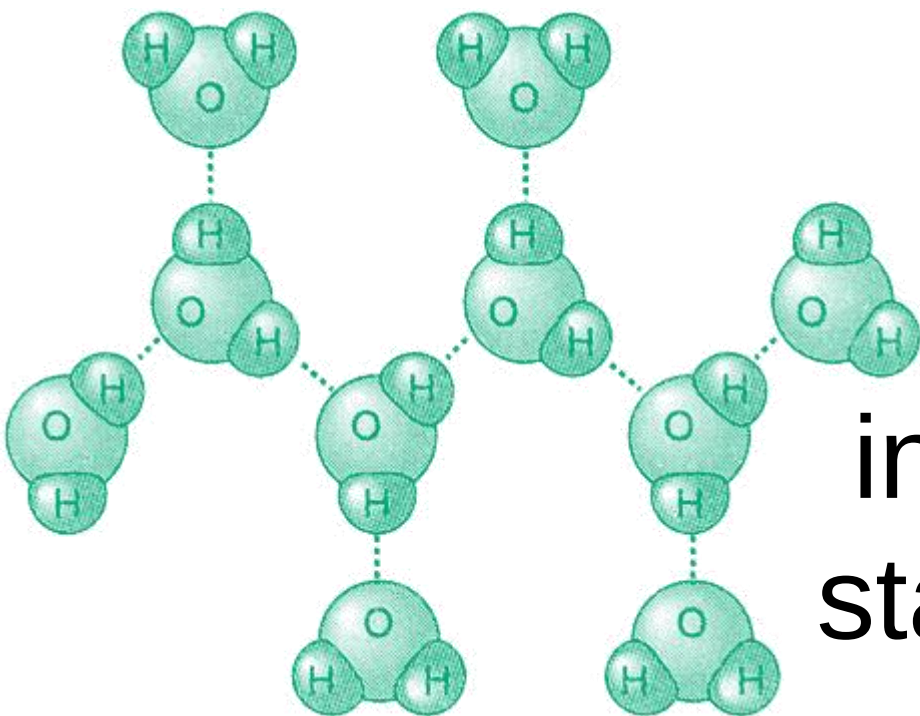
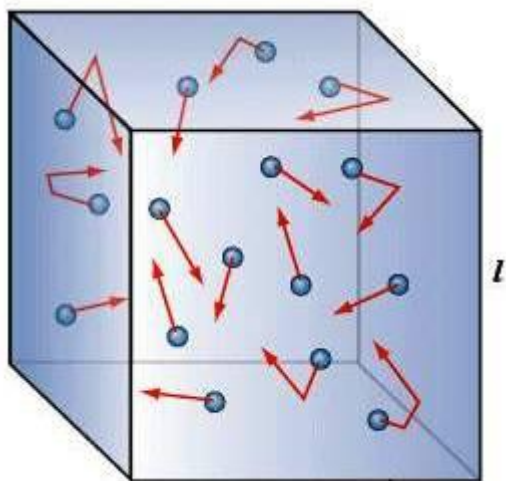




Le forze
intermolecolari e gli
stati di aggregazione



Lo stato gassoso

Le forze intermolecolari (*Forze di van der Waals*)

Le forze intermolecolari sono forze attrattive tra molecole.

Le forze intramolecolari tengono insieme gli atomi in una molecola (legami chimici).

Intermolecolari vs Intramolecolari

- **41 kJ** per vaporizzare 1 mole di acqua (**inter**)
- **930 kJ** per rompere tutti i legami O–H in 1 mole di acqua (**intra**)

In genere, **le forze intermolecolari** sono più deboli delle forze intramolecolari.

Sono responsabili della maggior parte delle **proprietà della materia**.

“Misura” delle forze intermolecolari

Punto di ebollizione

Punto di fusione

$$\Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{\text{fus}}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}$$

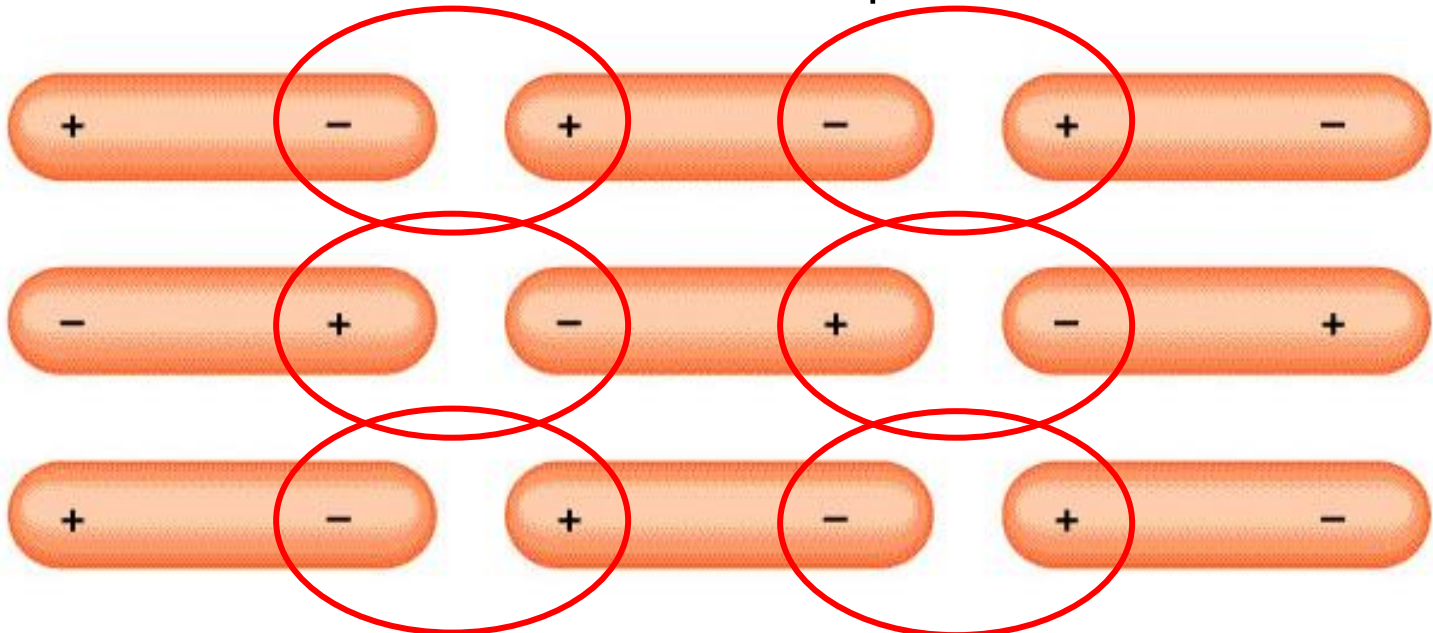
Le forze intermolecolari – Forze dipolo-dipolo

- Forze dipolo-dipolo $\longrightarrow$ MOLECOLE POLARI
- Forze di dispersione $\longrightarrow$ MOLECOLE APOLARI

Forze dipolo-dipolo

Forze attrattive tra **molecole polari, che possiedono un momento di dipolo**

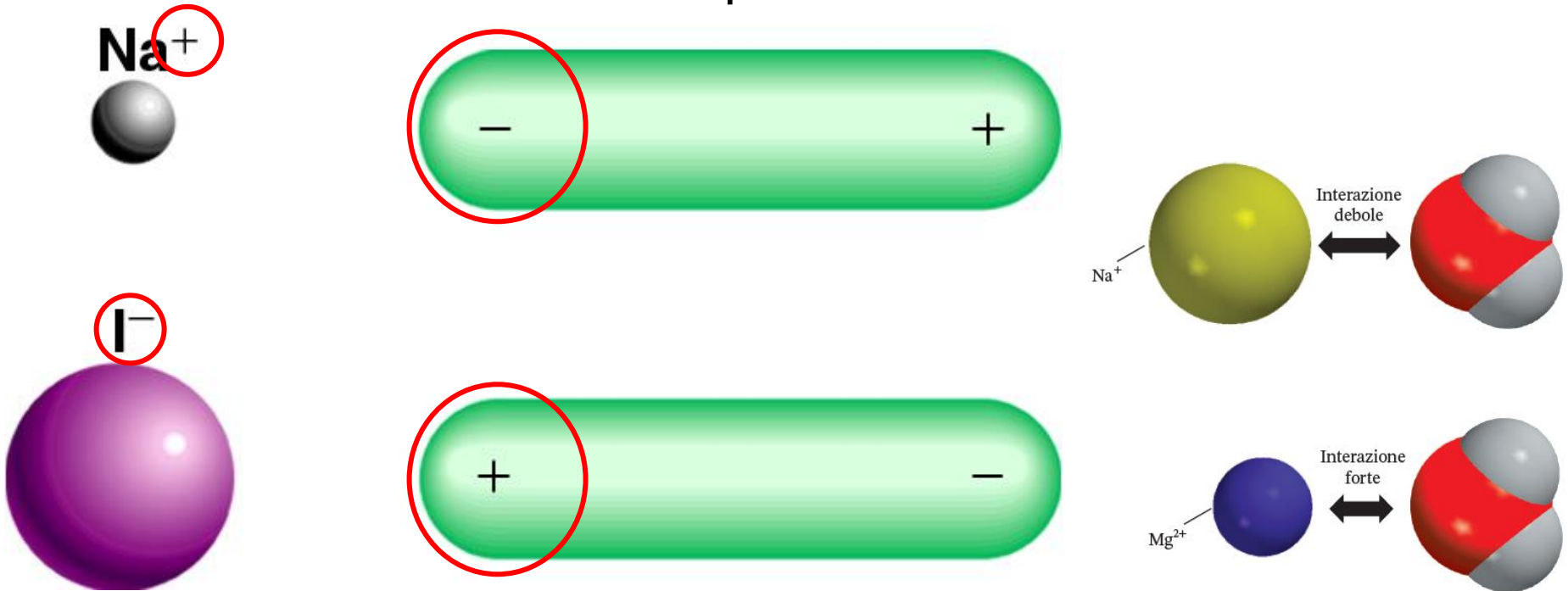
Orientamento delle molecole polari in un solido



Le forze intermolecolari – Forze ione-dipolo

Forze attrattive tra uno **ione** e una **molecola polare**

Interazione ione - dipolo



La forza di questa interazione dipende dalla carica e dalle dimensioni dello ione e dal momento di dipolo e dimensione della molecola

Le forze intermolecolari – Forze di dispersione

Forze di attrazione, tipiche di sostanze **apolari**, che aumentano in conseguenza di un **dipolo temporaneo indotto** in atomi o molecole

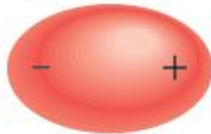


Molecola apolare

Catione



Dipolo indotto

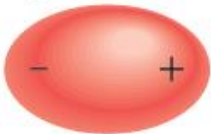


Interazione ione – dipolo indotto

Dipolo



Dipolo indotto



Interazione dipolo - dipolo indotto

Le forze intermolecolari – Forze di dispersione

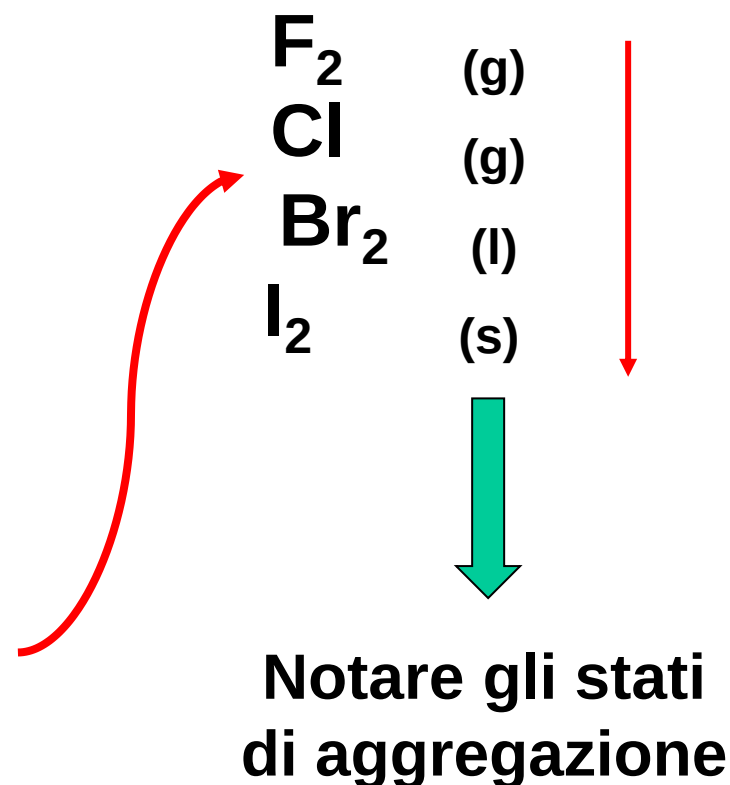
La **polarizzabilità** è la facilità con cui può essere distorta la distribuzione elettronica in un atomo o in una molecola.

La polarizzabilità aumenta con

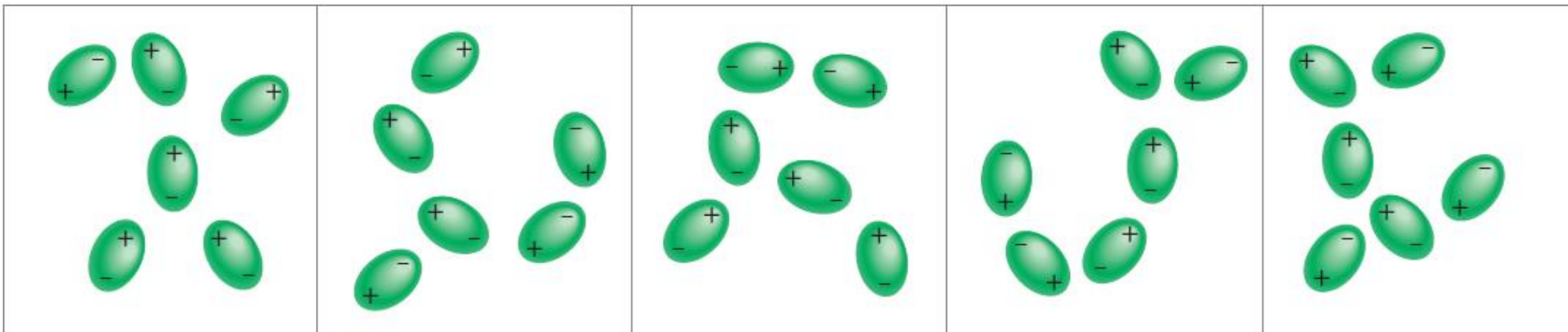
- Nuvola elettronica più diffusa
- Maggior numero di elettroni

Normalmente le forze di dispersione aumentano con la massa molare (perché aumenta Z).

Per cui aumentano scendendo lungo un Gruppo.



Le forze intermolecolari – Forze di dispersione



Azoto liquido

-210 °C e -195 °C



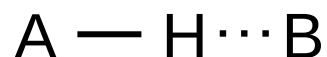
Nelle sostanze polari la direzione dei dipoli non cambia nel tempo e coincide con quella del dipolo permanente delle singole molecole.

Invece in quelle apolari la direzione cambia continuamente e coincide con quella del momento dipolare della molecola inducente presente in quel momento.

A temperature molto basse le forze di dispersione che si generano tra i dipoli temporanei aumentano notevolmente producendo la condensazione del gas apolare

Le forze intermolecolari – Il legame idrogeno

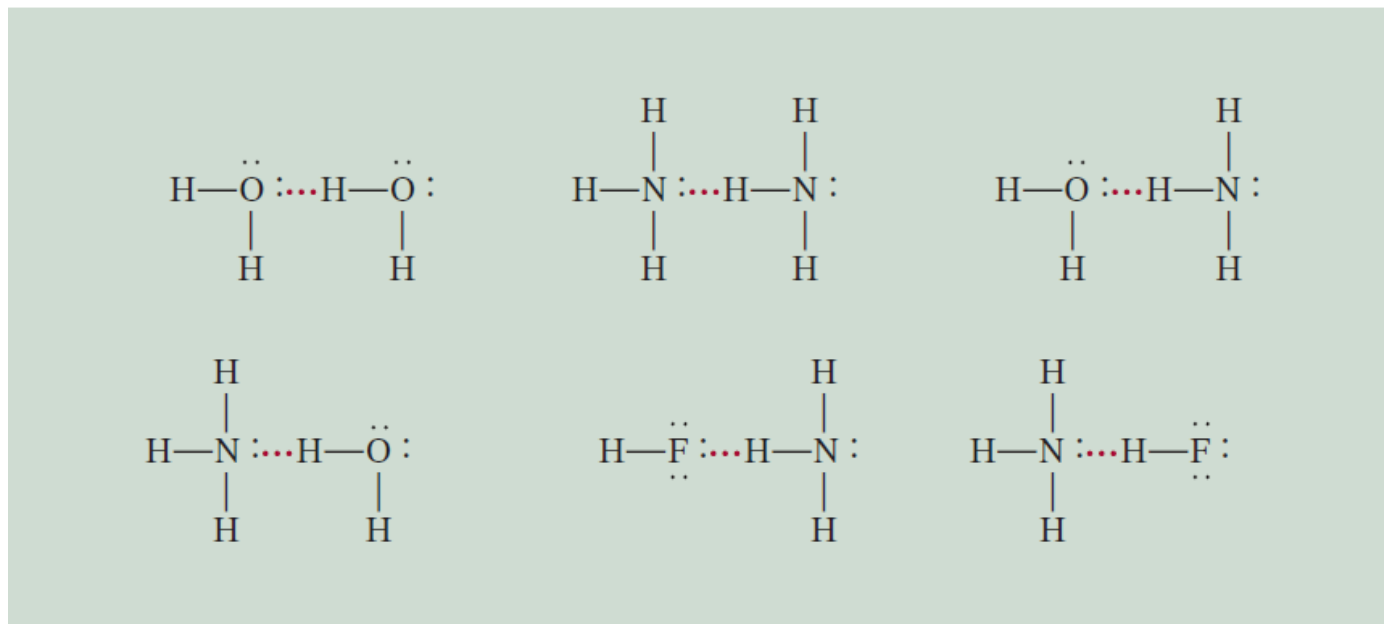
Il **legame idrogeno** è una speciale interazione dipolo-dipolo tra l'atomo di idrogeno coinvolto in un legame polare con un atomo molto elettronegativo come O, N o F: N–H, O–H e F–H.



O



ove A e B sono N, O, o F



Le forze intermolecolari – Il legame idrogeno

L'energia media di un legame idrogeno è abbastanza alta (fino a 40 kJ/mol), ma molto più bassa di un legame covalente.

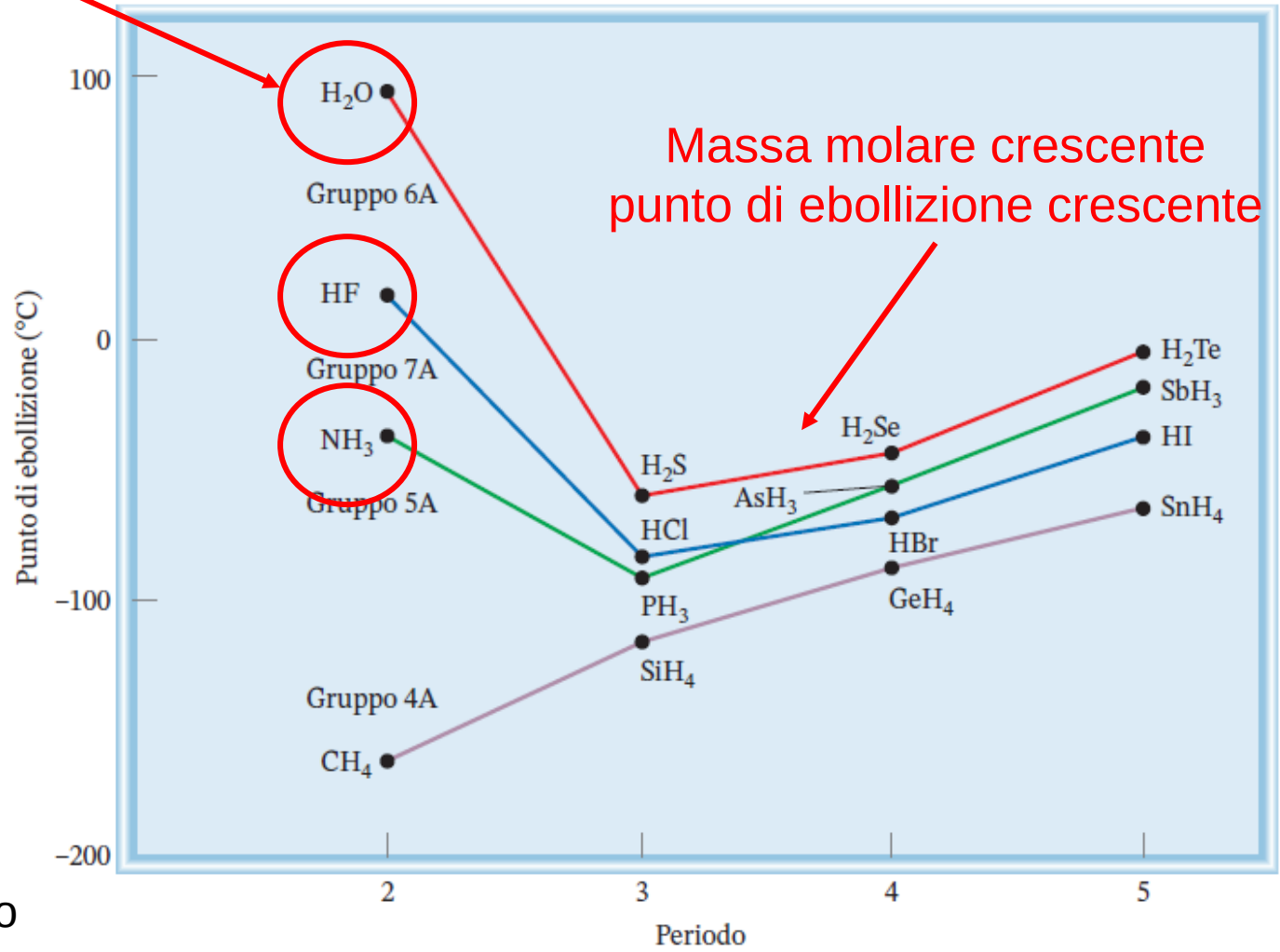
Punto di ebollizione più alto per i composti più leggeri

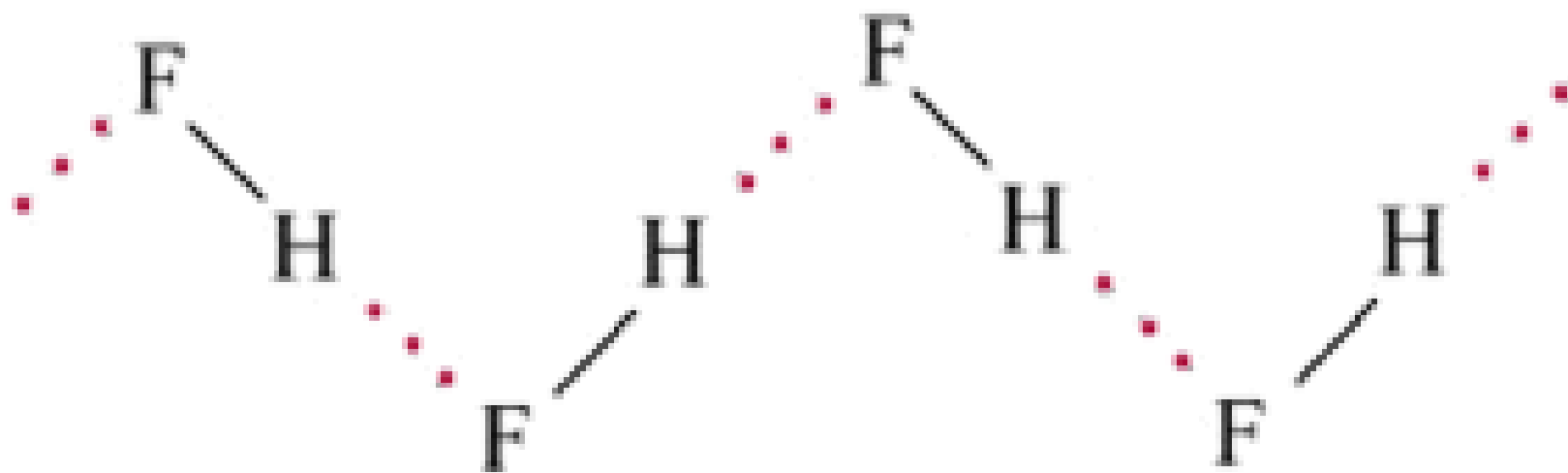
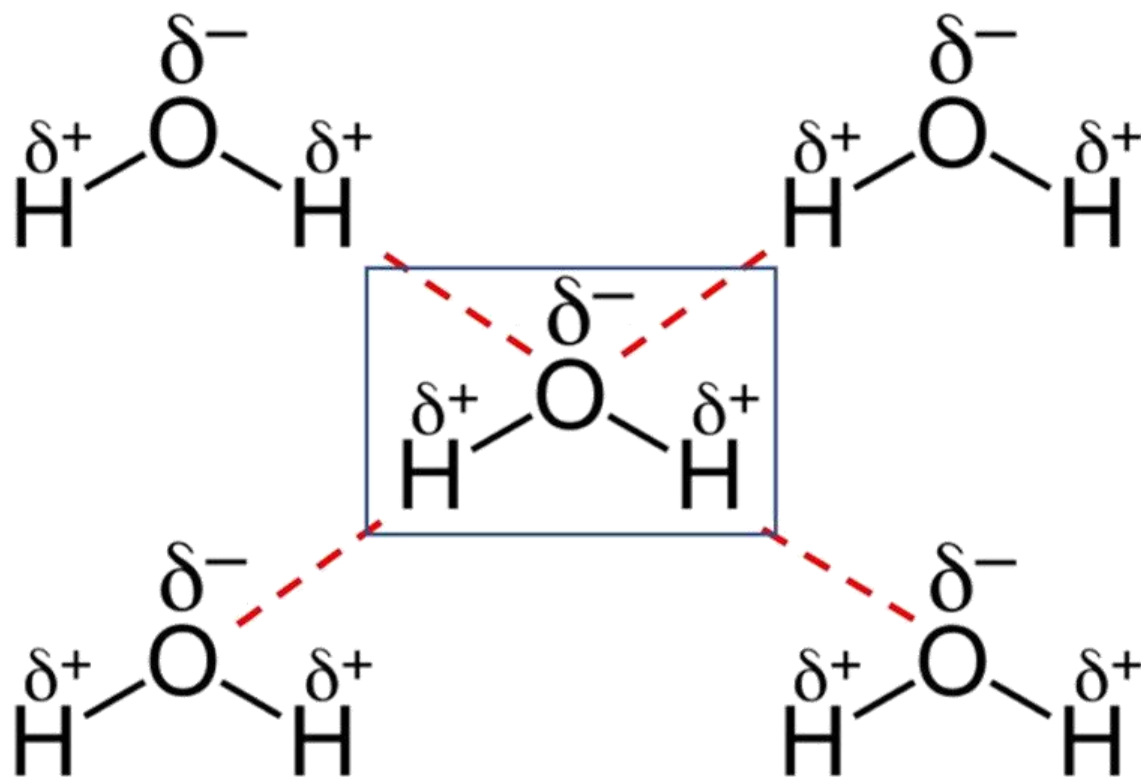
Il pEb dell'H₂O è molto più alto di quello di HF nonostante F sia più elettronegativo dell'O. Perché ogni molecola di H₂O forma 4 legami H.



L'esistenza dei legami idrogeno spiega l'elevata T di Eb dell'H₂O e la densità minore allo stato solido rispetto allo stato liquido

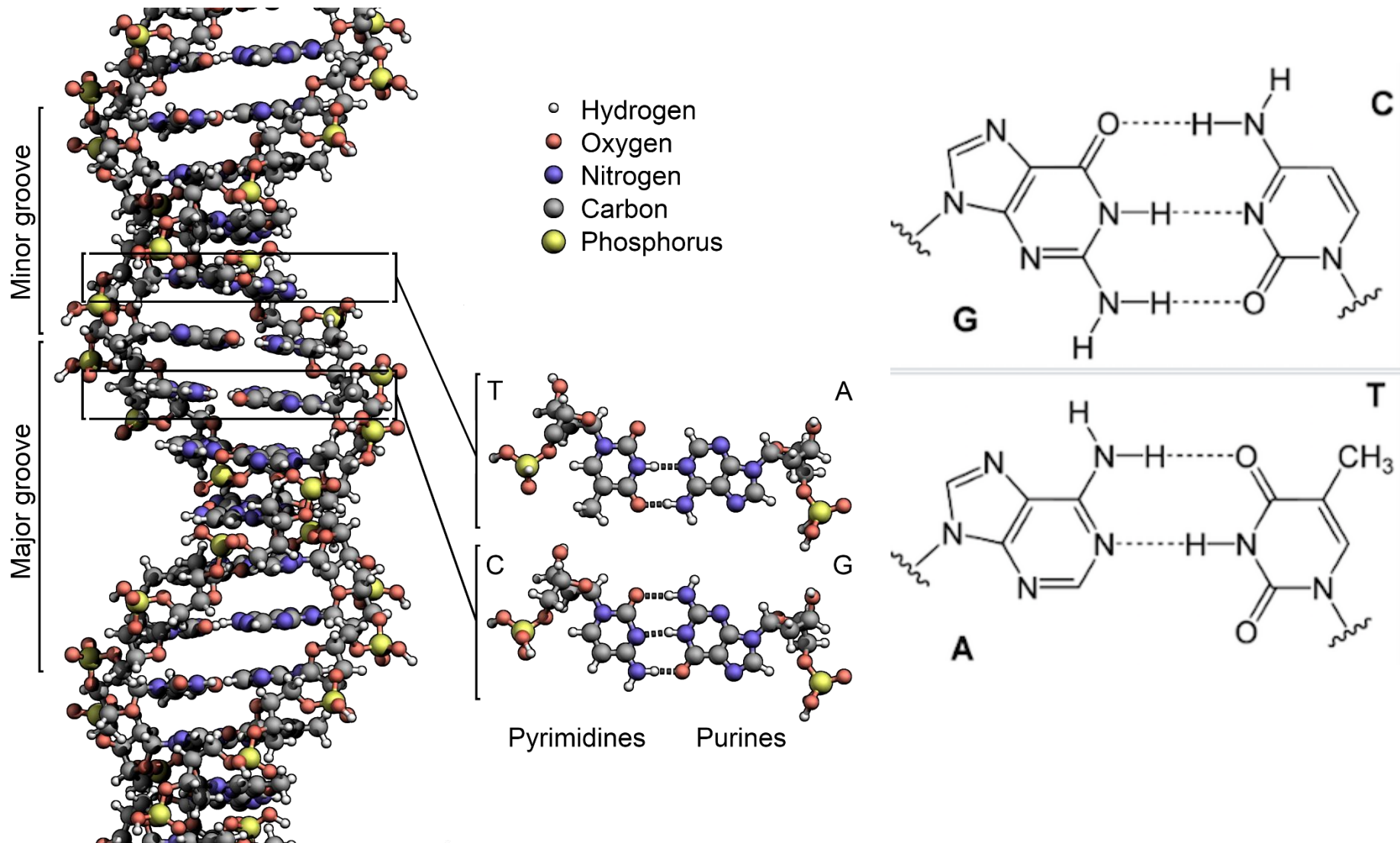
Andamento dei pEb dei composti dell'idrogeno con gli elementi dei gruppi 4A-7A

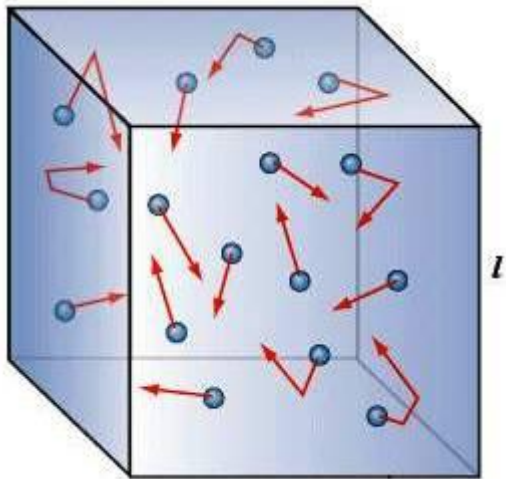




Le forze intermolecolari – Il legame idrogeno

Il legame idrogeno causa la formazione di polimeri che possono essere unidimensionali e tridimensionali





Lo stato gassoso

Gli stati di aggregazione

I GAS

Elementi che esistono come **gas** a 25 °C e 1 atm.

[illegible]

I GAS

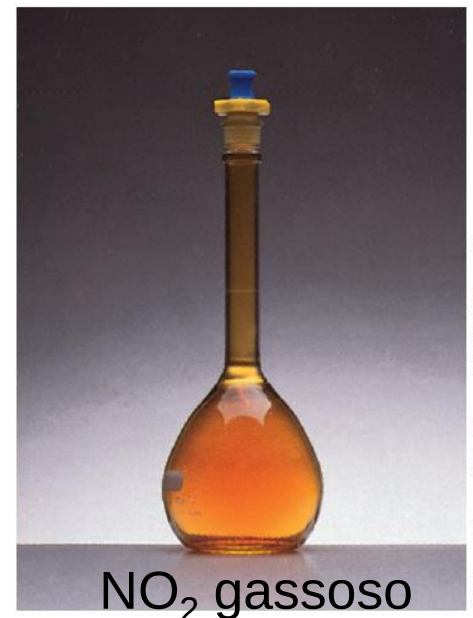
Caratteristiche fisiche dei gas

- Assumono il volume e la forma dei loro contenitori.
- Sono i più comprimibili tra gli stati della materia.
- Si mescolano completamente e in modo omogeneo se costretti in un medesimo contenitore.
- Hanno densità decisamente inferiore rispetto ai liquidi e ai solidi.

P, T, V, m (n)



La relazione tra questi parametri ci dà
l'equazione di stato



Pressione di un gas

Esperimento di Torricelli

$$\text{Pressione} = \frac{\text{Forza}}{\text{Area}}$$

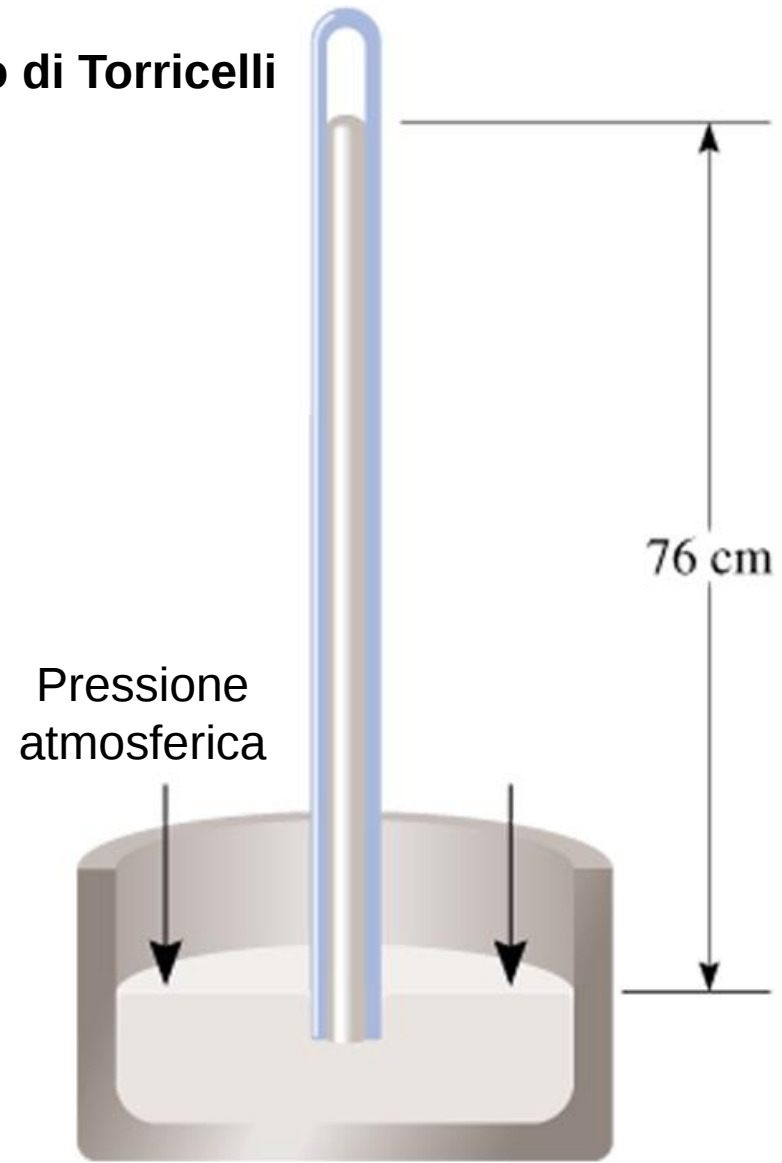
(forza = massa $\times$ accelerazione)

Unità di pressione

1 pascal (Pa) = 1 N/m²

1 atm = 760 mmHg = 760 Torr

1 atm = 101 325 Pa



Barometro

Le leggi dei gas

➤ Relazione tra P e V : la legge di Boyle

T ed n costanti

➤ Relazione tra T e V e tra T e P : leggi di Charles e Gay Lussac

P ed n costanti

V ed n costanti

➤ Relazione tra V e m : la legge di Avogadro

Legge di Boyle

Temperatura = costante

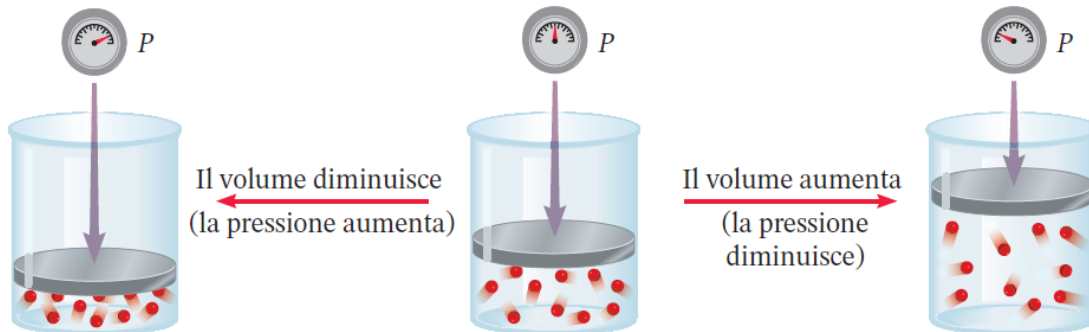
Quantità di gas = costante

$$P \propto 1/V$$

$$P \times V = k_{n,T}$$

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

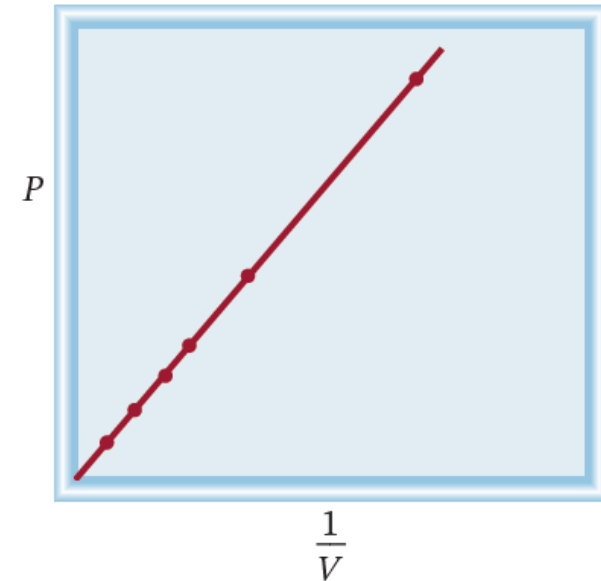
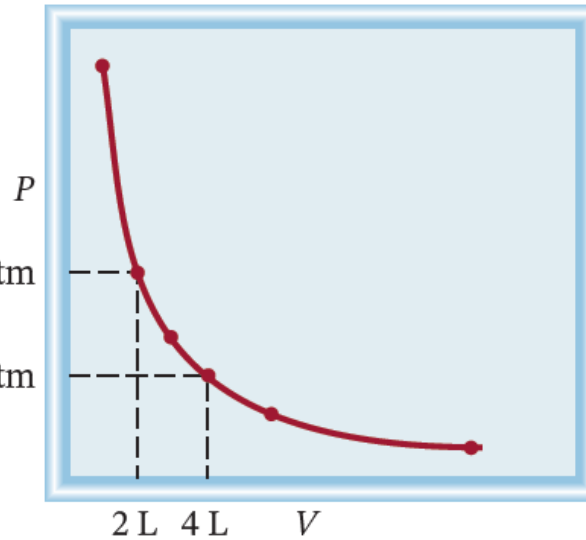
Aumentando o diminuendo il volume del gas
a temperatura costante



Legge di Boyle

$$P = (nRT) \frac{1}{V} \quad nRT \text{ è costante}$$

Trasformazione isoterma



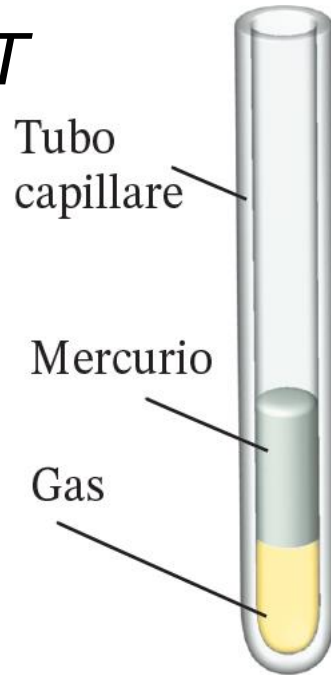
Leggi di Charles e Gay Lussac

Trasformazione isobara

$$P = \text{costante } (p_{\text{atm}})$$



Al diminuire di T
 V diminuisce



Temperatura
bassa



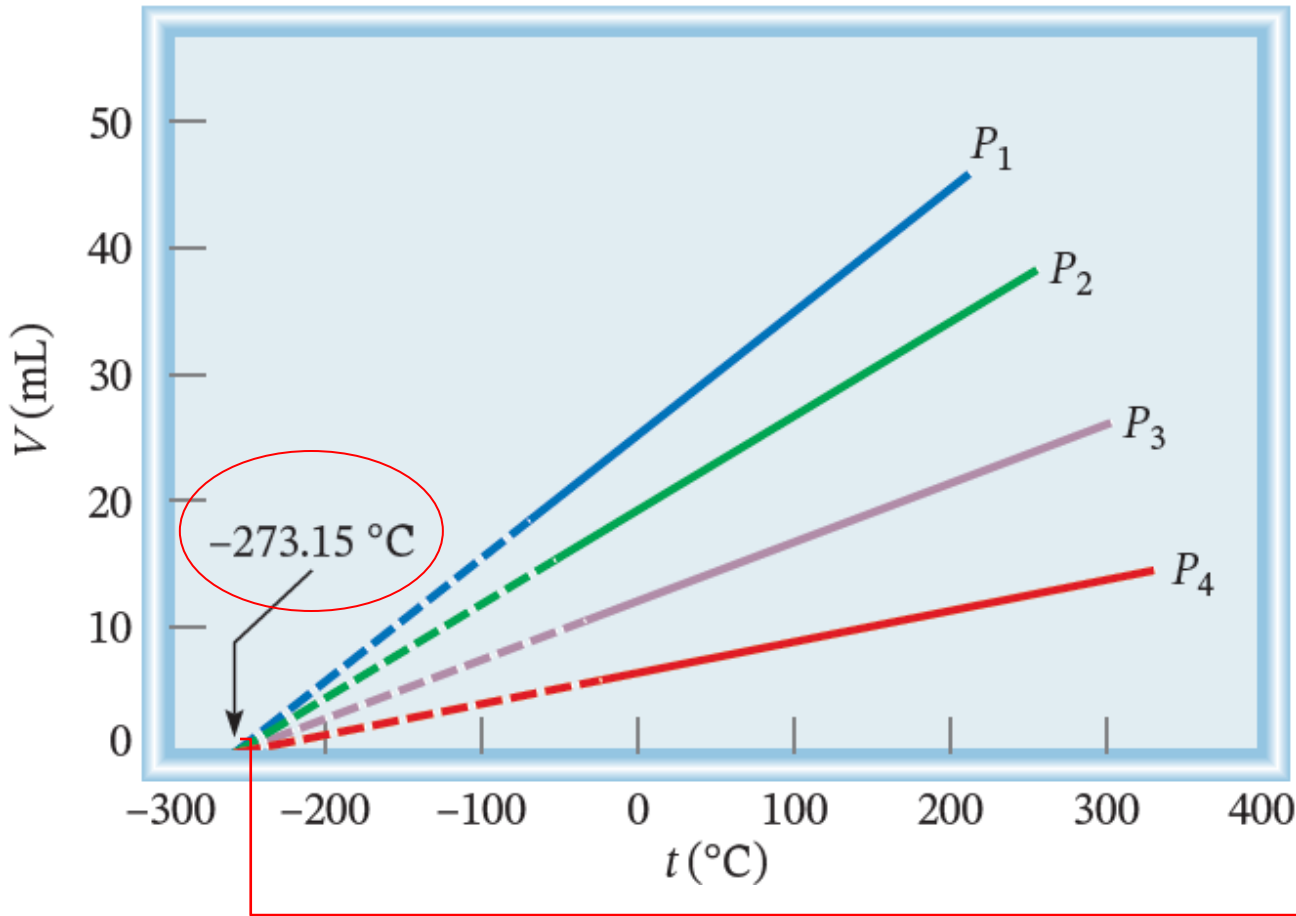
Temperatura
alta

All'aumentare di T
 V aumenta

Espansione e compressione di un gas

Leggi di Charles e Gay Lussac

Variazione del volume del gas con la temperatura a pressione costante



Legge di Charles e Gay-Lussac

Possiamo misurare il volume di un gas in un intervallo di T perché sotto una certa temperatura (zero assoluto) tutti i gas condensano formando liquidi

$$V \propto T$$

$$V = k_{n,P} \times T$$

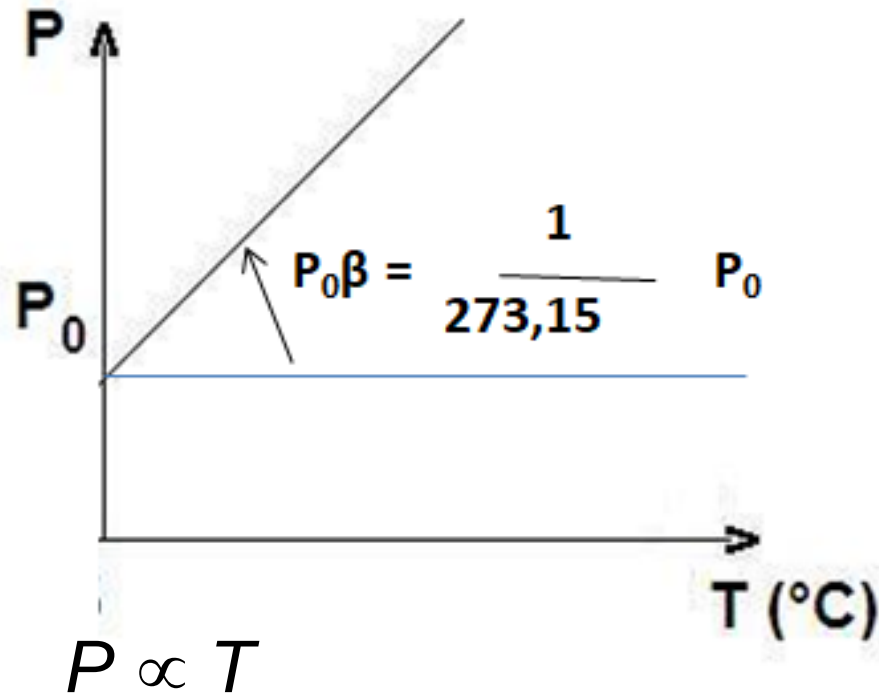
$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad \text{costante}$$

La temperatura **deve** essere in gradi Kelvin

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273.15$$

Leggi di Charles e Gay Lussac

Variazione della pressione del gas con la temperatura **a volume costante**



Trasformazione isocora

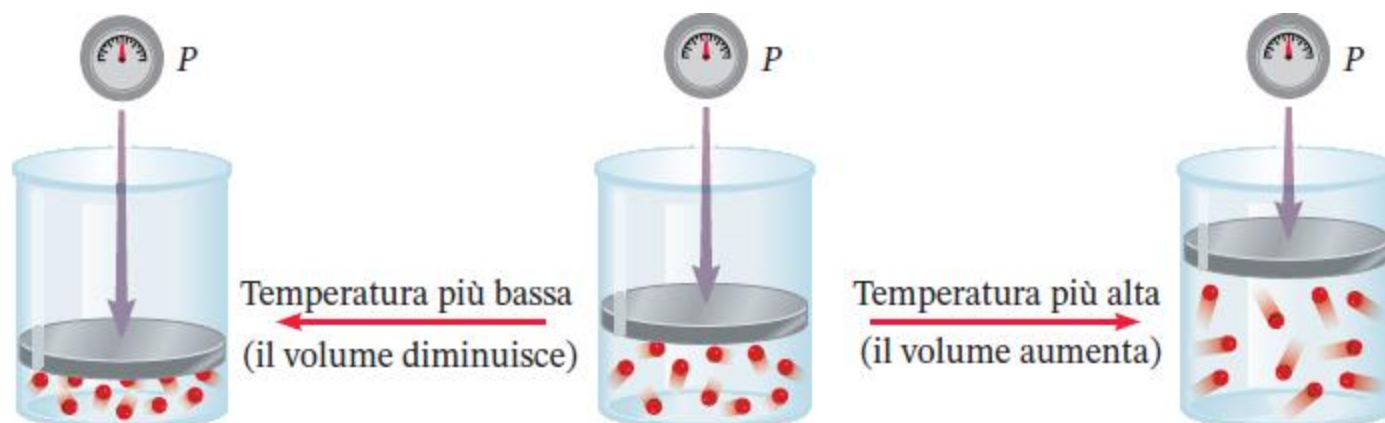
Legge di Gay-Lussac

$$P = k_{n,V} \times T$$

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 \text{ costante}$$

La temperatura **deve** essere in Kelvin

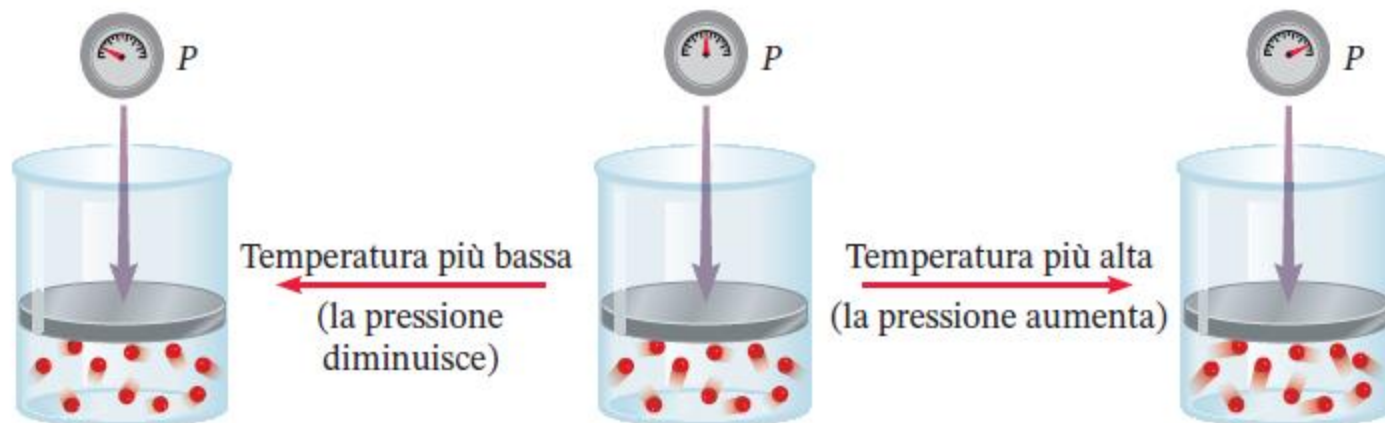
$$T \text{ (K)} = t \text{ (°C)} + 273.15$$



Legge di Charles

$$V = \left(\frac{nR}{P}\right) T \quad \frac{nR}{P} \text{ è costante}$$

Riscaldando o raffreddando il gas a volume costante



Legge di Gay-Lussac

$$P = \left(\frac{nR}{V}\right) T \quad \frac{nR}{V} \text{ è costante}$$

Leggi di Charles
e di Gay-Lussac

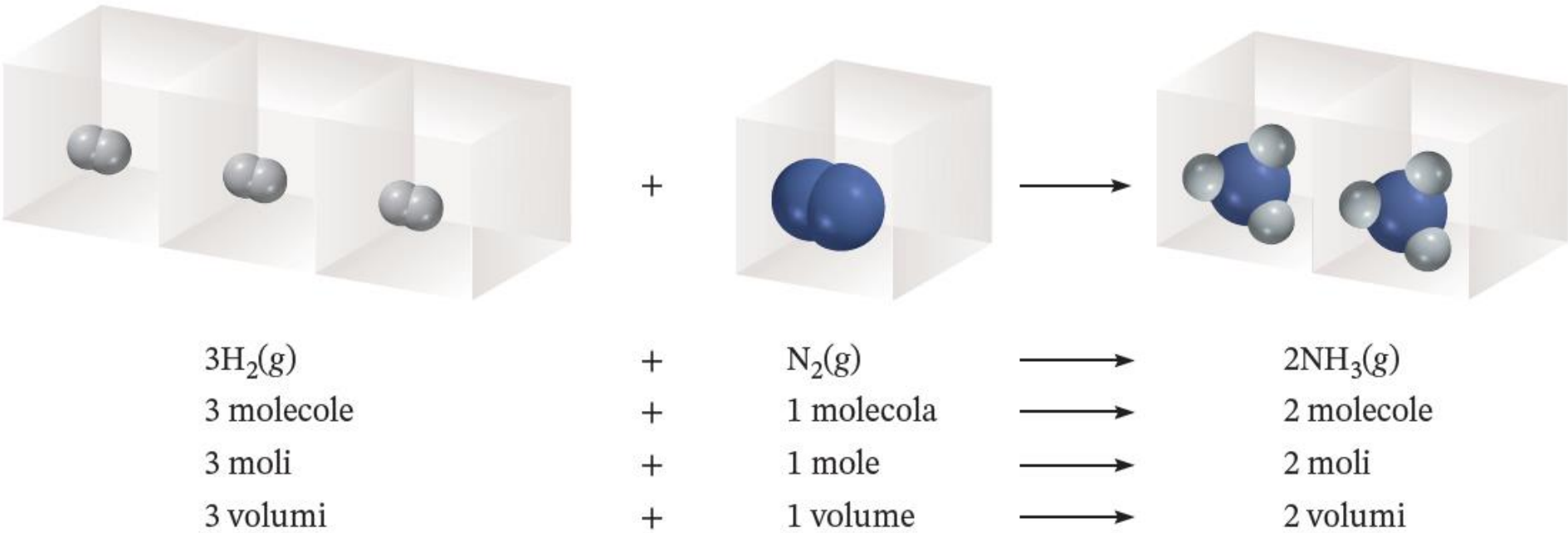
Relazione tra V e n: la legge di Avogadro

Temperatura costante
Pressione costante

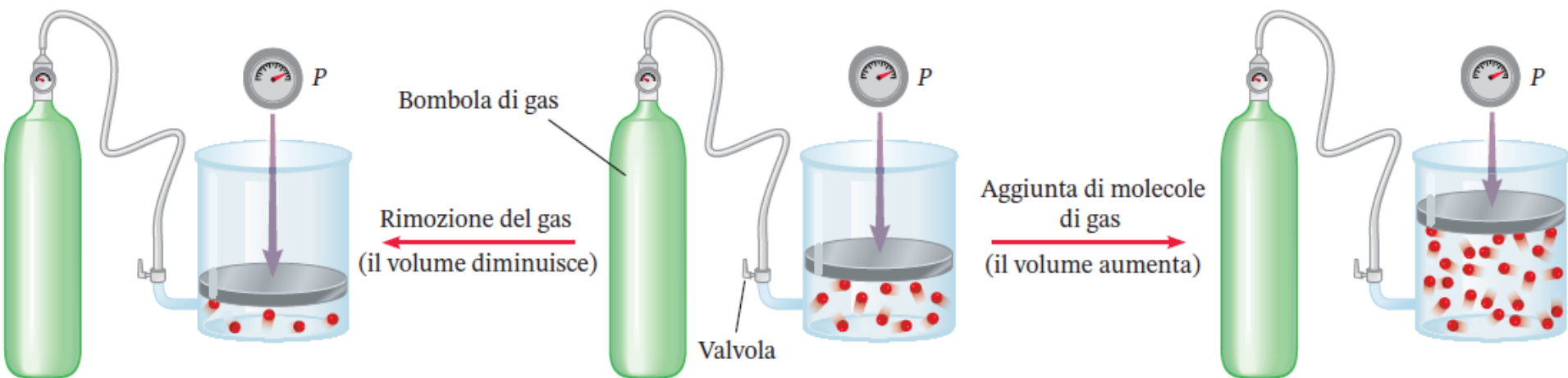
$V \propto \text{numero di moli } (n)$

$V = k_{T,P} \times n$

$V_1 / n_1 = V_2 / n_2 \quad \text{costante}$



Dipendenza del volume dalla quantità di gas
a temperatura e pressione costante



Legge di Avogadro

$$V = \left(\frac{RT}{P}\right) n \quad \frac{RT}{P} \text{ è costante}$$

L'equazione dei gas ideali

Legge di Boyle: $V \propto \frac{1}{P}$ (a n e T costanti)

Legge di Charles: $V \propto T$ (a n e P costanti)

Legge di Avogadro: $V \propto n$ (a P e T costanti)

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$k = R$$

$$V = k \times \frac{nT}{P}$$

R è la **costante dei gas**

Un gas ideale è un ipotetico gas per cui il comportamento della P , del V e della T possono essere spiegati dall'eq. dei gas ideali.

Le molecole di un gas ideale né si respingono né si attraggono ed il loro volume è trascurabile rispetto a quello del loro recipiente.

$$PV = nRT$$

L'equazione dei gas ideali

Per T e P non troppo elevate, le differenze tra gas reali e ideali non sono significative, per cui possiamo applicare la legge dei gas ideali .

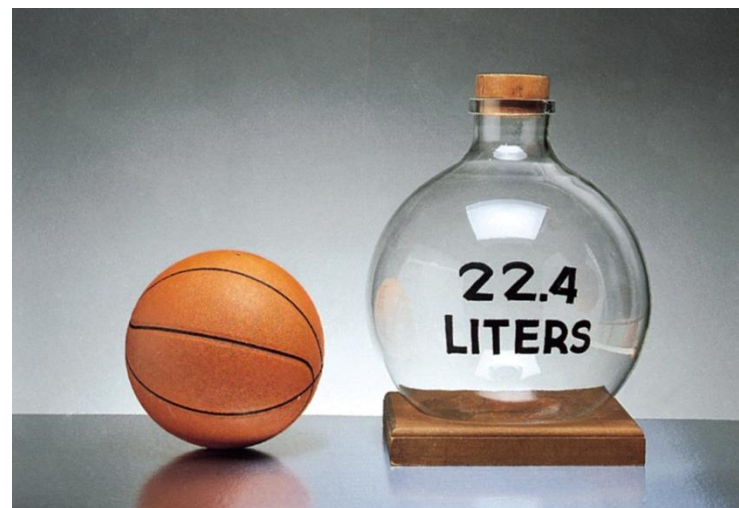
Le condizioni 0 °C e 1 atm sono dette **temperatura e pressione normali (c.n.)**.

Gli esperimenti mostrano che in c.n. 1 mole di un gas ideale occupa 22.414 L.

$$PV = nRT$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})}$$

$$R = 0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{mol} \cdot \text{K})$$



Densità e la massa molare delle sostanze gassose

$$n = m / \mathcal{M}$$

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

Calcoli di densità (d)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{\cancel{n} \mathcal{M}}{\cancel{n}RT/P} = \frac{P \mathcal{M}}{RT}$$

Massa molare ($\mathcal{M}$) di una sostanza gassosa

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$$

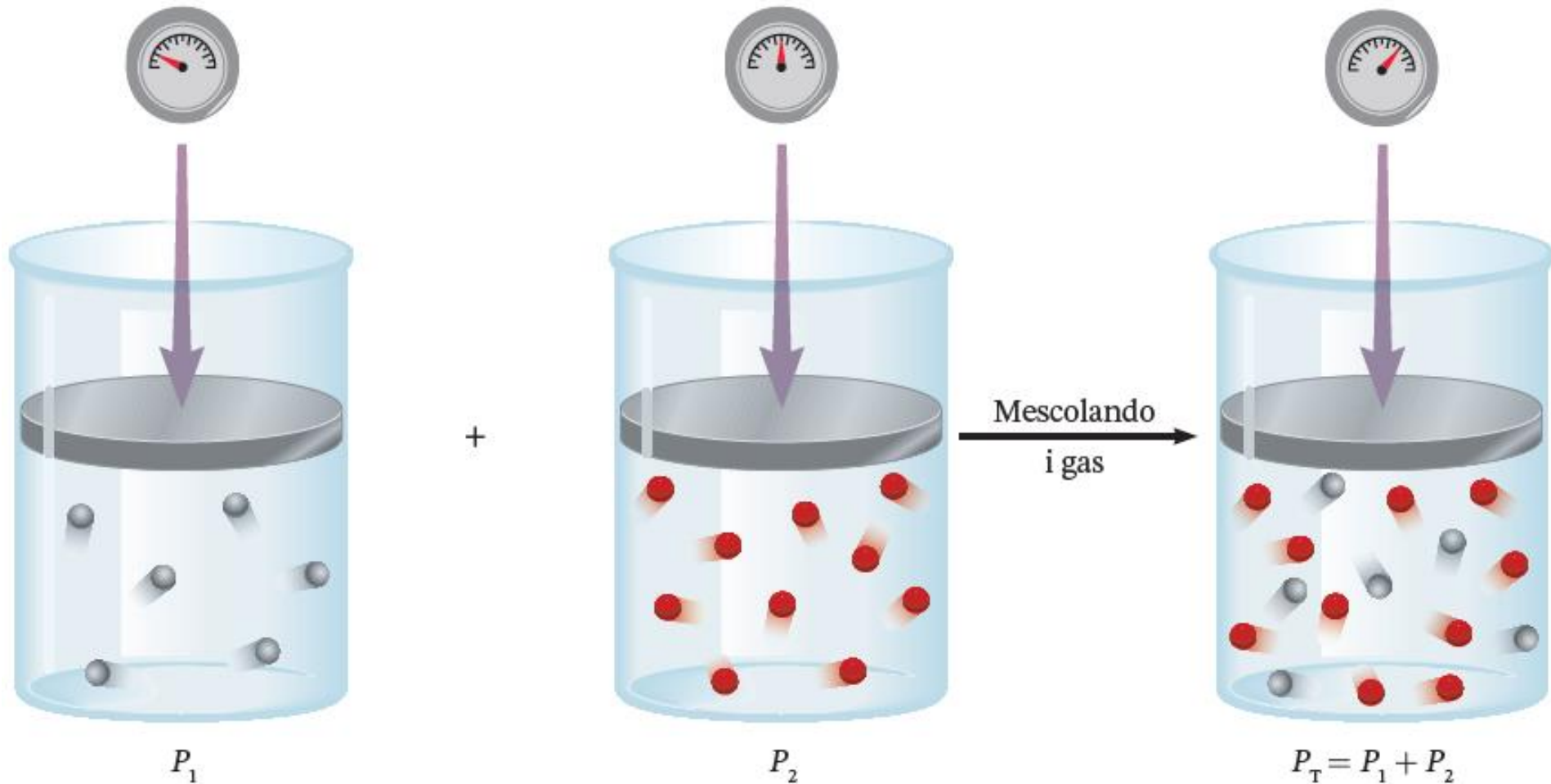
d è la densità del gas in g/L

m è la massa del gas in g

$\mathcal{M}$ è la massa molare del gas

Legge delle pressioni parziali di Dalton

Volume e temperatura costanti



Per **pressione parziale** si intende la pressione che il singolo componente eserciterebbe se si trovasse da solo alla stessa T del sistema e occupasse il V del sistema

Considera il caso in cui due gas, **A** e **B**, siano in un recipiente di volume V .

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

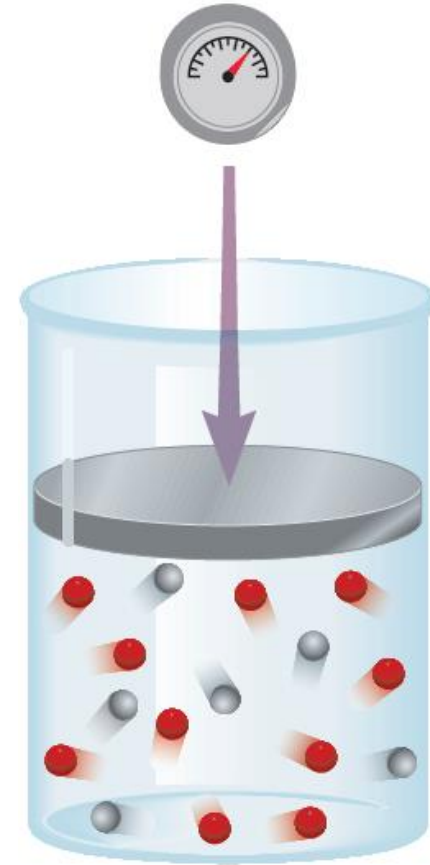
n_A è il numero di moli di **A**

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

n_B è il numero di moli di **B**

$$P_T = P_A + P_B \quad \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V}$$

$$P_T = \frac{RT}{V} (n_A + n_B)$$



Quindi P_T dipende dal numero totale delle moli e non dal tipo di molecola

$$P_T = P_A + P_B \qquad P_T = \frac{RT}{V} (n_A + n_B)$$

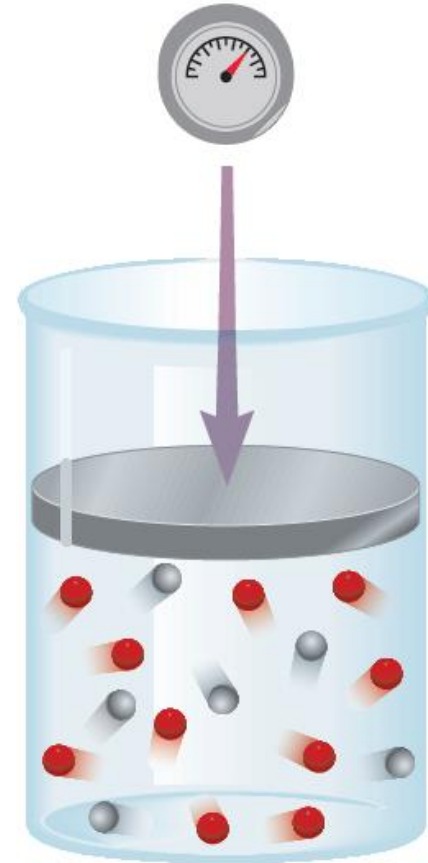
$$P_A / P_T = \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B) RT/V}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$P_A = X_A P_T \qquad P_B = X_B P_T$$

$$P_i = X_i P_T$$

$$\text{frazione molare } (X_i) = \frac{n_i}{n_T}$$



La frazione molare è una quantità adimensionale che esprime il rapporto tra il n di moli di un componente e il n di moli di tutti i componenti presenti.

Legge delle pressioni parziali di Dalton

Per conoscere le pressioni parziali dobbiamo conoscere le frazioni molari che si possono ottenere con analisi chimiche quali quelle condotte con gli spettrometri di massa

Allo stesso modo (Legge di Amagat):

$$V_i = X_i V_T$$

$$\text{frazione molare } (X_i) = \frac{n_i}{n_T}$$

Il **volume parziale** v_i è quindi il volume che le n_i moli del componente i -esimo della miscela occuperebbero se venissero mantenute invariate le condizioni di temperatura T e pressione P

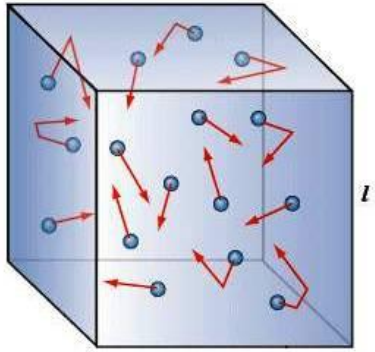
La teoria della cinetica molecolare nei gas

Tutte le proprietà dei gas si possono interpretare attraverso il movimento delle sue particelle, la cinetica.

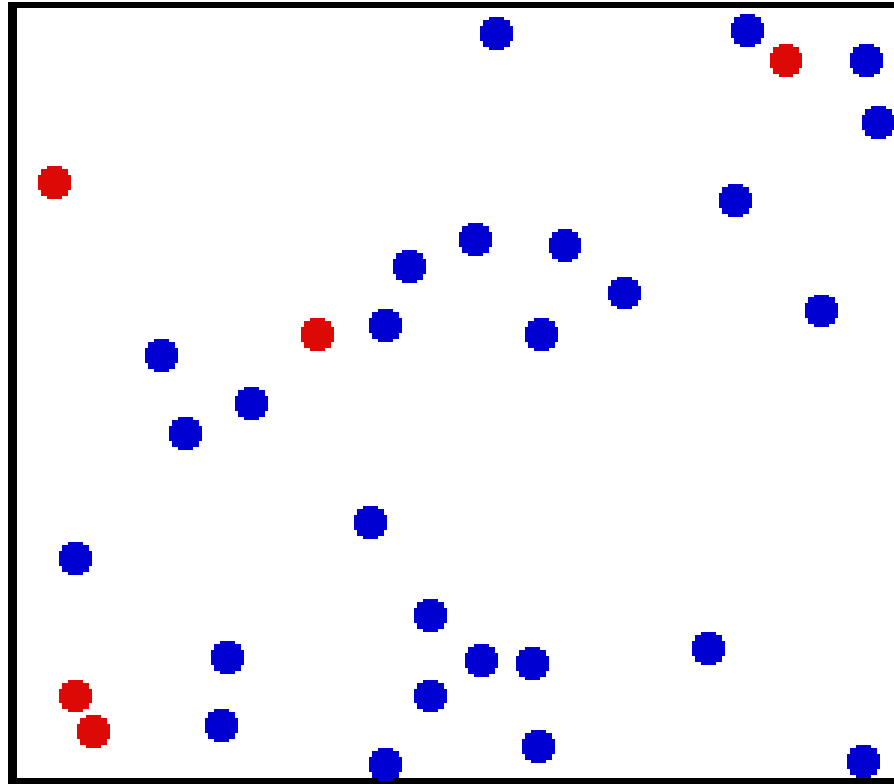
1. Un gas è composto da molecole che sono separate tra loro con distanze molto più grandi delle loro dimensioni. Le molecole possono essere considerate dei “punti”: cioè possiedono una massa ma hanno volume trascurabile.
2. Le molecole di gas sono in costante movimento in direzioni casuali e collidono frequentemente l'una con l'altra. Le collisioni tra le molecole sono perfettamente elastiche.
3. Le molecole di gas non esercitano né forze attrattive né forze repulsive tra loro.
4. L'energia cinetica media delle molecole è proporzionale alla temperatura del gas in kelvin. Qualsiasi coppia di gas alla stessa temperatura avrà la stessa energia cinetica media.

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

La teoria della cinetica molecolare nei gas



$$E_c \propto T$$



La P del gas sarà il risultato degli urti delle molecole contro le pareti del recipiente

Deviazione dal comportamento ideale

Nei gas ideali tra molecole

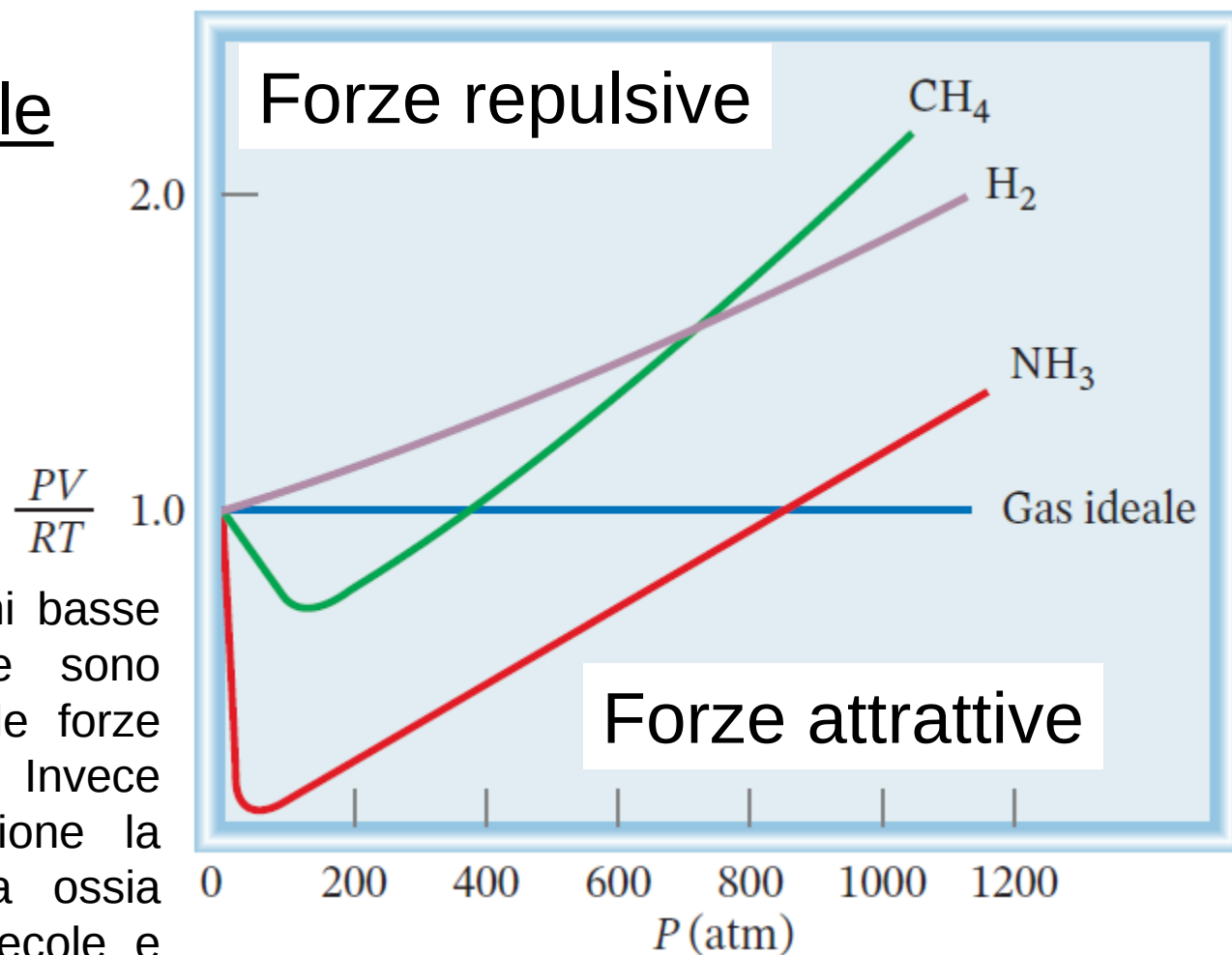
- non vi è alcuna interazione;
- Il volume è trascurabile rispetto a quello del contenitore

1 mole di gas ideale

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = 1.0$$

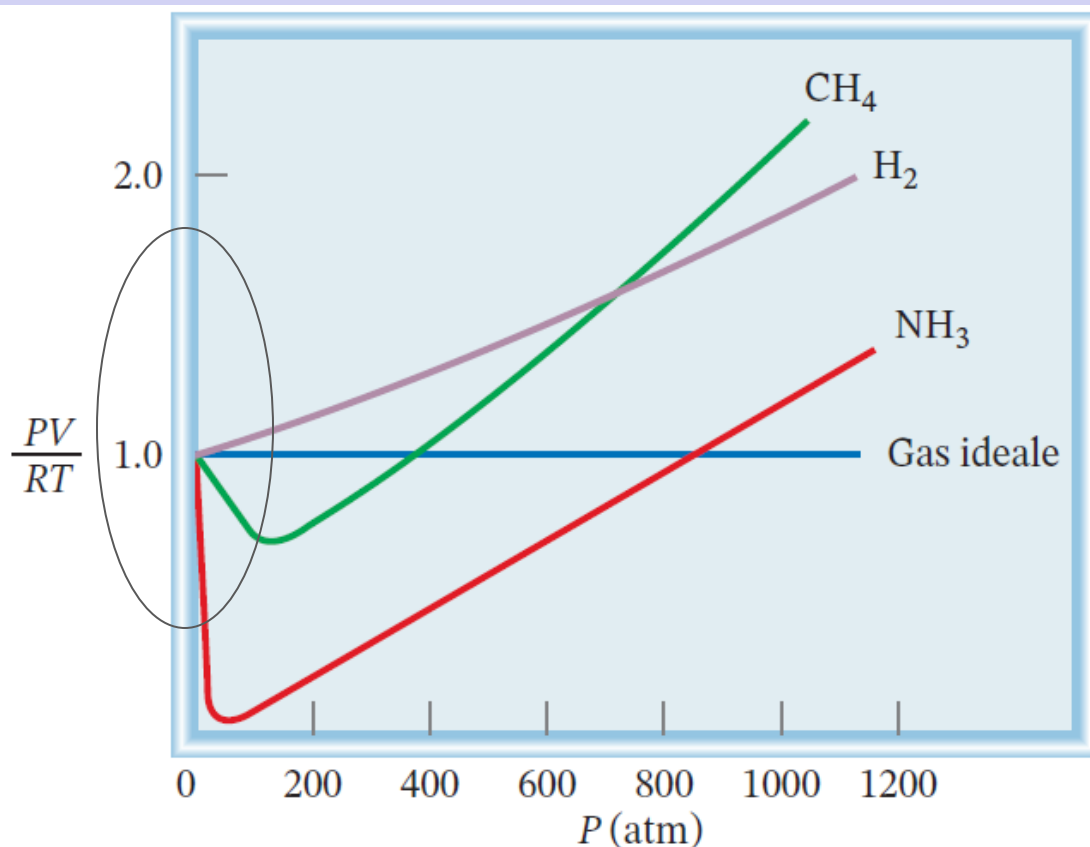
Per i gas reali, a pressioni basse (atmosferica) le molecole sono molte lontane tra loro e le forze attrattive sono trascurabili. Invece se aumentiamo la pressione la densità del gas aumenta ossia saranno più vicine le molecole e risentiranno di forze di repulsione.



Deviazione dal comportamento ideale

Per i gas reali questo è vero solo a basse pressioni (< 5 atm).

Superato questo limite le interazioni intermolecolari possono influenzare il moto delle particelle in quanto esse sono più ravvicinate.



Van der Waals propose delle correzioni da effettuare all'equazione dei gas ideali che potessero tener conto delle forze intermolecolari tra le molecole del gas e del volume da esse occupato.

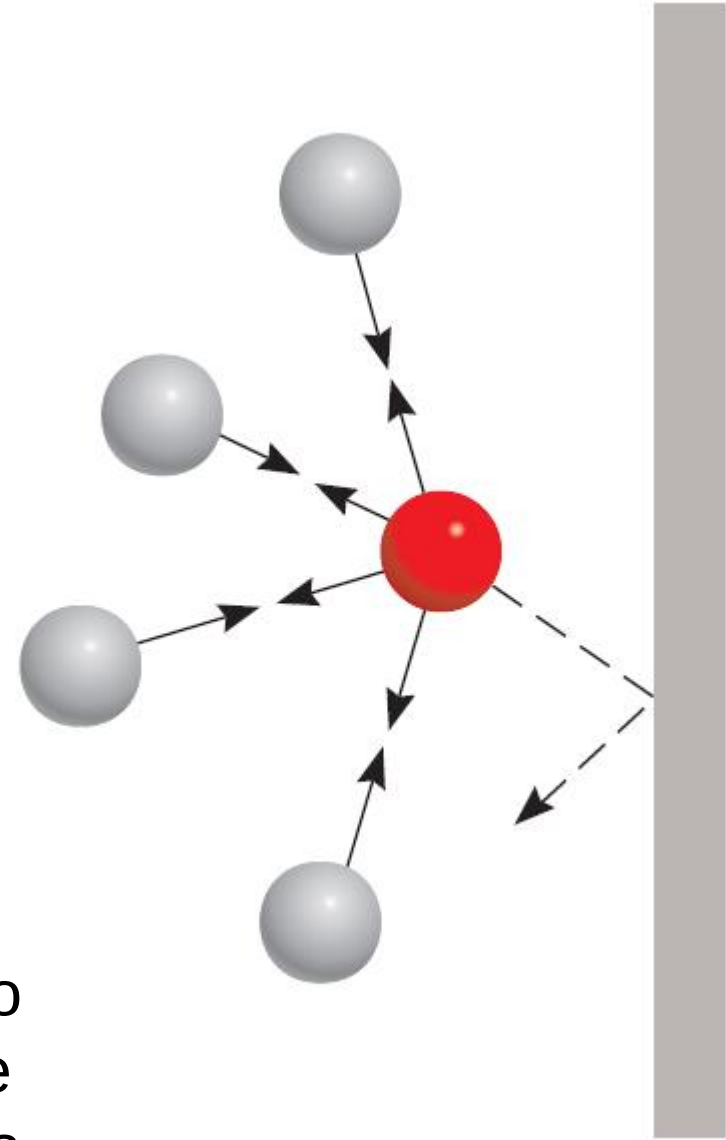
CORREZIONE DELLA PRESSIONE

$$P_{\text{ideale}} = P_{\text{reale}} + \frac{an^2}{V^2}$$

$\uparrow$ $\uparrow$
pressione fattore
osservata di correzione

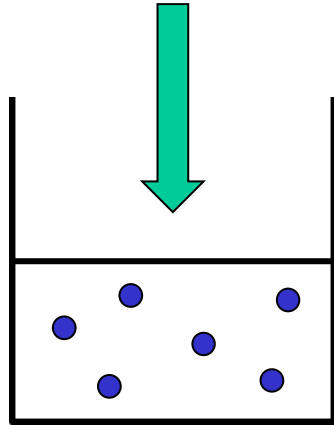
La pressione del gas era inferiore a quella del gas ideale per effetto di interazioni intermolecolari attrattive. Più forti sono le forze intermolecolari che trattengono le particelle e più deboli saranno gli urti.

Tali interazioni aumentano con il numero di molecole (n) per unità di volume (V) e si correlano alla pressione per via di una costante di proporzionalità « a ».

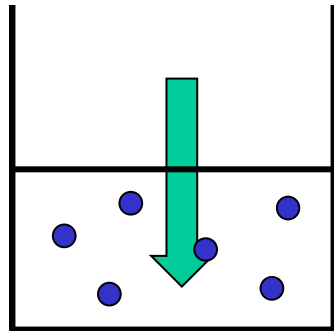


CORREZIONE DEL VOLUME

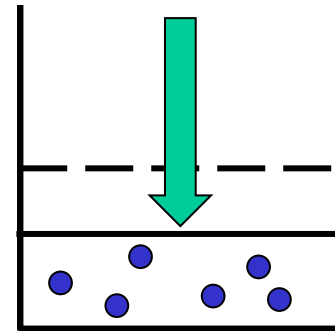
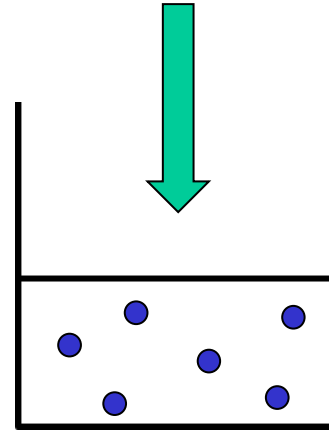
ideale



Il volume è trascurabile rispetto a quello del contenitore



reale



b

Ci sarà sempre un certo volume oltre il quale il pistone non può andare e questo sarà il volume effettivo del gas ossia $V_{\text{recipiente}} - b$

CORREZIONE DEL VOLUME

Il volume effettivamente a disposizione del gas è più piccolo di quello del recipiente che lo contiene, bisogna operare una prima correzione sul volume, sottraendogli (per n moli) quello non disponibile per il movimento delle molecole.

Ove b è caratteristico del gas in esame e rappresenta il volume “escluso” per il movimento di una mole di gas. Il valore da inserire nell’equazione di stato è perciò:

$$V_{\text{effettivo}} = V - nb$$

Con queste correzioni, l'equazione di stato perde il suo carattere universale e diventa:

$$\left(\underbrace{P + \frac{an^2}{V^2}}_{\text{Pressione corretta}} \right) \left(\underbrace{V - nb}_{\text{Volume corretto}} \right) = nRT$$

Equazione di Van der Waals gas non ideale

Le costanti a e b dipendono dalle forze attrattive in gioco e dalle dimensioni degli atomi

Tabella 8.3
Costanti di van der Waals di alcuni gas comuni

Gas	a $\left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2} \right)$	b $\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
CO ₂	3.59	0.0427
CH ₄	2.25	0.0428
CCl ₄	20.4	0.138
NH ₃	4.17	0.0371
H ₂ O	5.46	0.0305