

# Lo stato solido e liquido



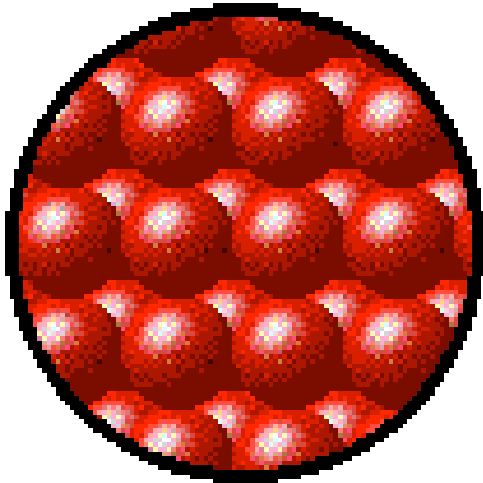
Gli aculei di *Hemicentrotus pulcherrimus* (riccio di mare) sono costituiti da  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ .

# Gli stati della materia

La materia è costituita da atomi. Lo stato fisico della materia dipende da come sono disposte le particelle nello spazio, dalle forze coinvolte e dalla mobilità delle particelle

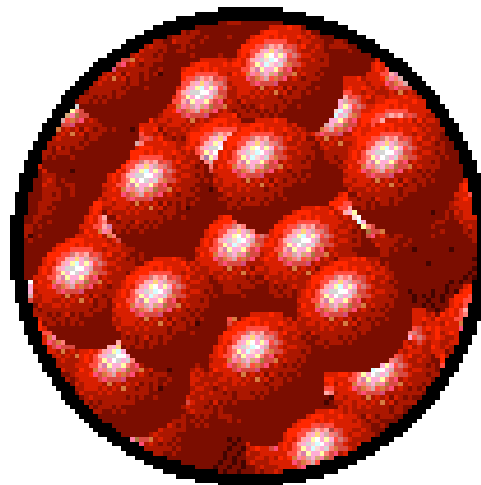
## solidi

- forze coesive alte
- forte impacchettamento
- disposizione spaziale regolare
- mobilità molto bassa



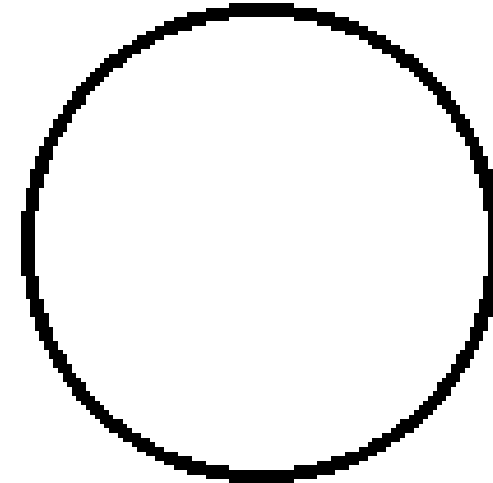
## liquidi

- forze coesive deboli
- forte impacchettamento
- disposizione spaziale irregolare
- mobilità alta



## gas

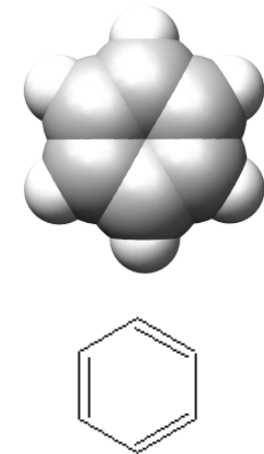
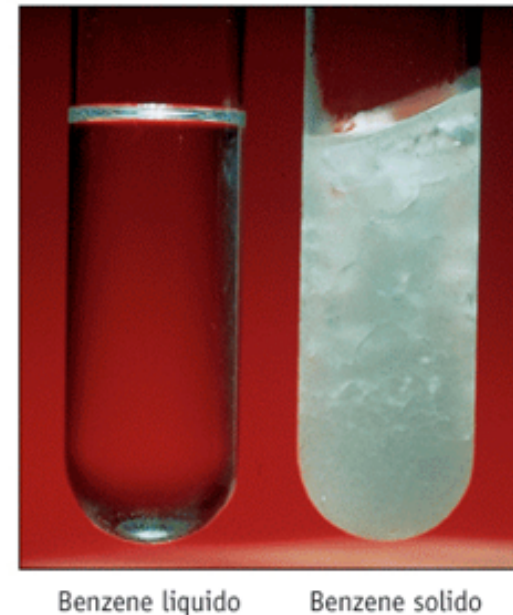
- forze coesive assenti
- fortemente separati
- disposizione spaziale casuale
- mobilità altissima



# Forze intermolecolari, liquidi e solidi

La maggioranza degli **elementi chimici** formano **solidi** a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm. Soltanto **11 elementi** sono in forma **gassosa** in queste condizioni ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  e i sei gas nobili) 2 in forma **liquida** ( $\text{Hg}$  e  $\text{Br}_2$ ). Molti **composti** sono **gassosi** ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) o **liquidi** ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a temperatura e pressione standard, ma la maggior parte si presenta in forma solida.

Quando 300 ml di  $\text{N}_2$  liquido evaporano producono più di 200 L di gas a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm



Il benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) occupa circa lo stesso volume della fase solida

# Forze intermolecolari

- **forze attrattive e repulsive** in un ampio intervallo di energie dipendono dall'ambiente in cui si trovano (solvatazione, impacchettamento)
- sono **direttamente collegate** a proprietà come il punto di liquefazione, il punto di ebollizione e l'energia necessaria per trasformare un solido in un liquido o un liquido in un vapore.
- sono importanti nel determinare la **solubilità** di gas, liquidi e solidi in vari solventi
- sono cruciali nel determinare le strutture di **molecole biologicamente importanti** come il DNA e le proteine.

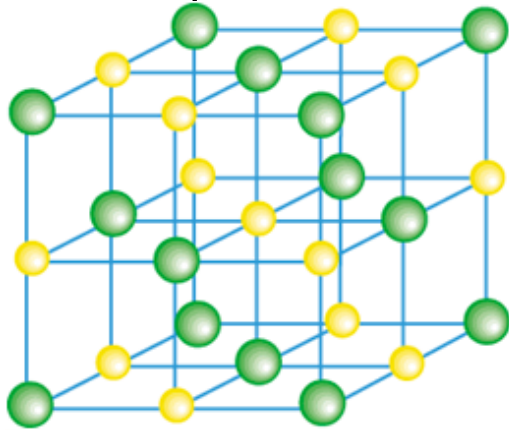
- ione-ione
- ione-dipolo
- dipolo-dipolo
- dipolo-dipolo indotto
- dipolo indotto-dipolo indotto

} forze di van der Waals

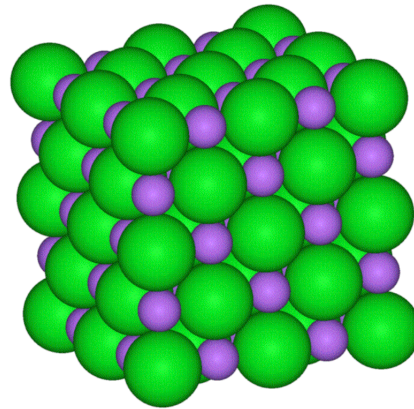


## Lo stato solido

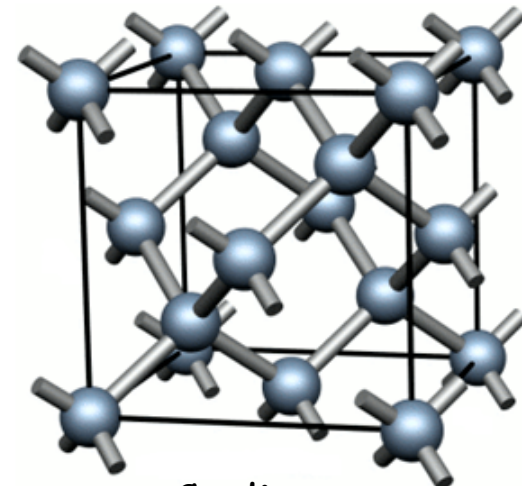
Allo stato solido, le particelle (atomi, ioni o molecole) occupano **posizioni fisse** e la loro **libertà di movimento è limitata** ai **moti vibrazionali**. Generalmente, le particelle hanno una disposizione ordinata, in **reticoli cristallini regolari**.



LiCl



NaCl



C<sub>n</sub> diamante

Le **forze di coesione** che tengono insieme le particelle allo stato solido, possono essere di **intensità molto diversa**. In molti casi si tratta di legami, ionici o covalenti, in altri abbiamo legami idrogeno. Vi sono aggregati molecolari di tipo covalente tenuti insieme da interazioni idrofobiche (forze di van der Waals).

## Tipi di solidi

Il criterio più razionale per classificare i vari tipi di solidi, è proprio quello basato sul **tipo di legame che tiene unite le particelle**. In questo modo si possono individuare quattro classi, ciascuna caratterizzata da un comportamento chimico-fisico omogeneo, determinato dalla natura stessa del legame.

solidi ionici

solidi reticolari e amorfi

solidi molecolari

solidi metallici

## Strutture e proprietà di vari tipi di sostanze solide

tipo	esempi	unità strutturali	forze che legano le unità	proprietà tipiche
ionico	NaCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ioni positivi e negativi, nessuna unità discreta	ioniche: attrazioni tra cariche positive e negative	durezza, brillantezza, T <sub>fusione</sub> alto, bassa conducibilità elettrica se solidi, buona se liquidi, spesso solubili in H <sub>2</sub> O
metallico	Fe, Ag, Cu, leghe	atomi metallici (ioni metallici con elettroni delocalizzati)	metalliche: attrazione elettrostatica tra ioni metallo ed elettroni	malleabilità, duttilità, buona conducibilità elettrico nei solidi e liquidi, buona conducibilità termica, ampio raggio di durezza e T <sub>fusione</sub>
molecolare	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH	molecole	forze di dispersione, forze dipolo-dipolo, legami idrogeno	T <sub>fusione</sub> e T <sub>ebollizione</sub> da bassi a moderati, sofficietà, bassa conducibilità nei solidi e liquidi
reticolare	diamante, grafite, quarzo, mica, feldspato	atomi legati in un reticolo infinito bi- o tridimensionale	covalenti	ampi raggi di durezza e T <sub>fusione</sub> , bassa conducibilità elettrica (eccezioni)
amorfo	vetro, nylon, polietilene	reticoli legati covalentemente senza regolarità a lungo raggio	covalenti	non cristallini, ampio raggio di T <sub>fusione</sub> , bassa conducibilità elettrica

## Proprietà fisiche dei solidi

La **fusione** è la conversione da uno stato solido ad uno liquido. Il punto di fusione di un solido è la temperatura a cui il reticolo cristallino collassa e il solido si trasforma in liquido.

calore assorbito durante la fusione = entalpia di fusione =  $\Delta H_{\text{fusione}}$

calore ceduto durante il congelamento = entalpia di cristallizzazione =  $-\Delta H_{\text{fusione}}$

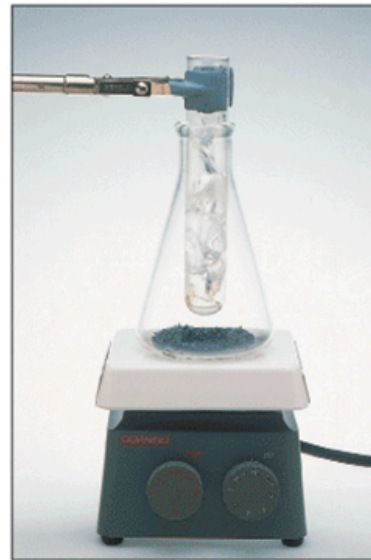
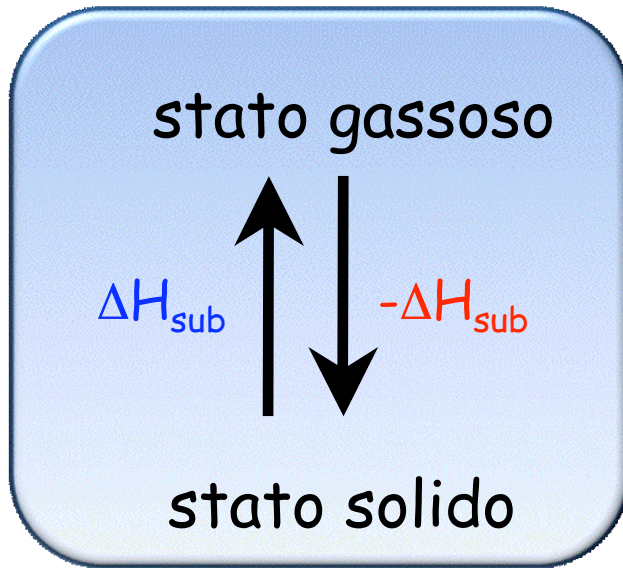


Punti di fusione di alcuni elementi e composti

elemento / composto	T <sub>fusione</sub> (°C)	ΔH <sub>fusione</sub> (kJ/mol)	forze intermolecolari coinvolte
<b>metalli</b>			
Hg	-39	2.29	legame metallico
Na	98	2.60	
Al	660	10.7	
Ti	1668	20.9	
W	3422	35.2	
<b>solidi molecolari apolari</b>			
O <sub>2</sub>	-219	0.440	solamente forze di dispersione
F <sub>2</sub>	-220	0.510	
Cl <sub>2</sub>	-102	6.41	
Br <sub>2</sub>	-7.2	10.8	
<b>solidi molecolari polari</b>			
HCl	-114	1.99	forze di dispersione
HBr	-87	2.41	
HI	-51	2.87	
H <sub>2</sub> O	0	6.02	legami idrogeno
<b>solidi ionici</b>			
NaF	996	33.4	interazioni ione-ione
NaCl	801	28.2	
NaBr	747	26.1	
NaI	660	23.6	



La **sublimazione** è passaggio da uno stato solido ad uno gassoso.  
Come la fusione e la evaporazione è un processo endotermico.  
L'energia richiesta è detta entalpia di sublimazione  $\Delta H_{\text{sublimazione}}$



Lo  $I_2$  sublima per riscaldamento con acqua tiepida.

Il ghiaccio aggiunto nella provetta condensa nello stato solido lo  $I_2$  sulla parete esterna della provetta



Il ghiaccio secco ( $CO_2$  solida) sublima a temperatura ambiente

## Lo stato liquido

Dei tre stati della materia è il più difficile da descrivere. Le molecole di un **gas** in condizioni normali sono lontane e possono essere considerate indipendenti l'una dall'altra. Le strutture dei **solidi** possono essere descritte in modo semplice perché le particelle (atomi, ioni o molecole) sono vicine fra loro e ma si trovano in una disposizione ordinata. Nei **liquidi**, invece, le particelle interagiscono fra loro come in un solido, ma senza un particolare ordine nella disposizione spaziale.

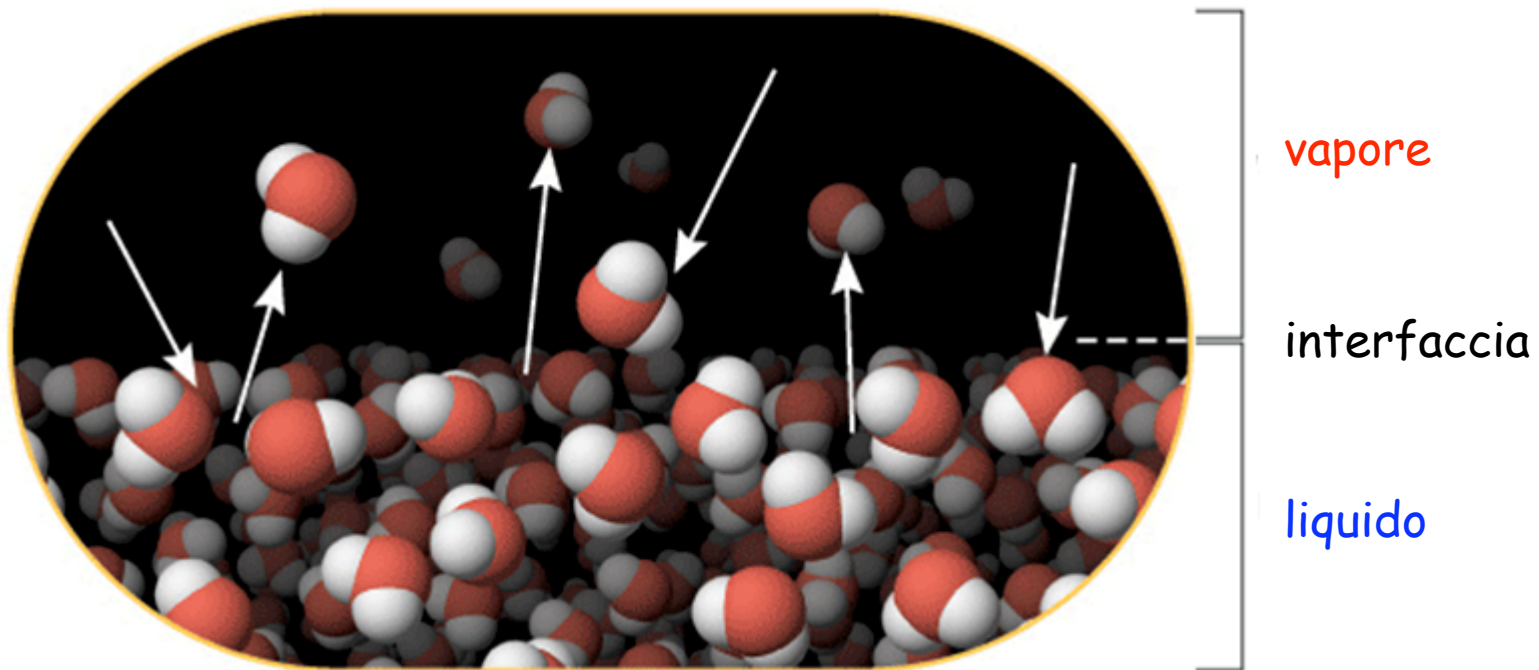
## Proprietà dei liquidi

- a) *La fluidità*: Un liquido è un **fluido** che, in assenza di forze esterne, ha una forma sferica. I liquidi, a causa della limitata forza di **coesione** fra le molecole, sono scorrevoli, cioè *fluidi*.  
Ciononostante, non tutti i liquidi sono egualmente fluidi, così si dice che l'etere è più fluido dell'acqua o anche che l'acqua è più **viscosa** dell'etere.
- b) *elasticità*, i liquidi sono molto **elastici**, cioè si deformano facilmente sotto l'azione di una forza e riprendono immediatamente la forma primitiva appena cessa l'azione della forza.
- c) *incomprimibilità*: il liquido è un fluido il cui volume è costante a temperatura e pressione costanti; la comprimibilità dei liquidi è in genere molto bassa.
- d) *Generalmente*, una sostanza allo stato liquido è meno densa che allo stato solido, ma un'importante eccezione è costituita dall'acqua.

## L'evaporazione

È il passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso. La distribuzione delle energie nei liquidi è simile a quella dei gas (distribuzione Maxwell-Boltzmann). Come per i gas, **l'energia media delle molecole** in un liquido dipende solo dalla **temperatura**: maggiore è la temperatura e più alta è l'energia media e la frazione di molecole con energia cinetica elevata.

In un liquido ci sono poche molecole con **energia cinetica maggiore** dell'energia delle **forze attrattive intermolecolari** che legano le molecole. Se queste molecole "molto veloci" vengono a trovarsi alla **superficie** del liquido (muovendosi nella giusta direzione) esse possono passare nella fase gassosa

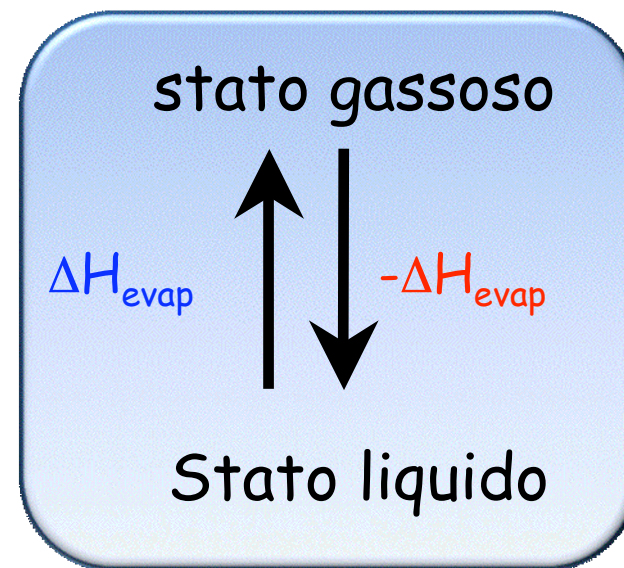


L'**evaporazione** è un processo **endotermico** poiché si deve fornire energia al sistema per rompere le forze intermolecolari di attrazione che tengono legate le molecole nel liquido. Al contrario la **condensazione** è un processo **esotermico**.



Entalpia molare di vaporizzazione e punti di ebollizione  
per alcuni elementi e composti

elemento / composto	massa molare (g/mol)	$T_{eb}$ (°C) (pressione di vapore =760 mmHg)	$\Delta H_{evap}$ (kJ/mol)
<b>composti polari</b>			
HF	20.0	19.7	25.2
HCl	36.5	-84.8	16.2
HBr	80.9	-66.4	19.3
NH <sub>3</sub>	17.0	-33.3	23.3
H <sub>2</sub> O	18.0	100.0	40.7
<b>composti apolari</b>			
CH <sub>4</sub>	16.0	-161.5	8.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.1	-88.6	14.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.1	-42.1	19.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.1	-0.5	22.4
<b>elementi monoatomici</b>			
He	4.0	-268.9	0.08
Ne	20.2	-246.1	1.7
Ar	39.9	-185.9	6.4
Xe	131.3	-108.0	12.6
<b>elementi diatomici</b>			
H <sub>2</sub>	2.0	-252.9	0.9
N <sub>2</sub>	28.0	-195.8	5.6
O <sub>2</sub>	32.0	-183.0	6.8
Cl <sub>2</sub>	70.9	-34.0	20.4



## Esempi

Si versano 140 mL di acqua in un recipiente a 100 °C ed essa evapora lentamente. Quanto calore dovrà essere assorbito dall'acqua (a pressione costante) per evaporare se  $\Delta H_{\text{evap}} = +40.7 \text{ kJ/mol}$  e la densità dell'acqua a 100°C vale  $\delta = 0.958 \text{ g/cm}^3$  ?



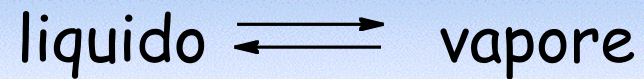
140 mL di acqua a 100 °C pesano  $0.958 \cdot 140 = 134.12 \text{ g}$  e corrispondono a  $134.12/18.02 = 7.44$  moli di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$7.44 \text{ moli di H}_2\text{O} \cdot 40.7 = 302.9 \text{ kJ}$

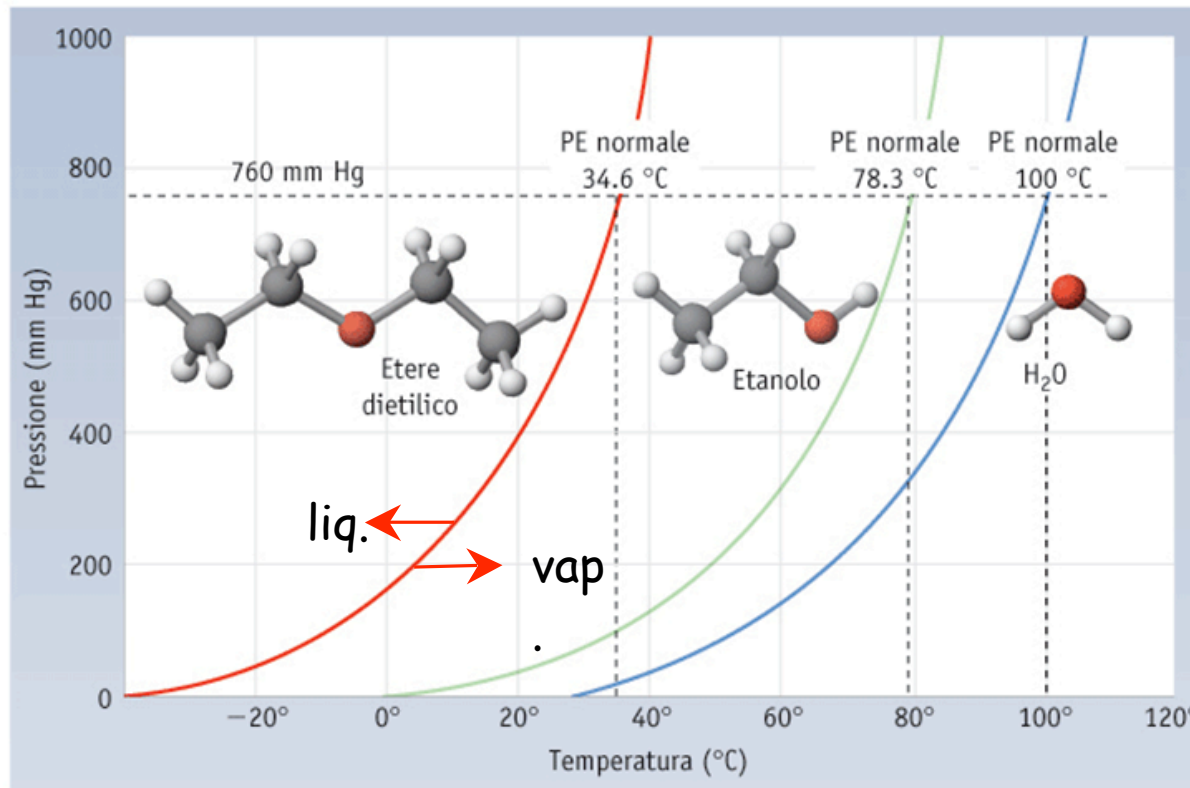
I calori di evaporazione e di condensazione dell'acqua giocano un ruolo importante anche sul clima. Se l'aria condensa una quantità sufficiente di acqua da far cadere 0.5 cm di acqua su 1000 m<sup>2</sup>, il calore liberato è superiore a 10<sup>8</sup> kJ.

## Pressione (tensione) di vapore

Se si pone un liquido volatile in un recipiente chiuso, il liquido evapora fino a quando la velocità di evaporazione uguaglia la velocità di condensazione. In questo stato finale il sistema è in **equilibrio dinamico**. Quando si è raggiunto l'equilibrio liquido-vapore è possibile misurare la **pressione di vapore** di equilibrio.



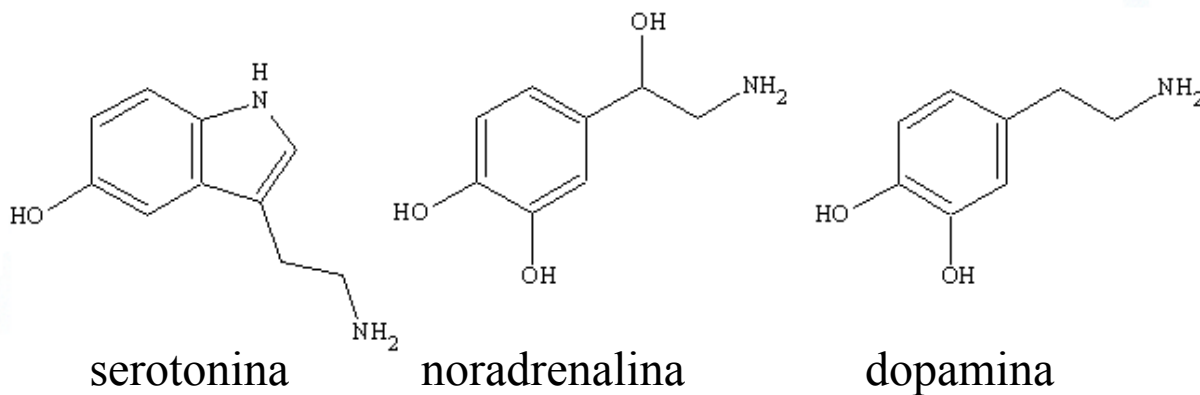
La **pressione di vapore** di una sostanza è una **misura** della tendenza delle sue molecole a **sfuggire dalla fase liquida** e passare in fase vapore ad una data temperatura. Più alta è la pressione di vapore, **più volatile** è la sostanza. La **pressione di vapore aumenta con la temperatura**: un numero maggiore di molecole ha sufficiente energia per sfuggire dalla superficie del liquido.



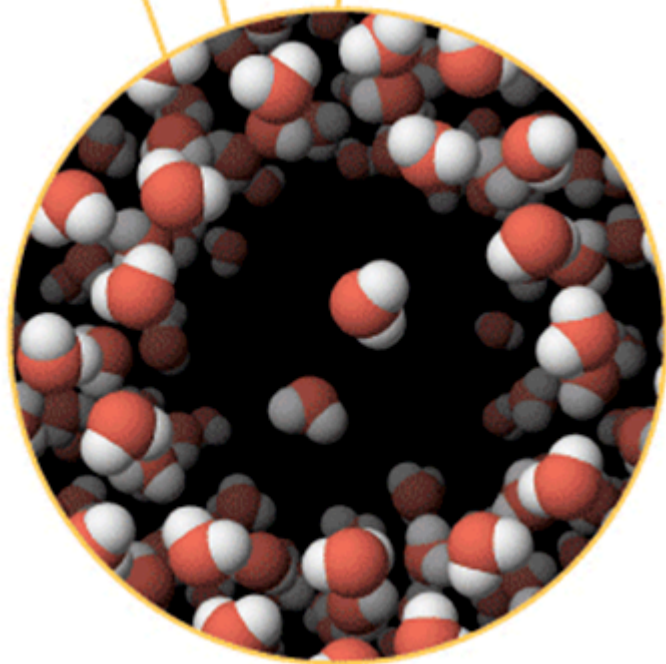
Le curve rappresentano le condizioni di pressione e temperatura in cui le fasi liquida e di vapore sono in equilibrio, ovvero coesistono (diagramma di stato) 18

Le **ghiandole sudoripare** sono ghiandole esocrine tipiche dei mammiferi. Esse partecipano alla **regolazione della temperatura corporea** mediante l'emissione del **sudore**. Il sudore è un'importantissima via tramite il quale il corpo umano è in grado di dissipare calore e rappresenta, tra l'altro, l'unico vero sistema di raffreddamento quando la temperatura ambiente supera i 37°C. La  $\Delta H_{\text{evap}} = 40.7 \text{ kJ/mol}$  dell'acqua permette il raffreddamento del corpo.

Nell'ipotalamo ha sede una sorta di **termostato** che controlla la temperatura corporea, provocando la contrazione o la dilatazione dei vasi sanguigni periferici. Sono coinvolti vari ormoni: la **serotonina** (reazione al freddo) e la **noradrenalina** e **dopamina** (reazione al caldo)

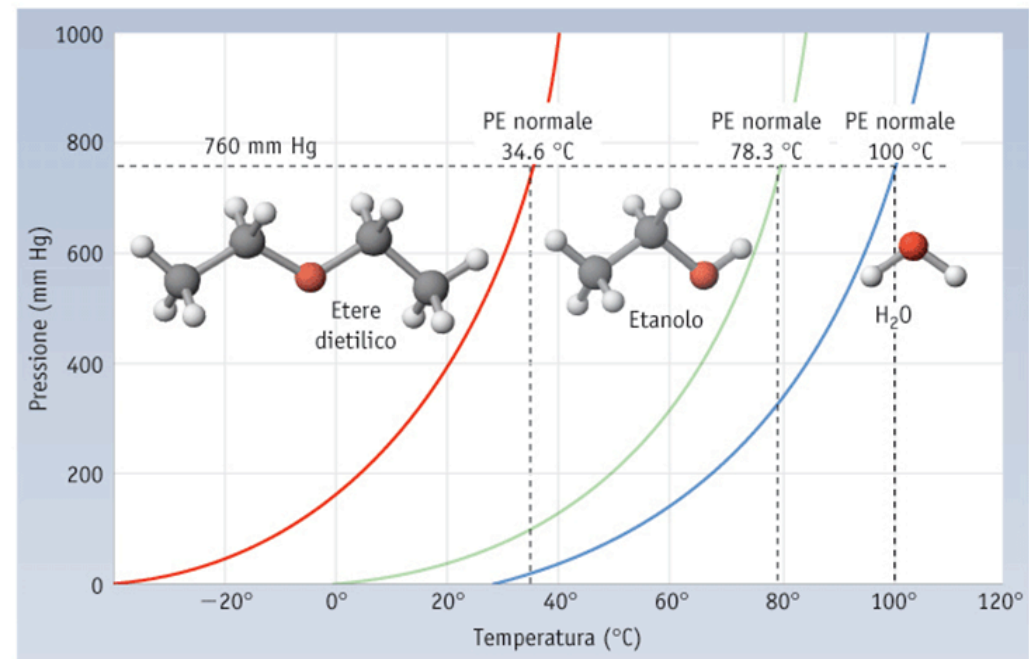






## Il punto di ebollizione

Il punto di ebollizione di un liquido è la temperatura a cui la **pressione di vapore è uguale alla pressione esterna**. Se la pressione esterna è di 1 atm, tale temperatura viene indicata come **punto normale di ebollizione**.



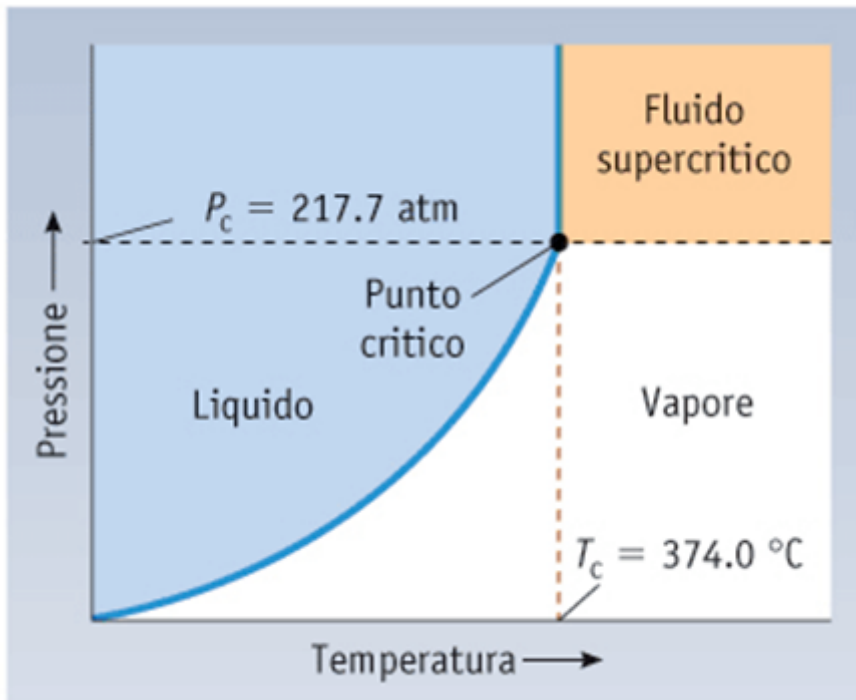
Quando la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna, delle **bolle di vapore** cominciano a formarsi all'interno del liquido ed esso bolle

## Temperatura e pressione critiche

Le curve pressione di vapore-temperatura non crescono indefinitamente.

A specifiche pressioni e temperature, l'interfaccia tra il liquido ed il vapore scompare. Questo punto è detto punto critico con una temperatura critica  $T_c$  e pressione critica  $P_c$ . In queste condizioni la sostanza è detta fluido supercritico. Al punto critico la sostanza è come un gas a pressione così alta che la sua densità è simile ad un liquido, mentre la sua viscosità è simile ad un gas.

diagramma di stato dell'acqua (parziale)

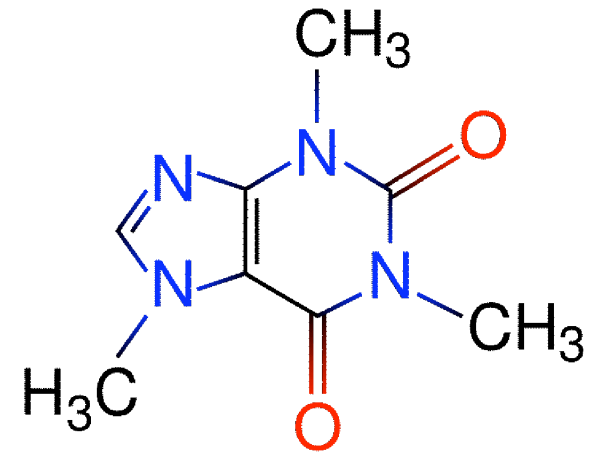
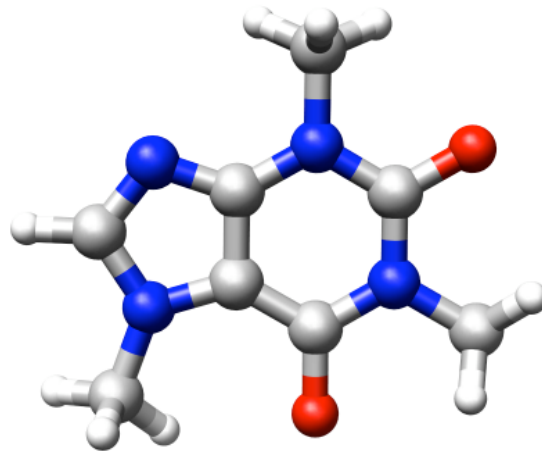
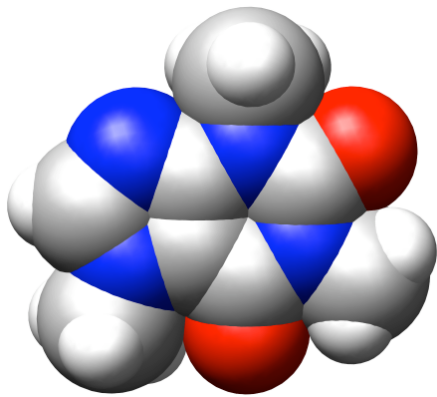


Temperature e pressioni critiche per alcuni composti

composto	$T_c$ (°C)	$P_c$ (atm)
CH <sub>4</sub>	-82.6	45.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32.3	49.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96.7	41.9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	152.0	37.3
NH <sub>3</sub>	132.4	112.0
H <sub>2</sub> O	374.0	217.7
CO <sub>2</sub>	30.99	72.8
SO <sub>2</sub>	157.7	77.8

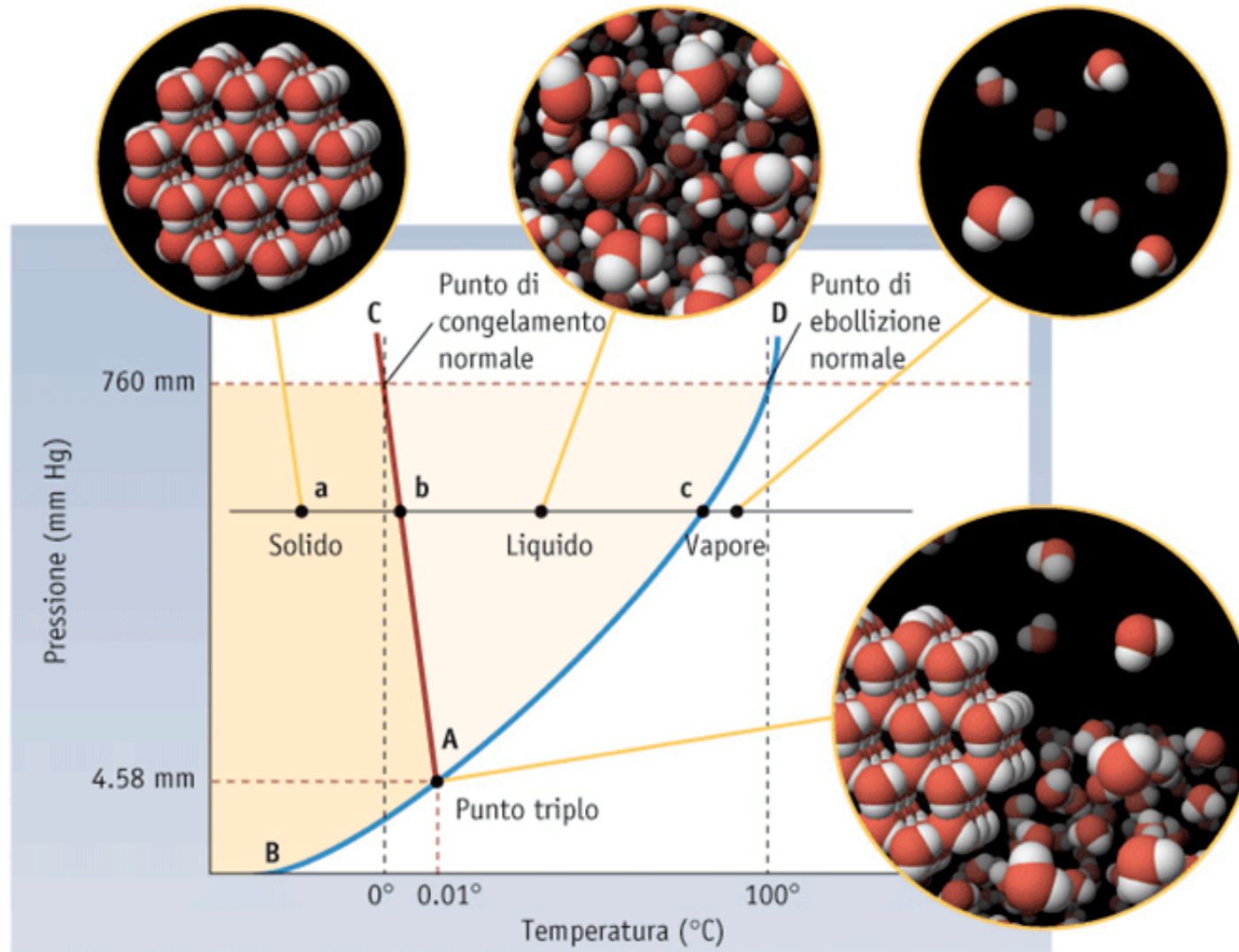
Al di sopra della  $T_c$  una sostanza non può esistere allo stato liquido.

I fluidi supercritici possono avere proprietà inaspettate come, ad esempio, la capacità di sciogliere sostanze generalmente non solubili. La  $CO_2$  supercritica è utilizzata per estrarre la **caffeina** dal caffè



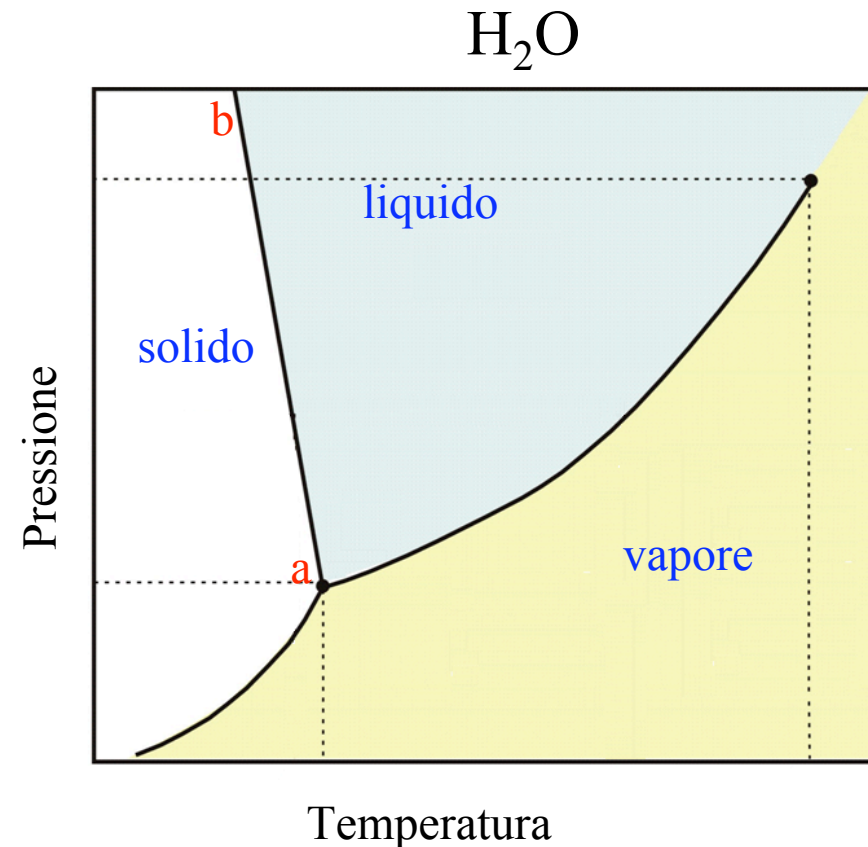
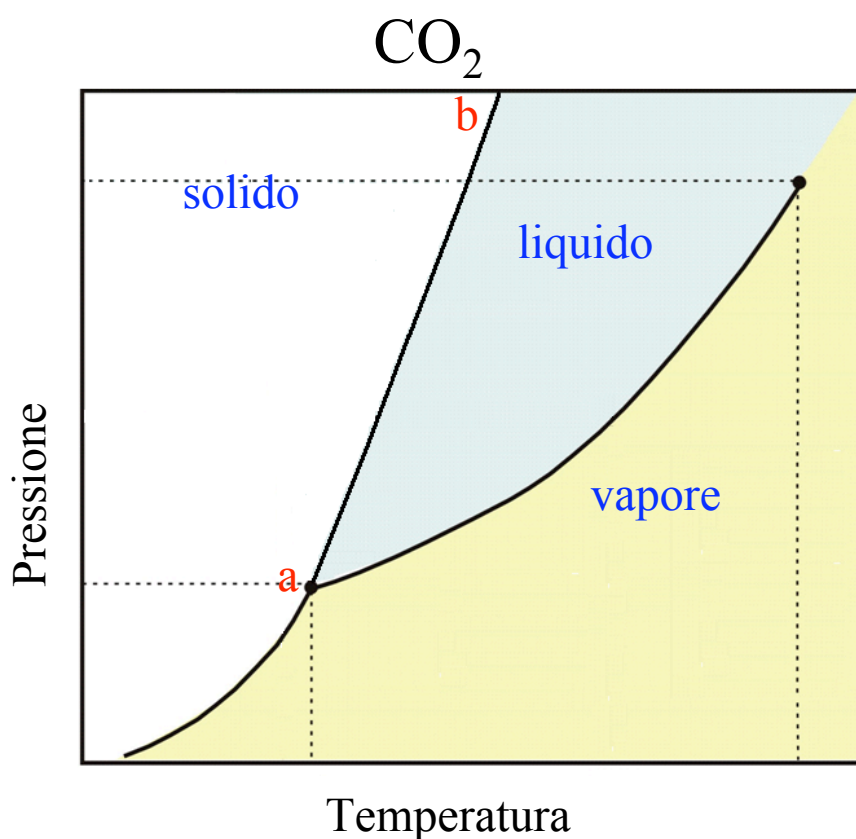
## Diagramma di stato (fase)

Una sostanza può trovarsi allo stato **solido**, **liquido** o **gassoso**, a seconda delle condizioni di **temperatura e pressione**. Inoltre, in certe condizioni, **due o anche tre stati possono coesistere in equilibrio**. Per l'acqua:





Nella maggior parte delle sostanze il punto di fusione cresce con il crescere della pressione (la curva a-b ha pendenza positiva): il liquido ha una densità minore del solido e la fusione avviene con aumento di volume. Es.  $\text{CO}_2$ . Per altre sostanze come l' $\text{H}_2\text{O}$  (e il bismuto) che fondendo diminuiscono di volume, un aumento di pressione provoca un abbassamento del punto di fusione (la curva a-b ha pendenza negativa).



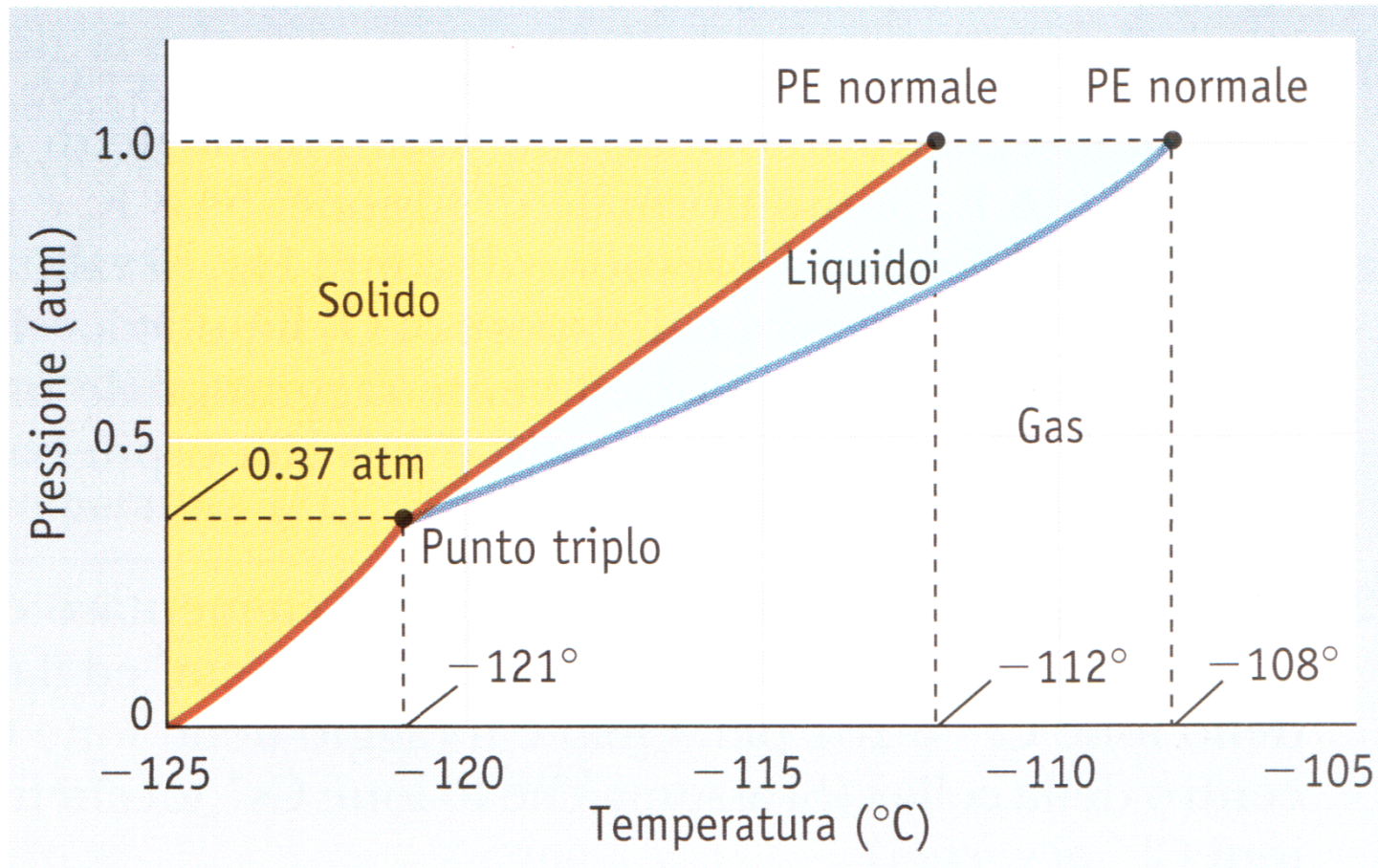


Esempio: diagramma di stato dello Xe

a) In quale fase si trova lo Xe a temperatura ambiente e 1 atm? **fase gassosa**

b) Se la pressione esercitata su un campione di Xe è di 0.75 atm e la temperatura è  $-112^\circ\text{C}$ , in quale fase si trova la sostanza? **fase liquida**

c) In quale fase si trova lo Xe a  $-121^\circ\text{C}$  e 0.37 atm? **punto triplo**

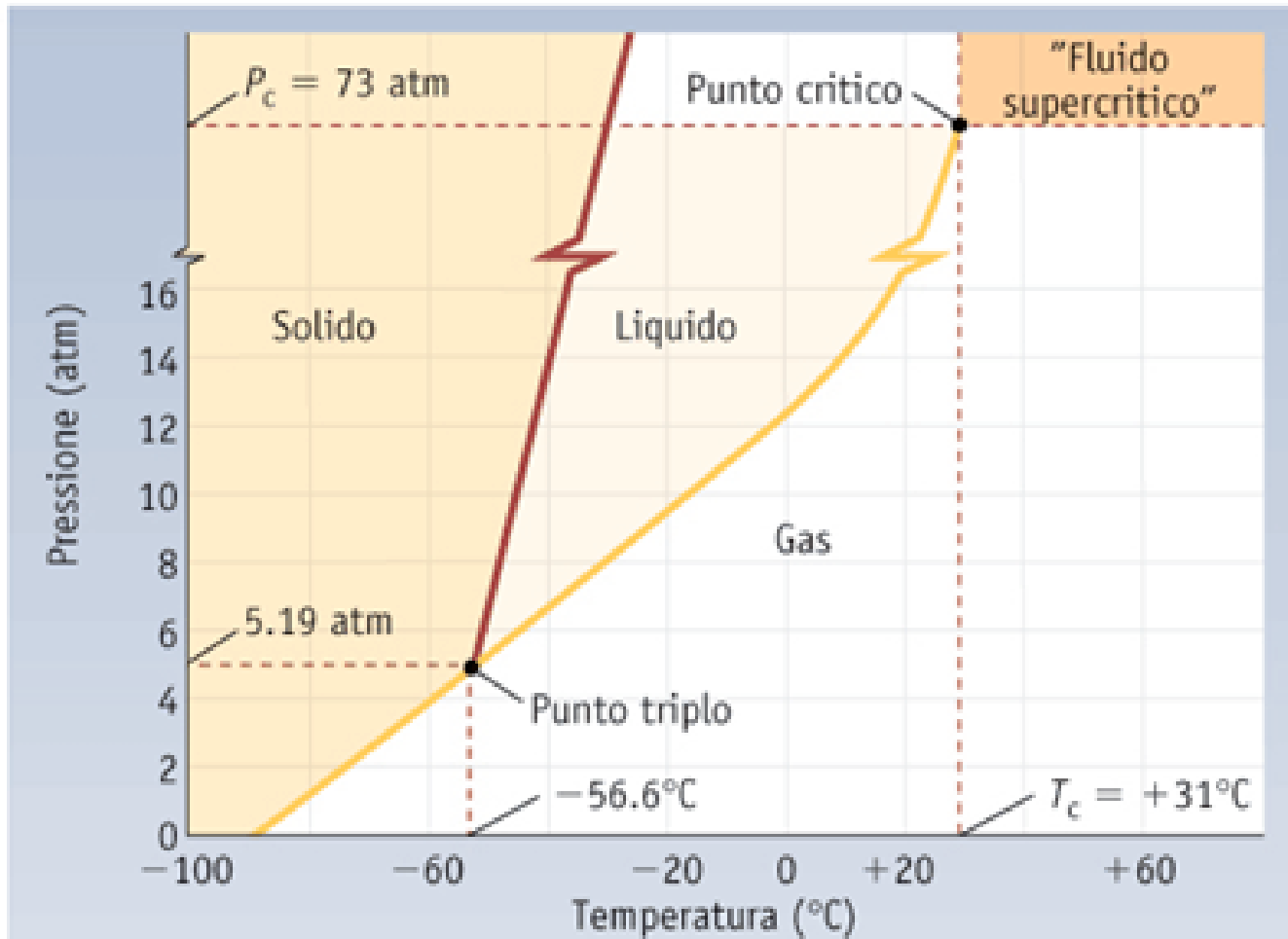


Esempio: diagramma di stato della CO<sub>2</sub>

a) La densità della CO<sub>2</sub> liquida è maggiore o minore della CO<sub>2</sub> solida? **inferiore**

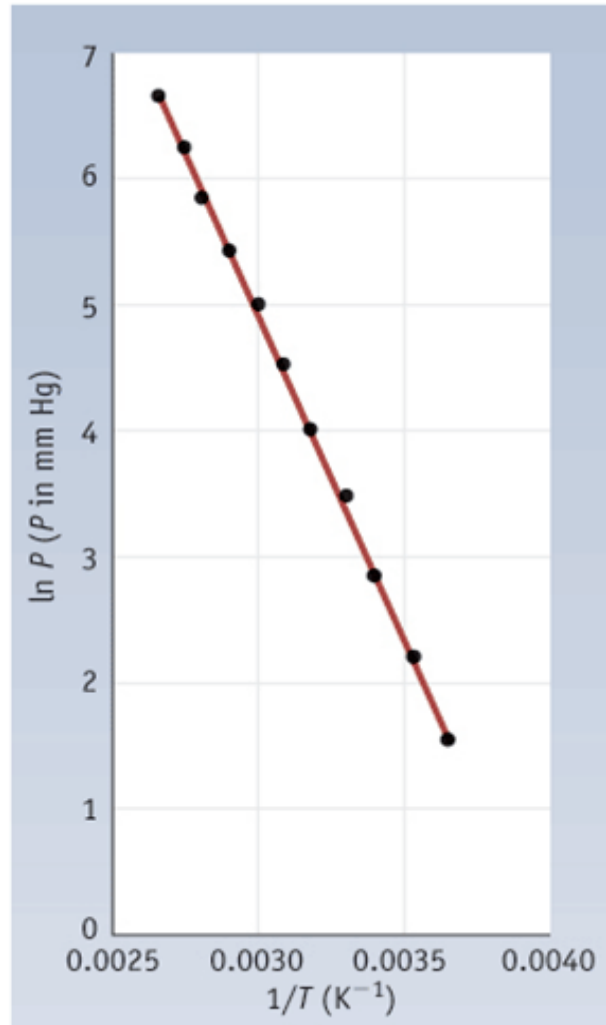
b) In quale fase si trova lo CO<sub>2</sub> 0 °C e 5 atm? **fase gassosa**

c) Può essere liquefatta la CO<sub>2</sub> 45 °C? **no:  $T > T_c$**

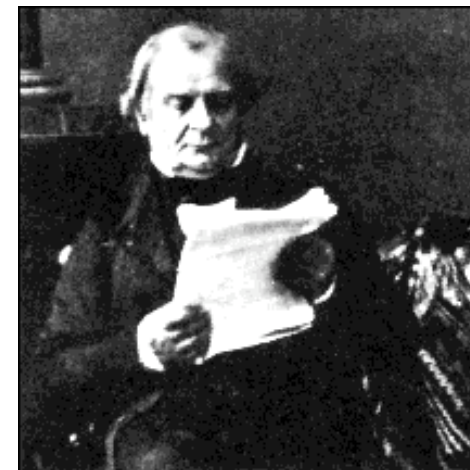


## L'equazione di Clausius-Clapeyron

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

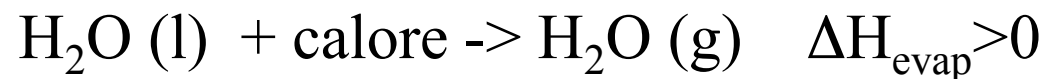


Rudolf Clausius (1822–1888)



Benoit Clapeyron (1799–1864)

Nelle molecole polari le interazioni dipolo-dipolo influenzano l'evaporazione di un liquido e la condensazione di un gas.



non polari	M (g/mol)	T <sub>eb</sub> (°C)	ΔH <sub>evap</sub> (kJ/mol)
N <sub>2</sub>	28	-196	5.57
SiH <sub>4</sub>	32	-112	12.10
GeH <sub>4</sub>	77	-90	14.06
Br <sub>2</sub>	160	59	29.96

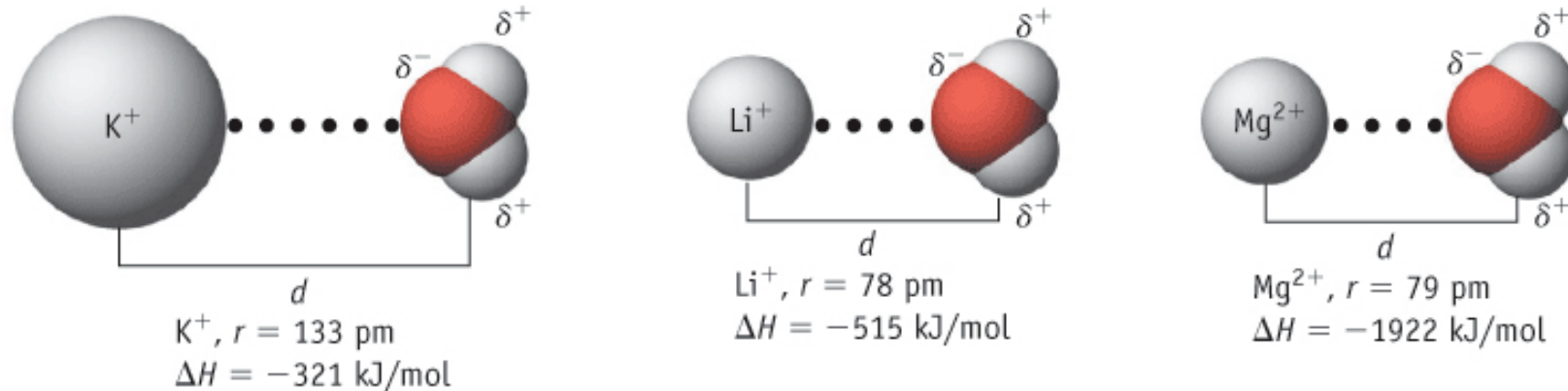
polari	M (g/mol)	T <sub>eb</sub> (°C)	ΔH <sub>evap</sub> (kJ/mol)
CO	28	-192	6.04
PH <sub>3</sub>	34	-88	14.05
AsH <sub>3</sub>	78	-62	16.69
ICl	162	97	-

Le interazioni dipolo-dipolo influenzano anche la **solubilità**

Le molecole polari si sciolgono più facilmente in un solvente polare, e le molecole apolari si sciolgono più facilmente in un solvente apolare

**"Il simile scioglie il simile"**

Un esempio importante della interazione fra ioni e molecole polari è fornito dalla formazione di ioni idratati in soluzione acquosa



catione	raggio ionico (pm)	$\Delta H_{\text{hyd}}$ (kJ/mol)
$\text{H}^+$	50	$\sim -1090$
$\text{Li}^+$	78	-515
$\text{Na}^+$	98	-405
$\text{K}^+$	133	-321
$\text{Rb}^+$	149	-296
$\text{Cs}^+$	165	-263

all'aumento della forza di attrazione ( $1/d^2$ , carica dello ione e dimensione del dipolo), l'entalpia di idratazione diventa più negativa (maggiore esotermicità)



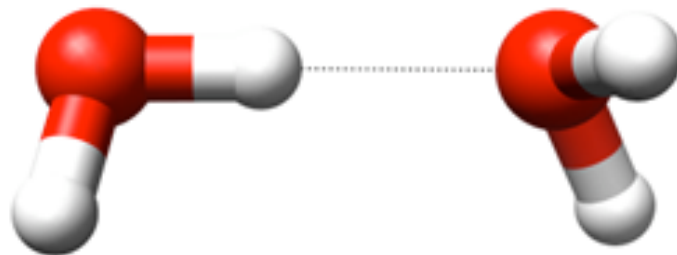
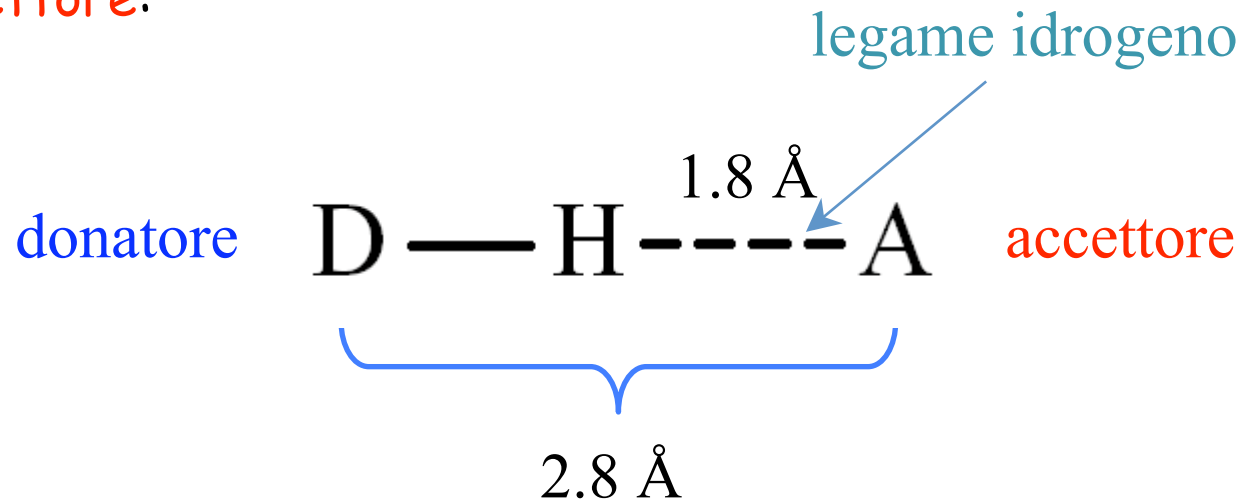
## Legame idrogeno (5-30 kJ mol<sup>-1</sup>)

- caso speciale di interazione dipolo-dipolo
- può essere significativamente più forte di una tipica interazione dipolo-dipolo
- **direzionale** (3 atomi allineati)
- la più importante fra le interazioni non-covalenti (**molto importante in biologia**)
- a corto raggio (come le dipolo-dipolo)
- si realizza fra un atomo di idrogeno connesso ad un atomo **elettronegativo** ed un vicino **dipolo** su una molecola o un gruppo funzionale adiacente:

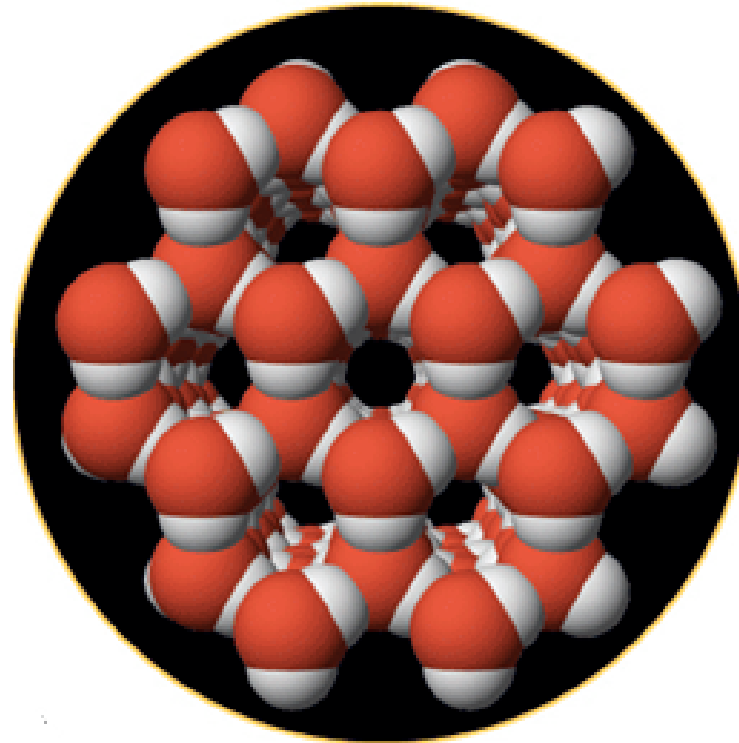
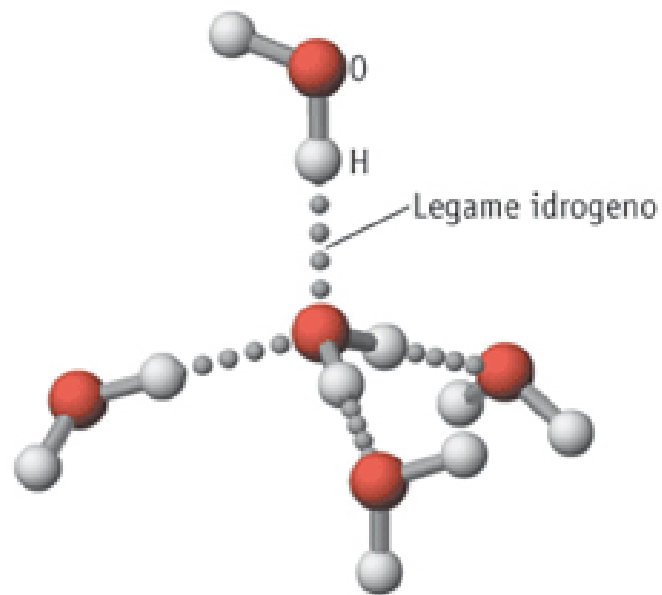


## Legame idrogeno (5-30 kJ mol<sup>-1</sup>)

Si forma fra un atomo di idrogeno legato ad un atomo elettronegativo (o gruppo elettronattrattore) detto **donatore** ed un vicino dipolo su una molecola o un gruppo funzionale adiacente detto **accettore**:

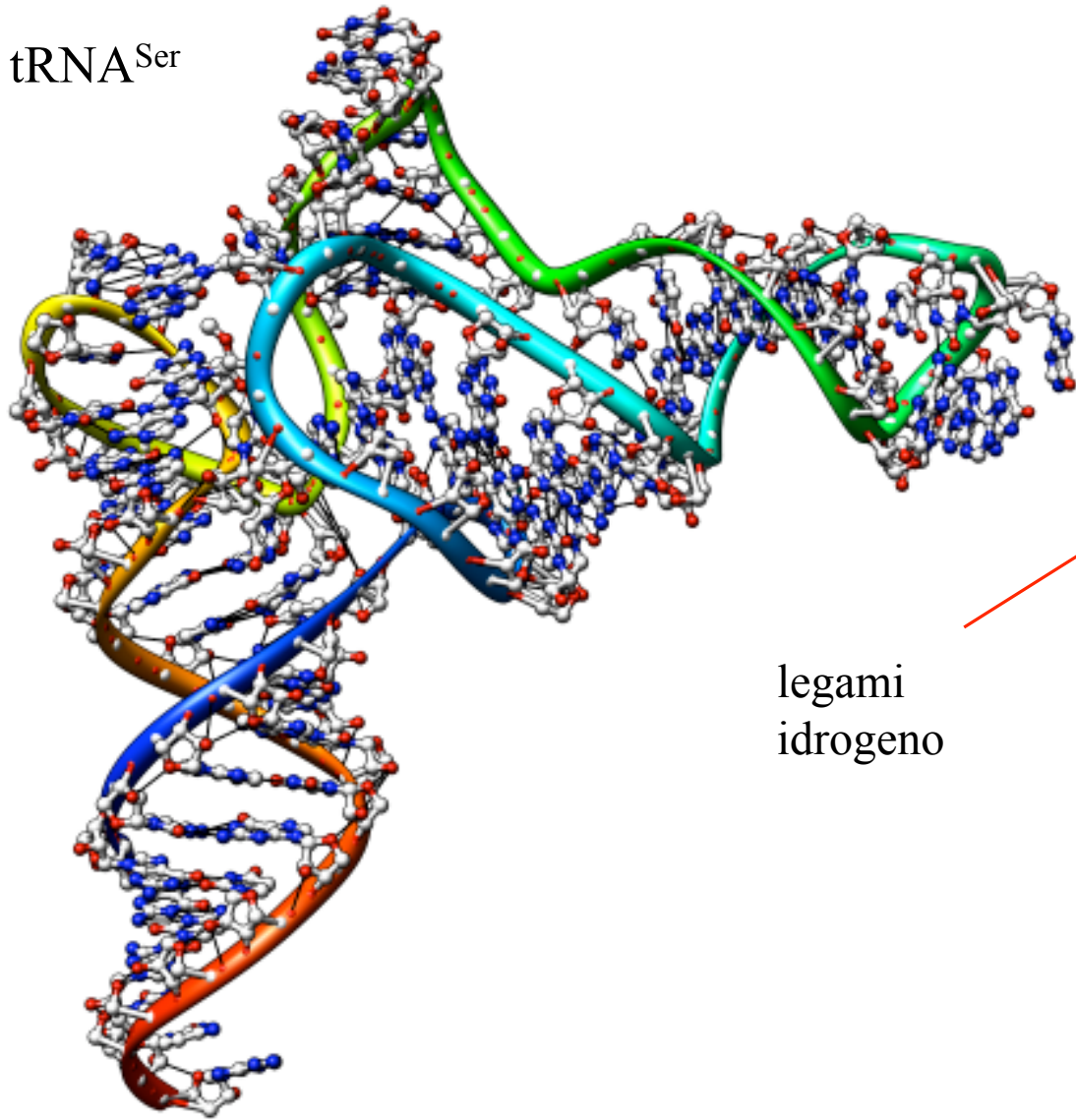


Nel ghiaccio, e in minor misura nell'acqua liquida, ogni molecola dona e accetta 2 legami idrogeno

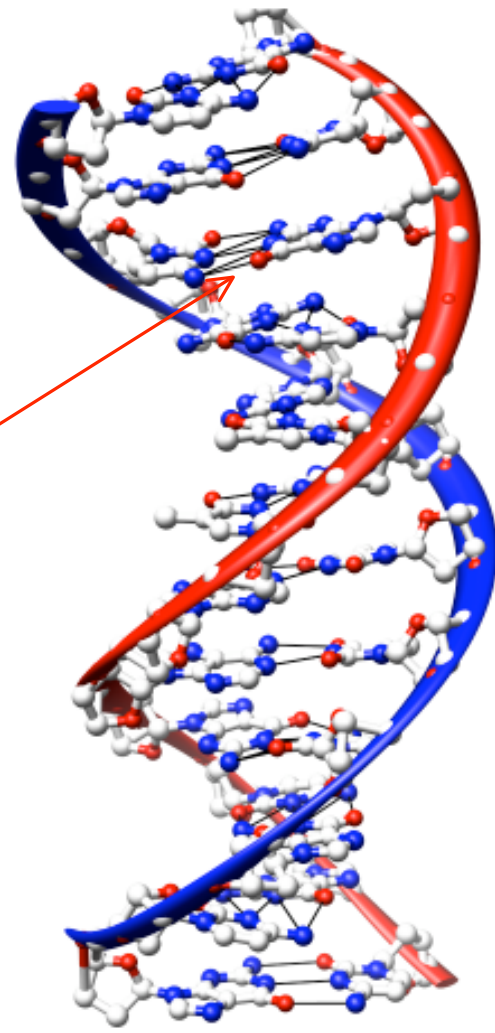


struttura esagonale del ghiaccio

tRNA<sup>Ser</sup>

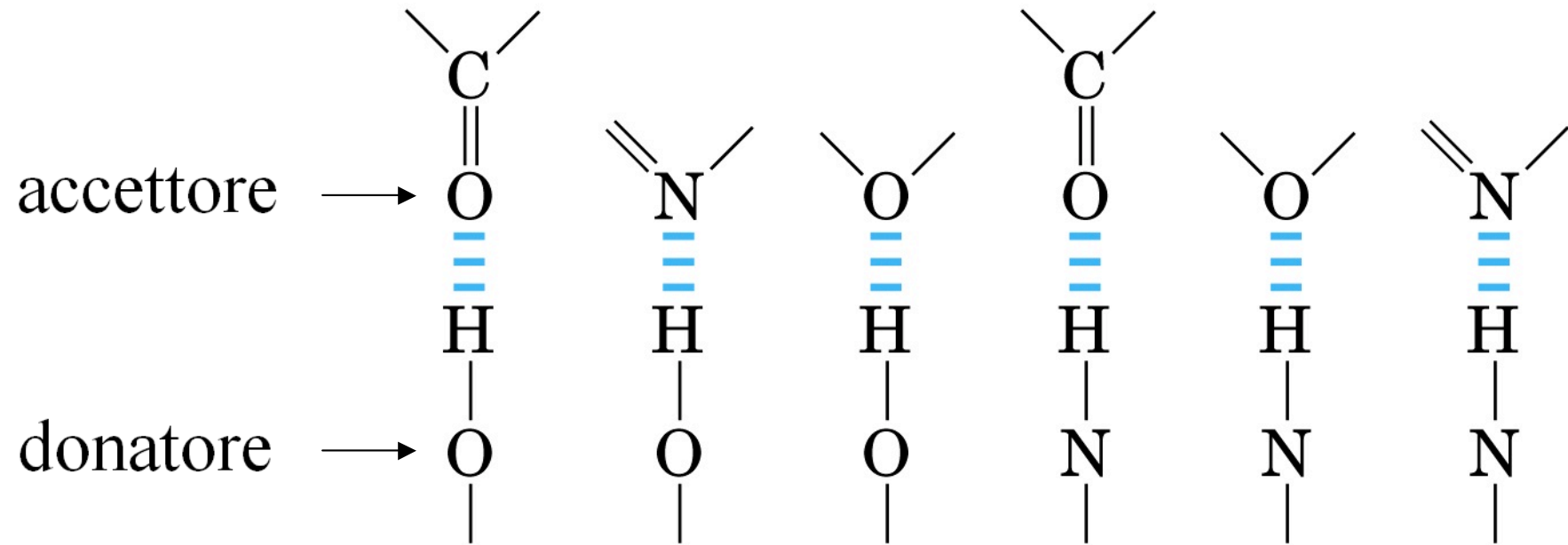


DNA



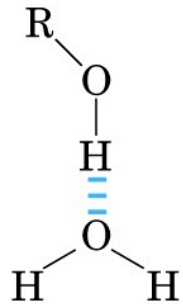
legami  
idrogeno

# Esempi di legame idrogeno

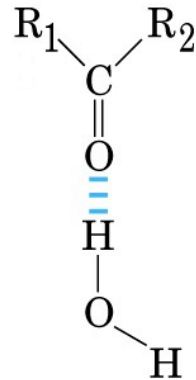


# Esempi specifici di legame idrogeno

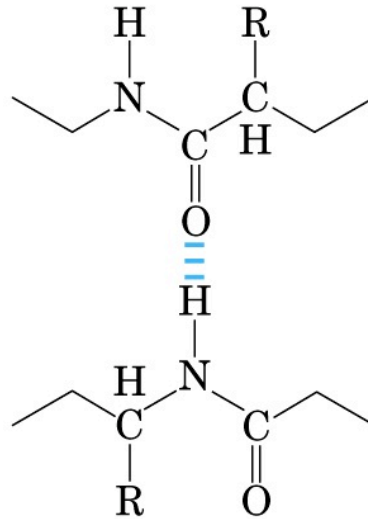
fra il gruppo ossidrilico di un alcol ed acqua



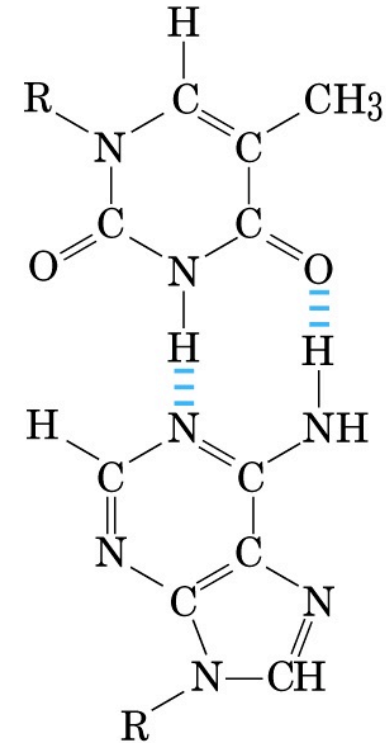
fra il gruppo carbonilico di un chetone ed acqua



fra gruppi peptidici nelle proteine



fra basi complementari del DNA



timina

adenina



Il legame idrogeno ha una forte componente direzionale

