti di ebollizione di HF, H₂O e NH₃ sono maggiori rispetto agli omologhi della serie.



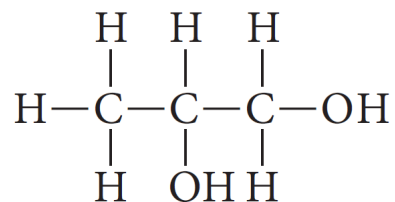
LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si usano le forze di attrazione relative per prevedere le proprietà fisiche delle sostanze?**

L'etanolo (alcol etilico) e il glicole propilenico hanno le seguenti formule di struttura:



etanolo



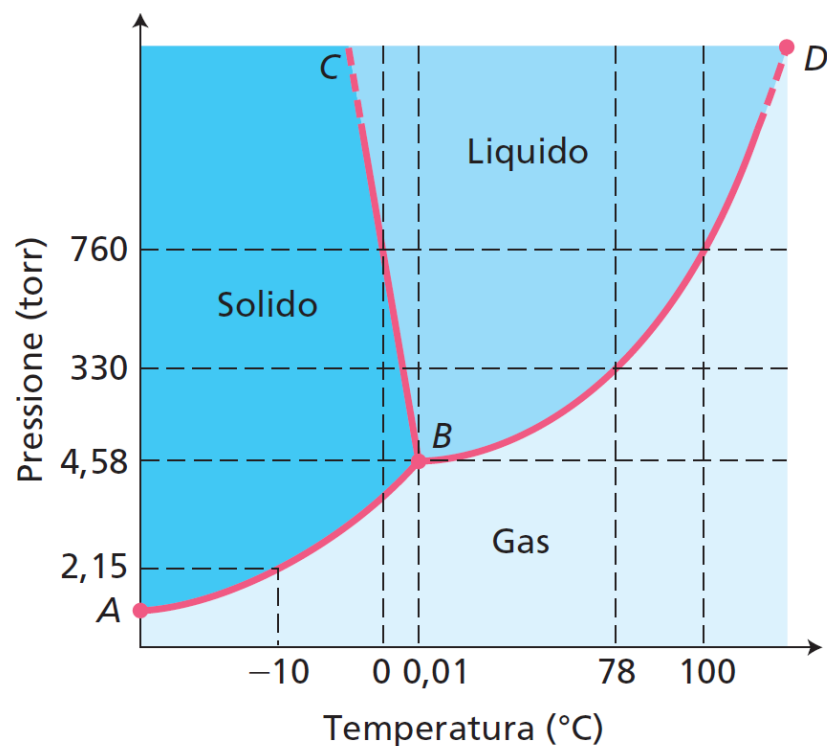
glicole propilenico

Quale fra questi due composti ha il punto di ebollizione più elevato?

I diagrammi di fase

Diagramma di fase → rappresentazione grafica delle relazioni pressione-temperatura che governano gli equilibri fra le fasi della sostanza in esame.

Diagramma di fase dell'acqua, le curve corrispondono alle coppie di valori in cui la sostanza è in equilibrio.



I diagrammi di fase

Punto critico → combinazione di massima temperatura e massima pressione alle quali una sostanza può esistere come miscela bifase aeriforme-liquido.

- **Temperatura critica (t_c)** → temperatura al punto critico.
- **Pressione critica (P_c)** → pressione al punto critico.
- **Gas** → aeriforme che si trova al di sopra della sua t_c .
- **Vapore** → aeriforme che si trova al di sotto della sua t_c .

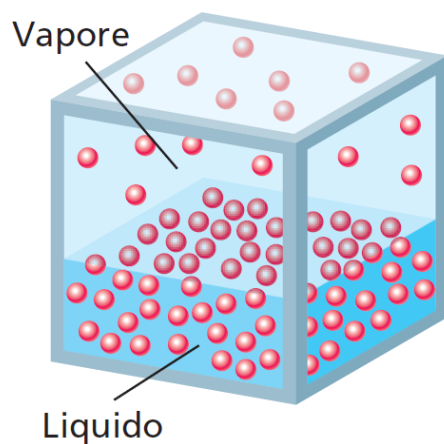
I diagrammi di fase

I valori di temperatura e pressione critica sono proprietà che dipendono dall'intensità delle *attrazioni intermolecolari* di una sostanza.

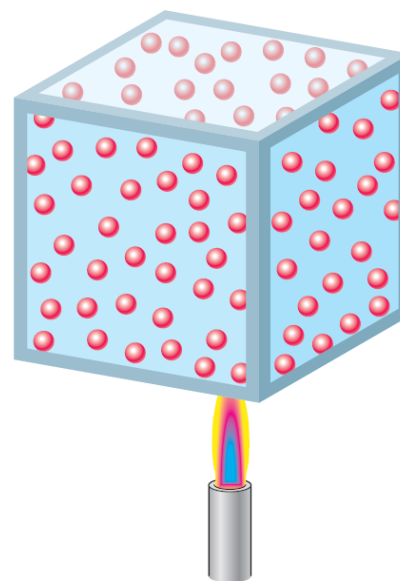
Composto	t_c (°C)	P_c (atm)
Acqua	374,1	217,7
Ammoniaca	132,5	112,5
Diossido di carbonio	31,1	72,9
Etano (C ₂ H ₆)	32,2	48,2
Metano (CH ₄)	-82,1	45,8

I diagrammi di fase

Al di sopra della temperatura critica la fase liquida non può esistere, indipendentemente dal valore della pressione. Questo ad eccezione dei **fluidi supercritici**.



Al di sotto della temperatura critica



Al di sopra della temperatura critica

Solidi amorfi e cristallini

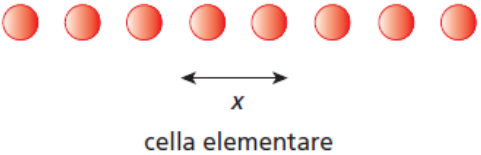
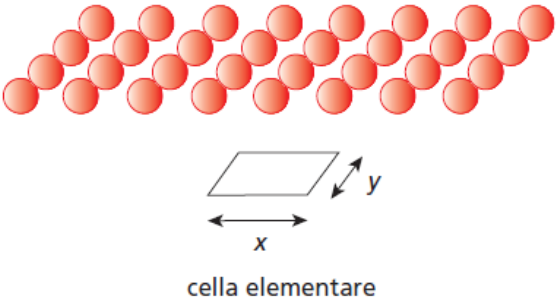
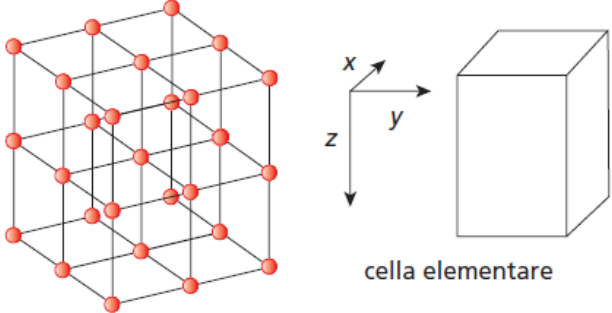
I **solidi cristallini** sono solidi formati da cristalli regolari di atomi, molecole o ioni.

Celle elementari → unità geometriche (atomi, molecole, ioni oppure gruppi di atomi, di molecole o di ioni, oppure spazi vuoti fra molecola e molecola) che si ripetono uguali in tutte le direzioni nel cristallo.

Reticolo cristallino → insieme dei punti corrispondenti alla posizione delle celle elementari del cristallo.

Nodi → centri di equilibrio delle celle elementari del cristallo.

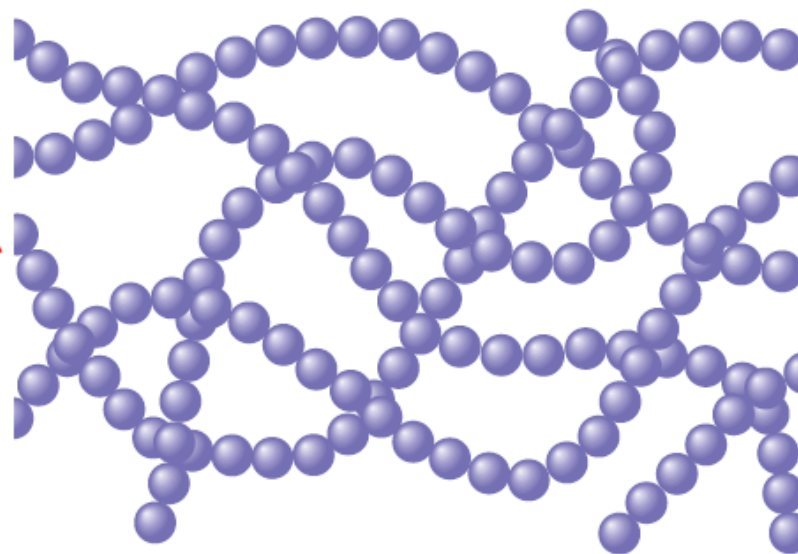
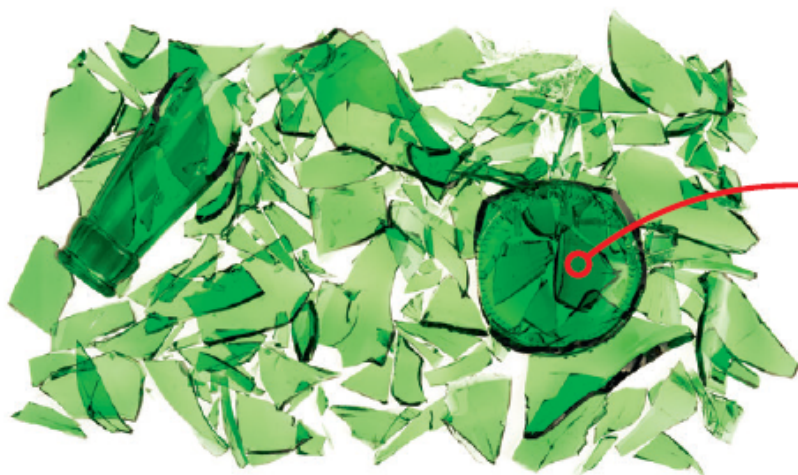
Solidi amorfi e cristallini

Dimensioni	Descrizione del reticolo cristallino e sua disposizione nello spazio	
<p>1 Reticolo monodimensionale (filare)</p>	<p>In una sola dimensione, la disposizione più ordinata è un filare, ossia una successione di particelle che si trovano a uguali distanze lungo una linea retta. Il filare è completamente definito individuando un segmento e il suo contenuto. Dalla ripetizione di tale segmento lungo la retta si ottiene l'intero filare.</p>	
<p>2 Reticolo bidimensionale (planare)</p>	<p>In due dimensioni, il modo più regolare di occupare lo spazio è un piano nel quale i filari di particelle si ripetono, uno accanto all'altro, a uguali distanze come in una maglia, o meglio, un reticolo bidimensionale. L'intero piano di particelle può essere ricavato dalla composizione di una singola area. Dal suo ripetersi nelle due direzioni del piano si ottiene il disegno e il contenuto di tutto l'insieme di particelle.</p>	
<p>3 Reticolo tridimensionale (spaziale)</p>	<p>Nelle tre dimensioni, strati ordinati di particelle si sovrappongono a uguali distanze. Tale disposizione è un reticolo tridimensionale o reticolo cristallino. Stavolta l'aspetto di tutto il reticolo è definito dalla ripetizione del contenuto di un singolo elemento di volume lungo le tre direzioni dello spazio.</p>	

Solidi amorfi e cristallini

I **solidi amorfi** sono solidi formati da strutture disordinate e si possono considerare liquidi ad altissima viscosità.

Le sostanze che formano solidi amorfi sono spesso costituite da lunghe catene che assomigliano a delle catene.



Le proprietà fisiche dei cristalli

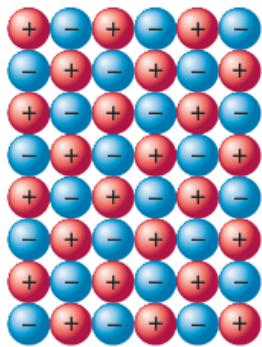
Possiamo classificare i cristalli in quattro tipi:

- ionici;
- molecolari;
- covalenti;
- metallici.

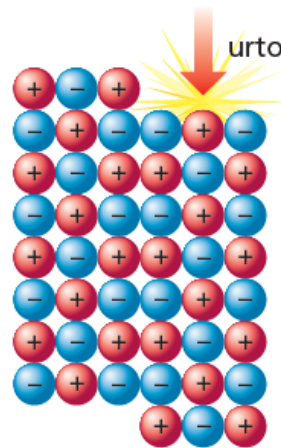
Le proprietà fisiche dei cristalli

I **cristalli ionici** sono costituiti da cationi e anioni.

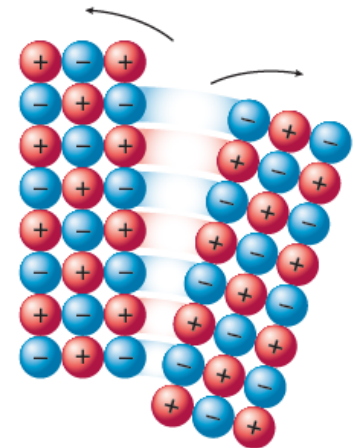
→ duri, fragili, altofondenti, non conduttori allo stato solido, ma conduttori se fusi.



In una situazione stabile, le cariche positive e quelle negative si distribuiscono in modo da annullare la carica complessiva.



Un urto sposta due piani del cristallo e mette ioni con carica uguale gli uni di fronte agli altri.



Il cristallo si frantuma a causa della repulsione elettrostatica.

Le proprietà fisiche dei cristalli

I **cristalli molecolari** sono solidi in cui le posizioni del reticolo sono occupate da atomi (argon e kripton solidi) o da molecole (CO_2 , SO_2 o H_2O) legate da forze deboli.

→ teneri, bassofondenti, non conduttori.

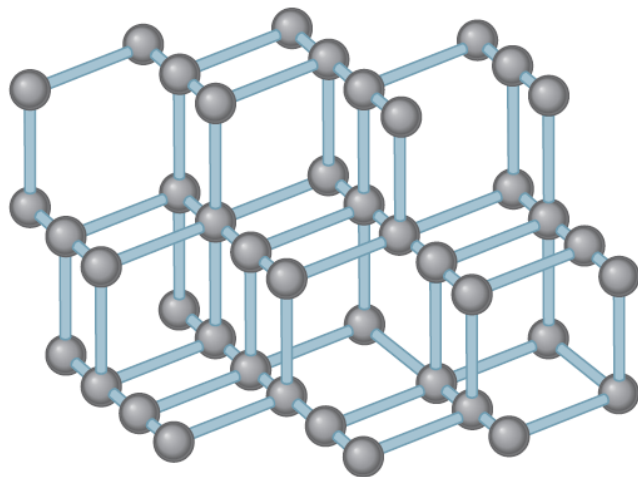


Zolfo

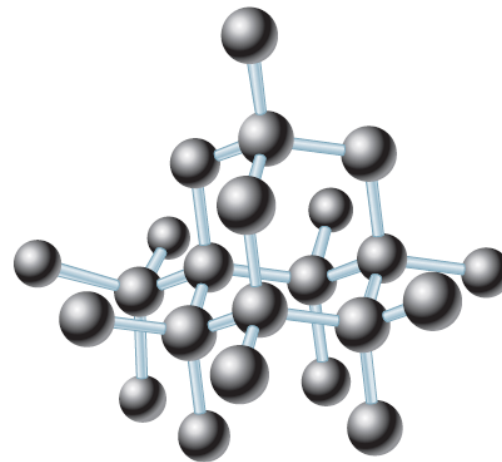
Le proprietà fisiche dei cristalli

I **cristalli covalenti** (o *solidi reticolari*) sono solidi in cui le posizioni del reticolo sono occupate da atomi legati tra loro in modo covalente.

→ molto duri, resistenti, altofondenti, non conduttori.



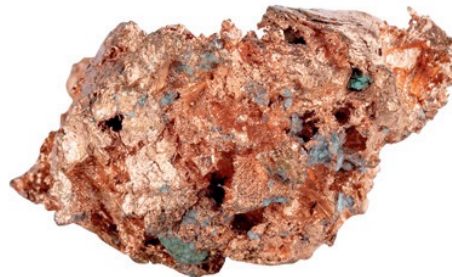
Diamante



Le proprietà fisiche dei cristalli

I **cristalli metallici** sono solidi in cui le posizioni del reticolo sono occupate da *ioni positivi* (nuclei + elettroni del *core* degli atomi), circondati da un «mare» di elettroni di valenza delocalizzati, che si estende in tutto il solido.

→ da molto duri a teneri, ampio intervallo di punti di fusione, conduttori, lucenti.



Rame



La chimica in Agenda

Il nitrato di potassio e il nitrato di calcio sono solidi a temperatura ambiente. Tuttavia, fondono alla temperatura di esercizio di un impianto a concentrazione solare, che raggiunge la temperatura di circa 600 °C. Una volta fusi, possono essere utilizzati come fluidi *termovettori*. I termovettori immagazzinano l'energia termica raccolta dall'impianto solare e permettono di utilizzarla in un secondo momento. La miscela di sali fusi ad alta temperatura può essere utilizzata, infatti, per riscaldare il vapore che mette in azione un sistema turbina-alternatore e quindi per generare elettricità. Il vantaggio principale dei sali fusi rispetto ad altri fluidi termovettori (tipicamente oli minerali) risiede nella loro maggiore capacità di immagazzinare il calore senza decomporsi.

Chemistry in English

Concentrating solar power technologies

«Concentrating solar power (CSP) technologies use mirrors to reflect and concentrate sunlight onto a single point where it is collected and converted into heat. [...] The mirrors in CSP plants focus sunlight onto a receiver that heats a high-temperature fluid, which is used to spin a turbine or power an engine that drives a generator. The final product is electricity.

CSP systems can supply solar power on-demand through the use of thermal storage, helping to address grid integration challenges related to the variability of solar energy and enabling solar-generated heat to be stored until electricity is needed, even after the sun sets.»

(Adapted by: U.S. Department of Energy, 2019)