

# Stati della materia: Liquidi

Tre importanti proprietà dei liquidi:

**VISCOSITÀ**

**TENSIONE SUPERFICIALE**

**TENSIONE DI VAPORE**

# Viscosità

La **resistenza** di un liquido al suo flusso è detta **viscosità**

La viscosità può essere misurata cronometrando **quanto tempo impiega** una certa quantità di liquido per fluire attraverso un tubo sottile sotto l'influenza della forza gravitazionale

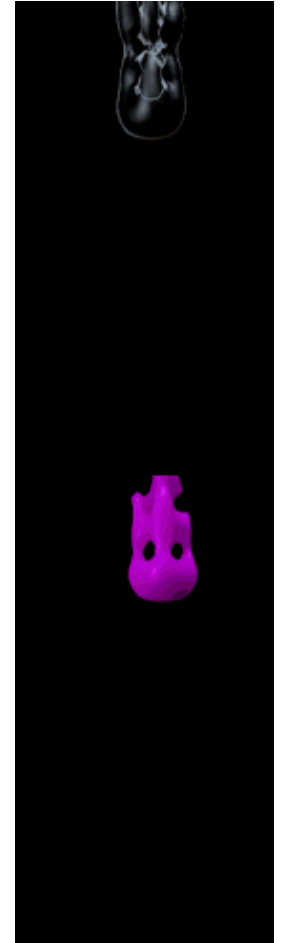


**Maggiore è la viscosità di un liquido, più lentamente esso fluisce**

La viscosità è legata alla facilità con cui le singole molecole del liquido possono muoversi l'una rispetto all'altra



Dipende dalle **forze attrattive tra le molecole** e dal fatto che esistono caratteristiche strutturali che inducono le molecole ad impaccarsi



Confronto tra il comportamento di due sostanze aventi differente viscosità (in alto: sostanza a viscosità minore; in basso: sostanza a viscosità maggiore)

# Viscosità

Per una serie di composti simili la viscosità aumenta all'aumentare del peso molecolare

Per ogni data sostanza la viscosità decresce all'aumentare della temperatura



A temperature più elevate la maggiore energia cinetica media delle molecole vince più facilmente le forze attrattive esistenti tra le molecole stesse

# Tensione superficiale

La tensione superficiale è l'energia richiesta per aumentare la superficie di un liquido di una unità

Per esempio, la tensione superficiale dell'acqua a 20 °C è  $7,29 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  cioè per poter aumentare la superficie di una data quantità d'acqua di 1 m<sup>2</sup> bisogna fornire questa energia

L'acqua ha una tensione superficiale elevata a causa dei suoi forti legami idrogeno

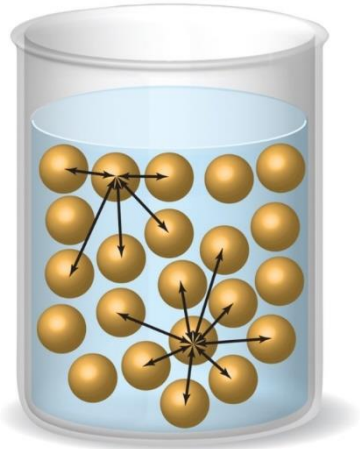


# Tensione superficiale

La superficie dell'acqua si comporta come se avesse una sorta di pelle elastica (gli insetti camminano sull'acqua)



Questo comportamento è dovuto ad uno squilibrio delle forze intermolecolari sulla superficie del liquido



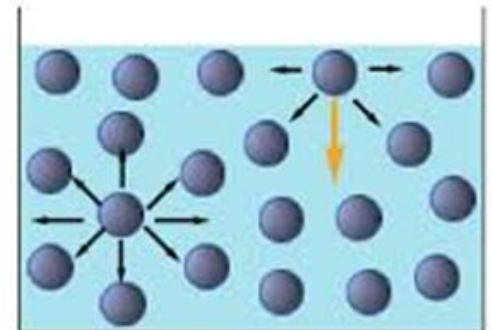
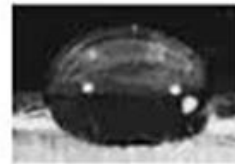
Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Le **molecole interne** sono attratte ugualmente in tutte le direzioni  
Le **molecole sulla superficie** sono soggette ad una rete di forze interne

La **forza risultante** attrae le molecole dalla superficie verso l'interno riducendo l'area superficiale e spingendo le molecole superficiali ad impaccarsi il più possibile

Poiché le sfere, a parità di volume, presentano la minor area superficiale, le gocce di acqua assumono una forma quasi sferica

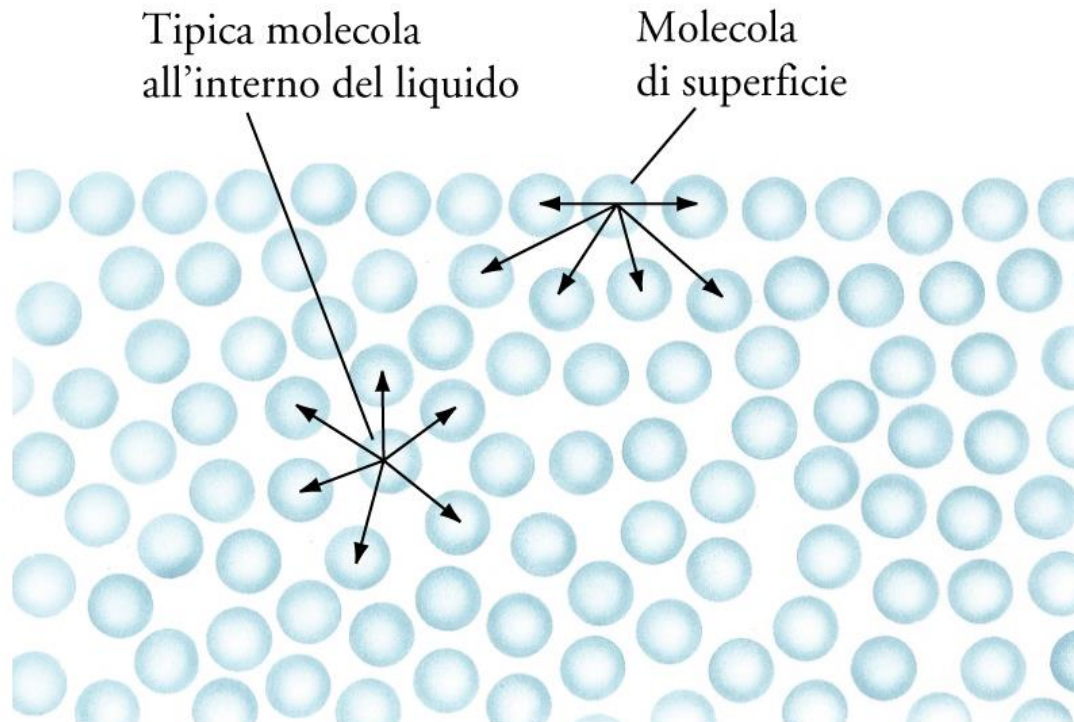
Una misura delle forze interne che devono essere vinte per espandere la superficie di un liquido è data dalla **tensione superficiale**



# Tensione di vapore

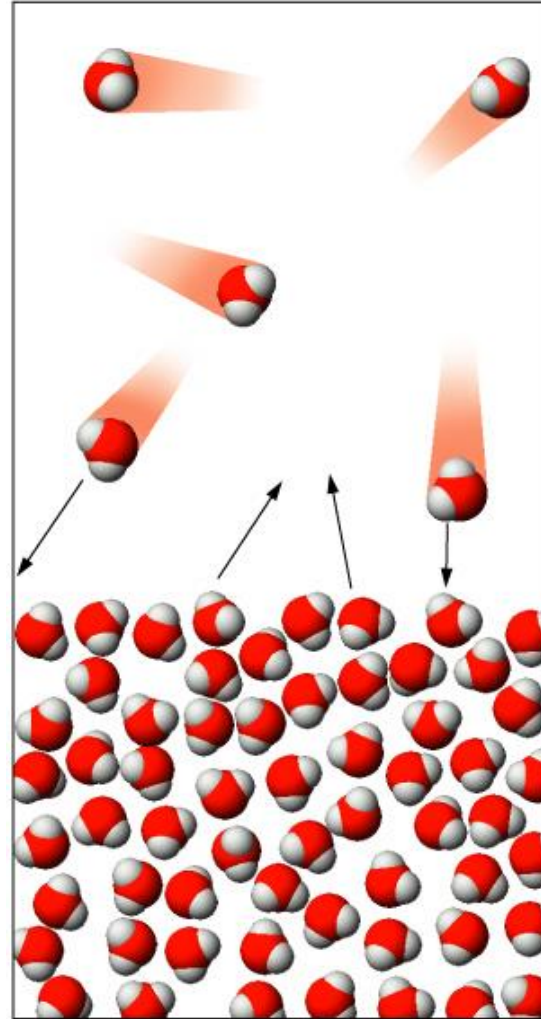
I liquidi ed alcuni solidi (quelli molecolari) subiscono un processo continuo di **evaporazione**

Le molecole sono trattenute nel corpo del liquido da una forza netta di attrazione verso l'interno. Le molecole con maggiore energia cinetica possono però sfuggire dalla superficie



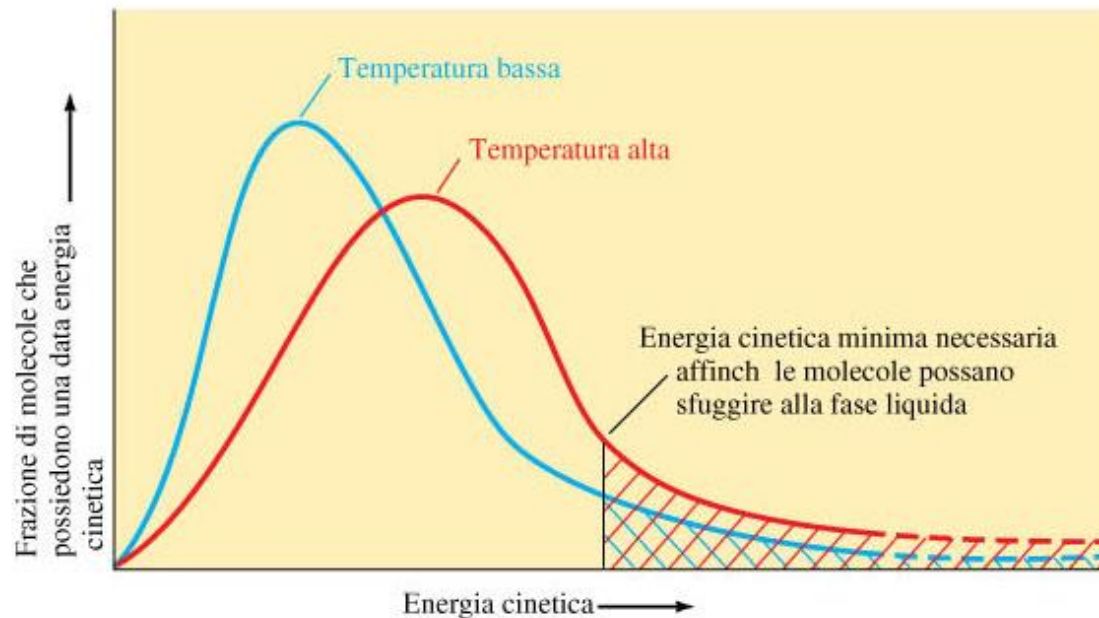
# Tensione di vapore

Le molecole possono sia sfuggire dalla superficie del liquido verso il vapore che ricondensare dal vapore verso la superficie del liquido.



# Tensione di vapore

Parte delle molecole del liquido – quelle con energia cinetica maggiore – tenderanno a sfuggire dalla superficie del liquido per cui nello spazio sovrastante il liquido si forma del vapore

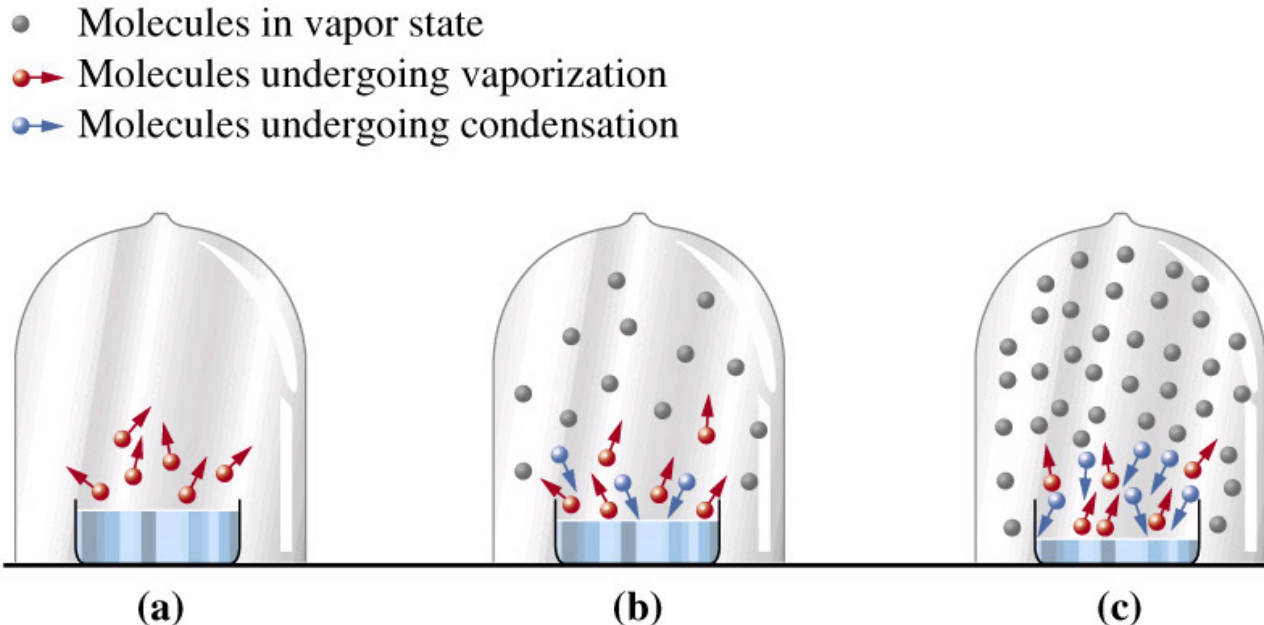


Se il liquido è lasciato in un recipiente aperto col tempo evaporerà completamente. Diverso è il comportamento in un recipiente chiuso

# Tensione di vapore

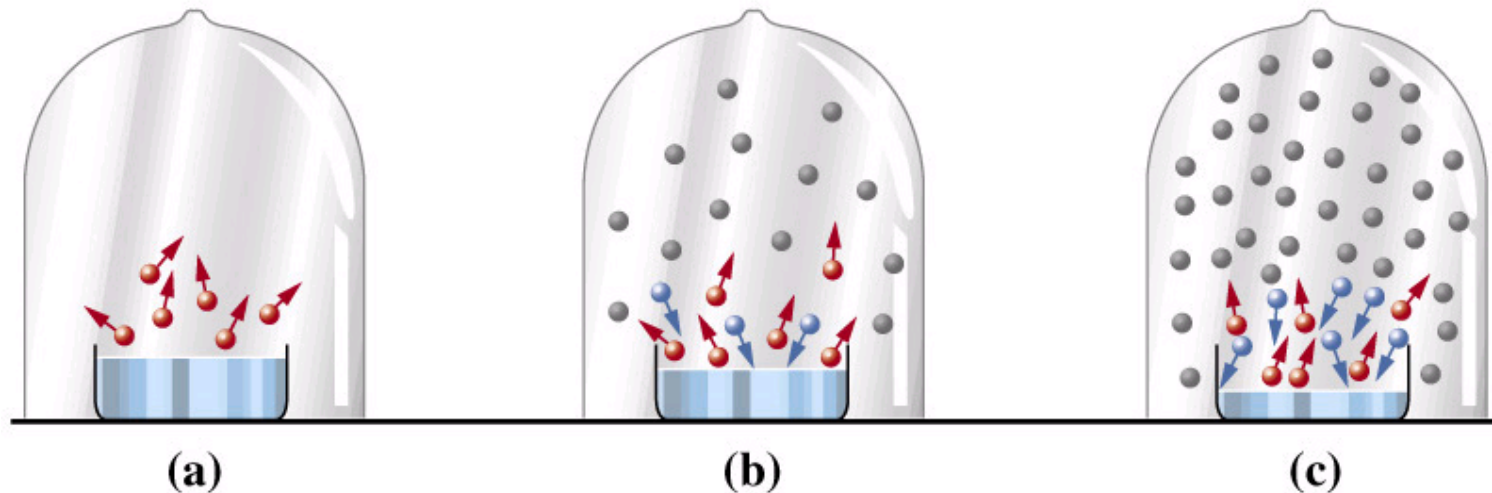
Consideriamo un liquido in un **recipiente chiuso** in cui sia stato fatto il vuoto (per evitare interferenze con altre molecole di gas)

La pressione parziale del vapore sovrastante il liquido aumenta progressivamente e con essa aumenta il numero di molecole presenti in fase vapore e, allo stesso tempo, la probabilità che molecole del vapore collidano con la superficie del liquido e riconsensino in fase liquida



# Tensione di vapore

- Molecules in vapor state
- Molecules undergoing vaporization
- ← Molecules undergoing condensation



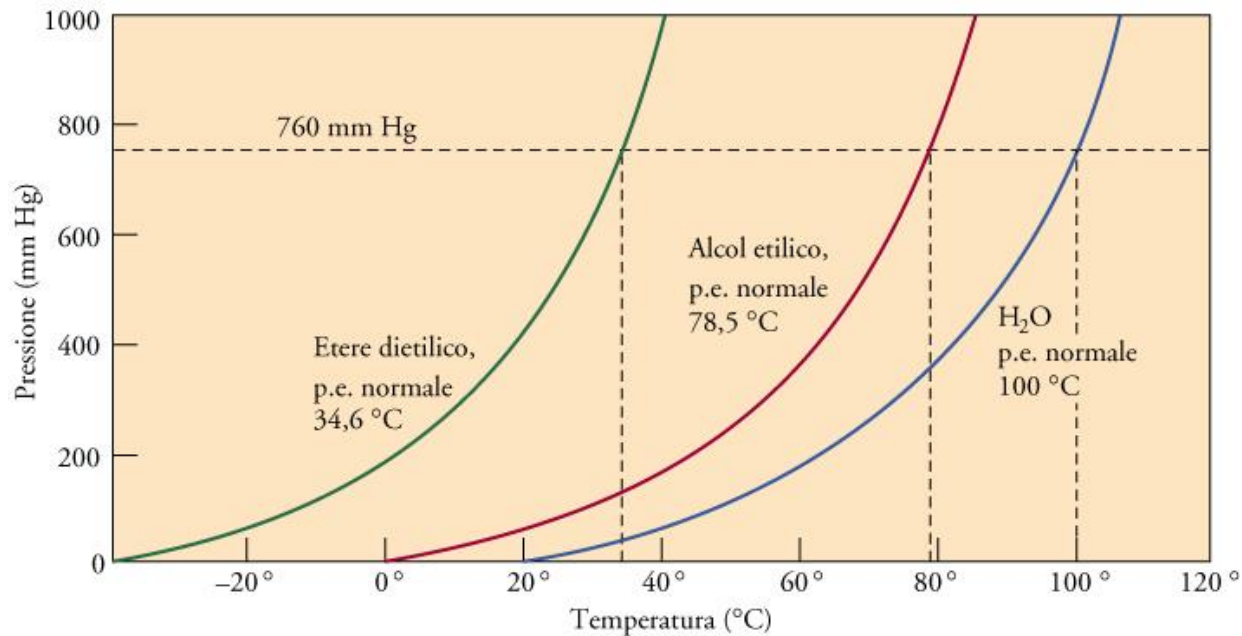
In un **recipiente chiuso**, le particelle di vapore si concentrano sempre più nello spazio sovrastante il liquido, opponendosi all'evaporazione e favorendo la condensazione: la velocità di evaporazione gradualmente diminuisce, quella di condensazione aumenta, finché diventano uguali; si è raggiunto uno stato di **equilibrio dinamico**, cioè il **numero di particelle che evaporano è uguale al numero di particelle che condensano** in un dato intervallo di tempo, e il **vapore** viene definito **saturo**

# Tensione di vapore

Si chiama **tensione di vapore** la pressione esercitata dal vapore saturo sul proprio liquido.

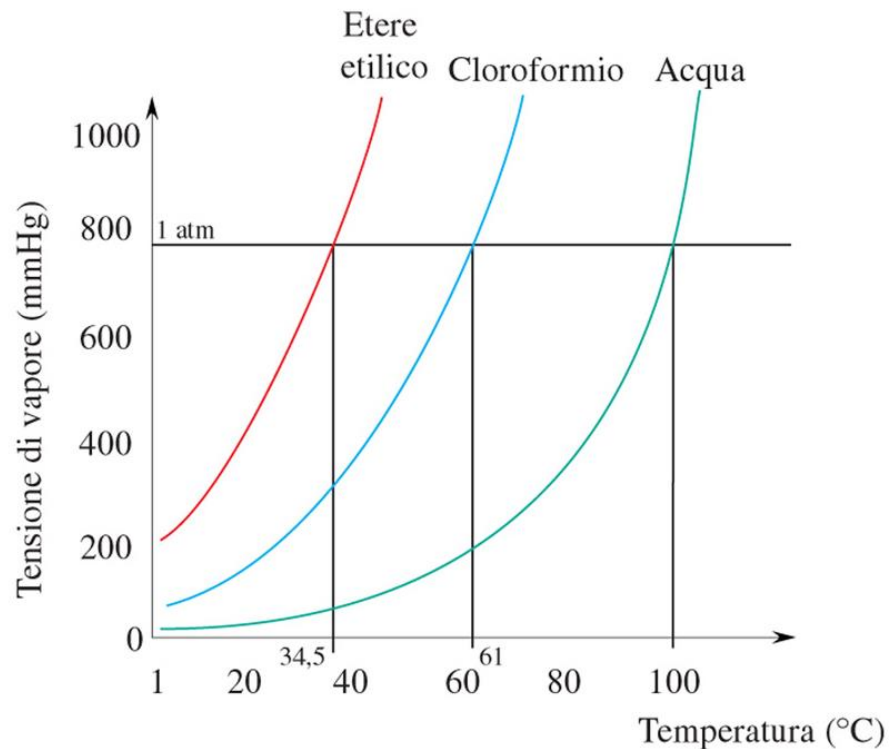
**La tensione di vapore di una sostanza dipende dalla temperatura**

Al crescere della temperatura aumenta l'energia cinetica molecolare e quindi la tendenza delle molecole a sfuggire dal liquido. Di conseguenza la tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura



# Tensione di vapore

La tensione di vapore indica la tendenza di un liquido a passare allo stato di vapore (volatilità). Un liquido (o un solido) è detto **volatile** se ha una elevata tensione di vapore a temperatura ambiente



la tensione di vapore è quindi una funzione della temperatura

$$P_{\text{vap}} = f(T)$$

e dipende esclusivamente dalla natura del liquido (forze di interazione)

variazione della tensione di vapore di alcuni liquidi in funzione della temperatura

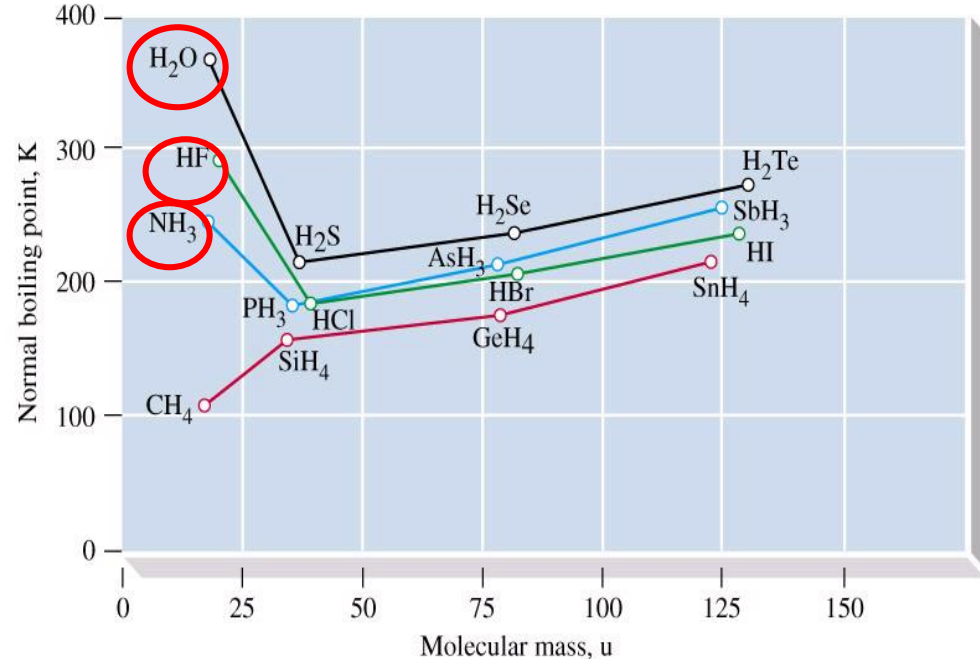
# Tensione di vapore

La tensione di vapore di un liquido dipende dalle forze intermolecolari: la facilità con cui una molecola abbandona il liquido è determinata dalla forza con cui è attratta dalle altre molecole

In generale un liquido in cui le forze intermolecolari sono elevate ha una bassa tensione di vapore e, di conseguenza, un'elevata temperatura di ebollizione

Poiché le forze di van der Waals (in particolare quelle di London) aumentano con il peso molecolare, la temperatura di ebollizione di un liquido, in cui agiscono solo queste forze, aumenta anch'essa con il peso molecolare, visto che diminuisce la tensione di vapore

Un'importante eccezione a questo andamento è rappresentata dalle molecole che formano legami a idrogeno (HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>)



# Punto di ebollizione

Si chiama **punto di ebollizione** la temperatura alla quale la **tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna** (pressione atmosferica)

Il punto di ebollizione dipende dalla pressione esterna.

Ad esempio l'acqua bolle a  $100^{\circ}\text{C}$  ad 1 atm ma a  $95^{\circ}\text{C}$  a 0,83 atm

Il **punto di ebollizione normale** di un liquido è il punto di ebollizione alla pressione esterna di 1 atmosfera

# Punto di solidificazione e di fusione

Si chiama **punto di solidificazione o di congelamento** la temperatura alla quale un liquido si trasforma in un solido cristallino

Si chiama **punto di fusione** la temperatura alla quale un solido cristallino si trasforma in un liquido

Punto di congelamento e punto di fusione coincidono e corrispondono alle temperatura alla quale solido e liquido sono in equilibrio dinamico fra di loro:

Solido ↔ Liquido

Contrariamente al punto di ebollizione il punto di fusione varia molto poco con la pressione

Sia il punto di fusione che quello di ebollizione sono caratteristici di una data sostanza

# I passaggi di stato

L'ENERGIA E L'ENTROPIA CRESCONO IN QUESTA DIREZIONE



## Calore nelle transizioni di fase

Una qualsiasi transizione di fase implica liberazione o assorbimento di energia sotto forma di calore

In particolare è richiesto calore per:

- far fondere un solido (fusione)
- far evaporare un liquido (evaporazione)
- far evaporare un solido (sublimazione)

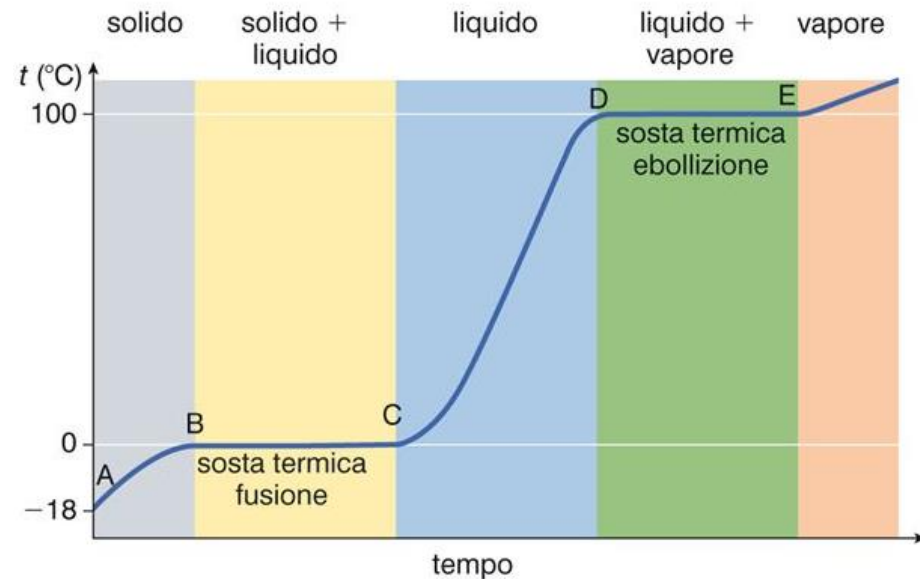
Ovvero questi processi fisici sono endotermici ( $\Delta H > 0$ )

Al contrario i processi inversi sono esotermici ( $\Delta H < 0$ ) e producono la stessa quantità di calore.



# Curva di riscaldamento di una sostanza pura

La sosta termica dura fino a quando tutto il solido non è diventato liquido, quindi la durata, a riscaldamento costante, dipende esclusivamente dalla quantità della sostanza, cioè dalla massa → una massa doppia impiegherà il doppio del tempo ad eseguire completamente il passaggio di stato



Curva di riscaldamento dell'acqua

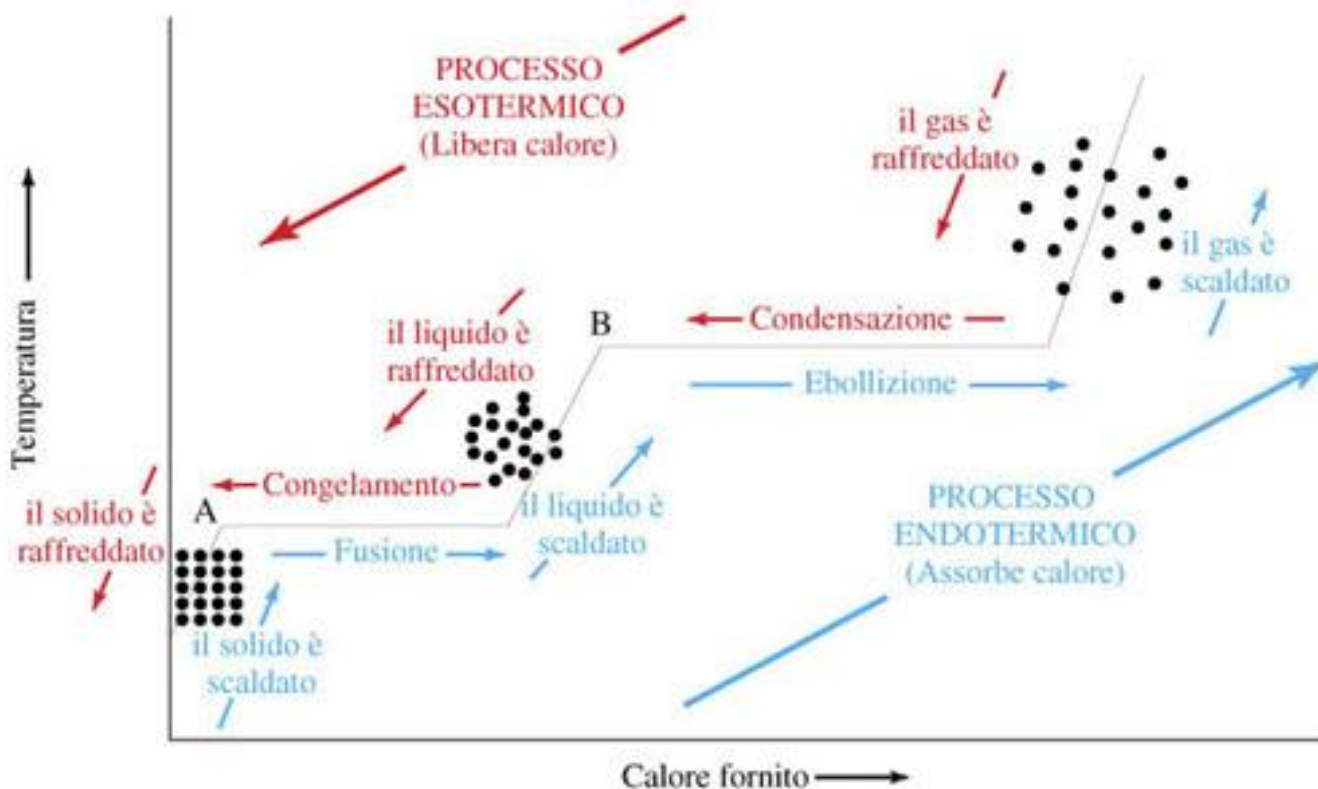
Quando tutto il ghiaccio è diventato liquido, la temperatura della sostanza inizia di nuovo a salire con la stessa pendenza del primo tratto (C-D)

La temperatura aumenta fino al secondo passaggio di stato, cioè da liquido a gassoso (100° C). Di nuovo si ha una sosta termica in cui l'energia è utilizzata per rimuovere ogni vincolo tra le particelle e renderle indipendenti le une dalle altre (stato gassoso). Per effettuare questo passaggio serve molta più energia rispetto al precedente

Quindi la sosta termica di ebollizione è sempre più lunga della sosta termica di fusione, appunto perché serve più energia per trasformare una sostanza in gas rispetto all'energia che serve per farla fondere

# Calore nelle transizioni di fase

Schema delle variazioni di entalpia nelle transizioni di fase



Lo scambio di calore durante la transizione di fase fa sì che la temperatura della sostanza rimanga costante

# Le variazioni di energia che accompagnano i passaggi di stato

Qualsiasi passaggio di stato è accompagnato da una **variazione d'energia** del sistema

In un **solido cristallino**, per esempio, le molecole o gli ioni si trovano in posizioni abbastanza fisse e sono ben impaccati per minimizzare l'energia del sistema

Quando **la temperatura del solido aumenta**, le unità del solido vibrano intorno alla loro posizione di equilibrio con energia cinetica crescente. Quando il solido **fonde** le unità che lo costituiscono sono libere di muoversi, la separazione tra loro aumenta. Questo processo è detto **fusione**

L'aumento di libertà di moto delle **molecole** o degli ioni ha un prezzo, misurato dal **calore di fusione, o entalpia di fusione,  $\Delta H_{fus}$**

# Le variazioni di energia che accompagnano i passaggi di stato

Man mano che la temperatura di un **liquido** aumenta, le molecole del liquido si muovono con energia crescente. La concentrazione delle molecole in fase-gas sulla superficie di un liquido aumenta con la temperatura. Queste molecole esercitano una pressione sul liquido detta **pressione di vapore o tensione di vapore**

**La pressione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura** fino ad eguagliare la pressione esterna (atmosferica) esercitata sul liquido. A questo punto **il liquido bolle** le molecole passano in fase gassosa dove sono molto distanti le une dalle altre.

L'energia richiesta per determinare questa transizione è detta **calore di vaporizzazione, o entalpia di vaporizzazione, indicata con  $\Delta H_{\text{vap}}$** .

# Le variazioni di energia che accompagnano i passaggi di stato

Le molecole di un **solido** possono essere trasformate direttamente nello stato **gassoso**

La variazione d'entalpia richiesta per questa transizione è detta **calore di sublimazione**, indicato con  $\Delta H_{\text{sub}}$

Il calore di sublimazione è dato dalla somma  $\Delta H_{\text{fus}}$  e  $\Delta H_{\text{vap}}$

# Calore nelle transizioni di fase

Esempio:



Osservazioni:

-  $\Delta H_{\text{vap}} \gg \Delta H_{\text{fus}}$  poiché la fusione richiede la perdita della struttura ordinata del solido ma non un allontanamento delle molecole come invece avviene nell'evaporazione

-  $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$  come facilmente dimostrabile applicando la legge di Hess

Per i tre processi endotermici il calore è necessario per vincere le forze di attrazione fra le molecole

# Equazione di Clausius-Clapeyron

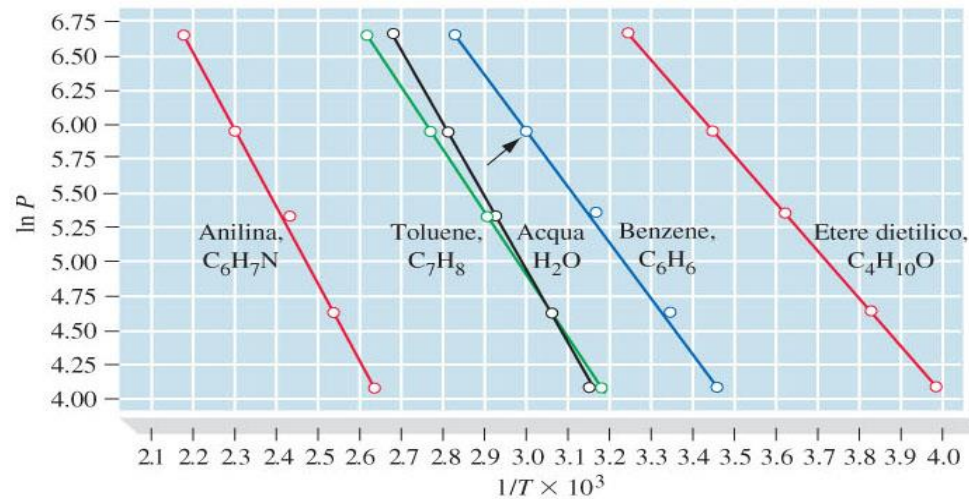
Abbiamo già osservato in precedenza che la **tensione di vapore aumenta al crescere della temperatura**

La dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore di un liquido o di un solido è data da:

$$\log P = -\frac{A}{T} + B$$

in cui A e B sono costanti positive

Questa relazione implica che se riportiamo  $\log P$  in ordinata contro  $1/T$  in ascissa si ottiene una retta con pendenza -A



# Equazione di Clausius-Clapeyron

A è proporzionale all'entalpia di evaporazione del liquido  $\Delta H_{\text{vap}}$  (di sublimazione  $\Delta H_{\text{sub}}$  per un solido). Ne consegue l'**equazione di Clausius-Clapeyron**

$$\log P = -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{2.303RT} + B$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{RT} + B'$$

La legge di Clausius-Clapeyron fornisce una relazione tra la pressione e la temperatura di transizione alle quali si verifica l'equilibrio tra due stati fisici di una stessa sostanza

Esplicitando rispetto alla tensione di vapore si ha:

$$P = C \cdot e^{\left(\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{RT}\right)}$$

che mostra come P aumenta esponenzialmente con la temperatura

## Equazione di Clausius-Clapeyron

Nelle applicazioni pratiche conviene scrivere l'equazione di Clausius-Clapeyron per due punti  $(P_1, T_1)$  e  $(P_2, T_2)$

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H^\circ_{vap}}{RT_1} + B'$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H^\circ_{vap}}{RT_2} + B'$$

Sottraendo la prima equazione dalla seconda si ha:

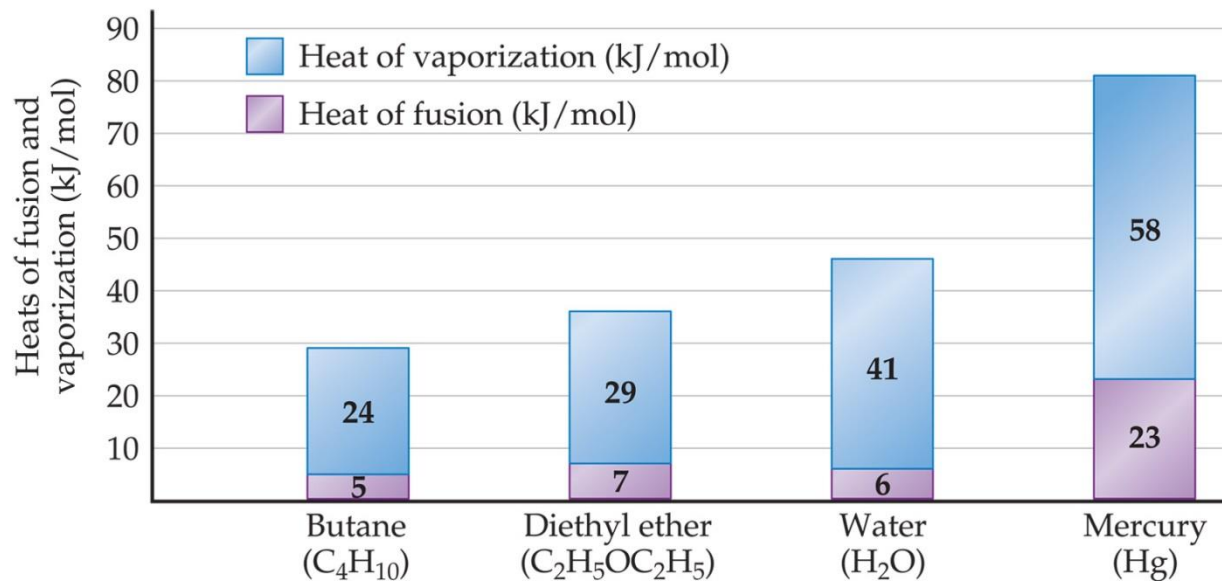
$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H^\circ_{vap}}{RT_2} + \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{RT_1} + B' - B'$$

e, usando la proprietà dei logaritmi  $\ln(A/B) = \ln A - \ln B$  :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Le variazioni di energia che accompagnano i passaggi di stato

Confronto dei valori di  $\Delta H_{\text{fus}}$  e  $\Delta H_{\text{vap}}$  per quattro sostanze:



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

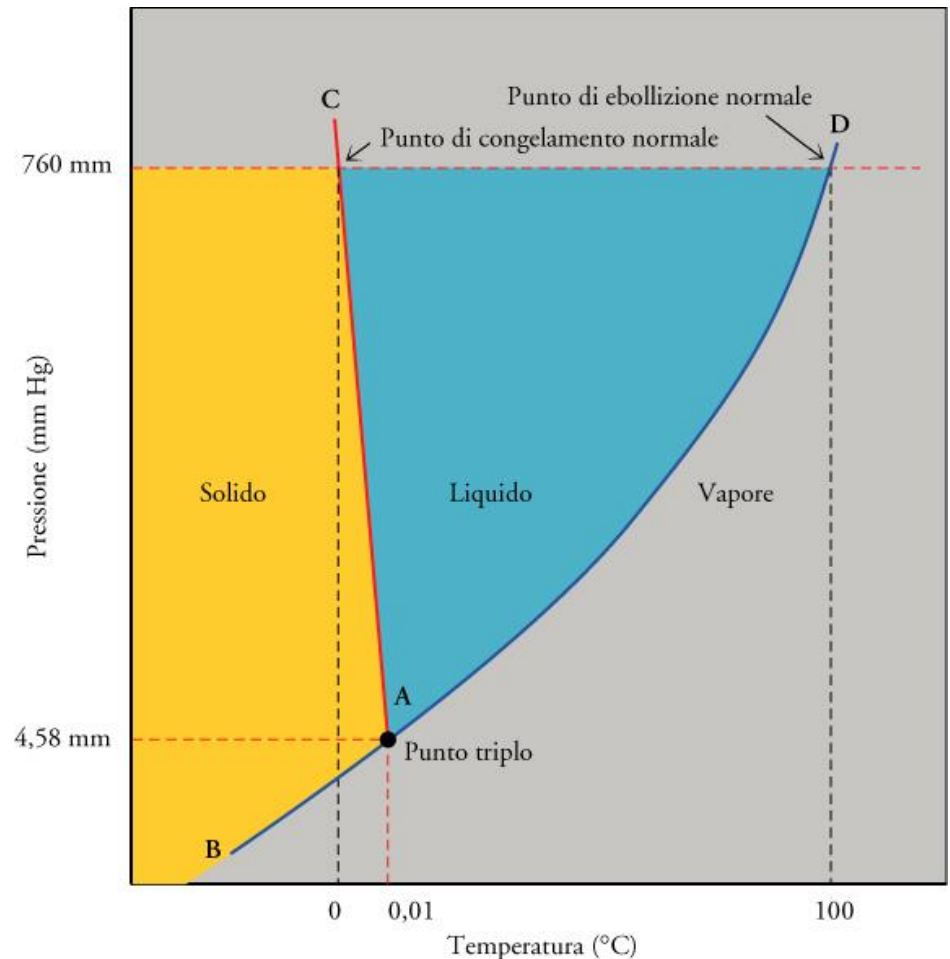
I  $\Delta H_{\text{vap}}$  tendono ad essere maggiori dei  $\Delta H_{\text{fus}}$  perché nella transizione dallo stato liquido allo stato vapore le molecole devono rompere tutte le loro interazioni attrattive intermolecolari, mentre nella fusione molte di queste interazioni attrattive rimangono

# Diagrammi di fase

E' possibile costruire un grafico pressione-temperatura in cui ogni punto del grafico rappresenta uno stato (fase o equilibrio di fase) in cui può trovarsi una sostanza.

Tale rappresentazione grafica viene detta **diagramma di fase** e fornisce le **condizioni di temperatura e pressione** alle quali una sostanza esiste come **solido**, **liquido** o **gas**, o come due o tre di queste fasi in equilibrio tra loro.

Un diagramma di fase consiste di un grafico pressione-temperatura e per la maggior parte delle sostanze è costituito da 3 curve.



# Diagrammi di fase

Le tre curve dividono il diagramma in tre regioni in cui è stabile lo stato specificato. Ogni punto su ciascuna delle curve corrisponde a valori di pressione e temperatura ai quali i due stati confinanti sono in equilibrio fra di loro

AD liquido  $\rightarrow$  gas

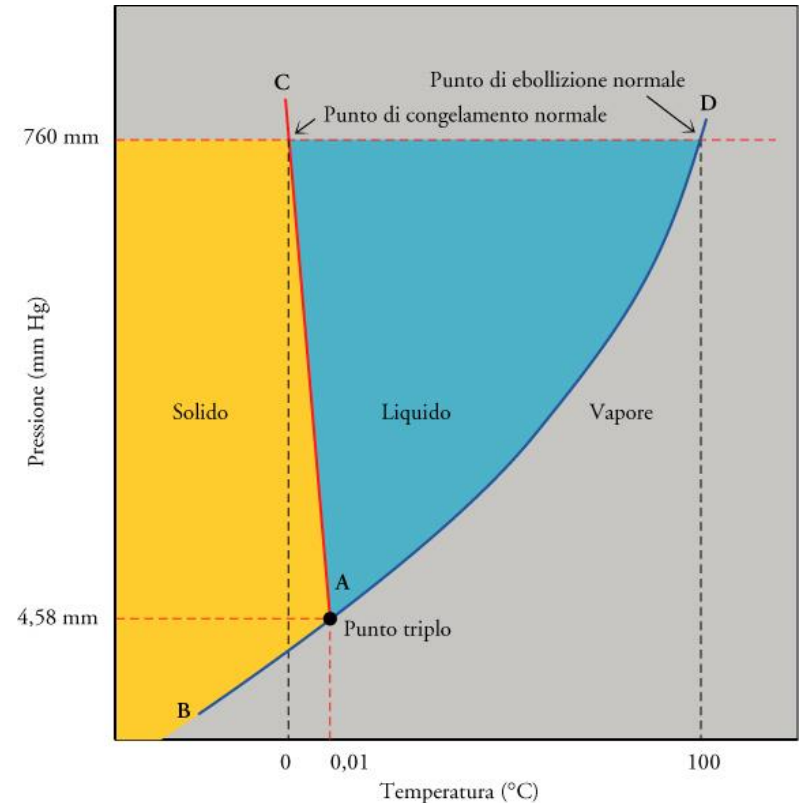
AC solido  $\rightarrow$  liquido

AB solido  $\rightarrow$  gas

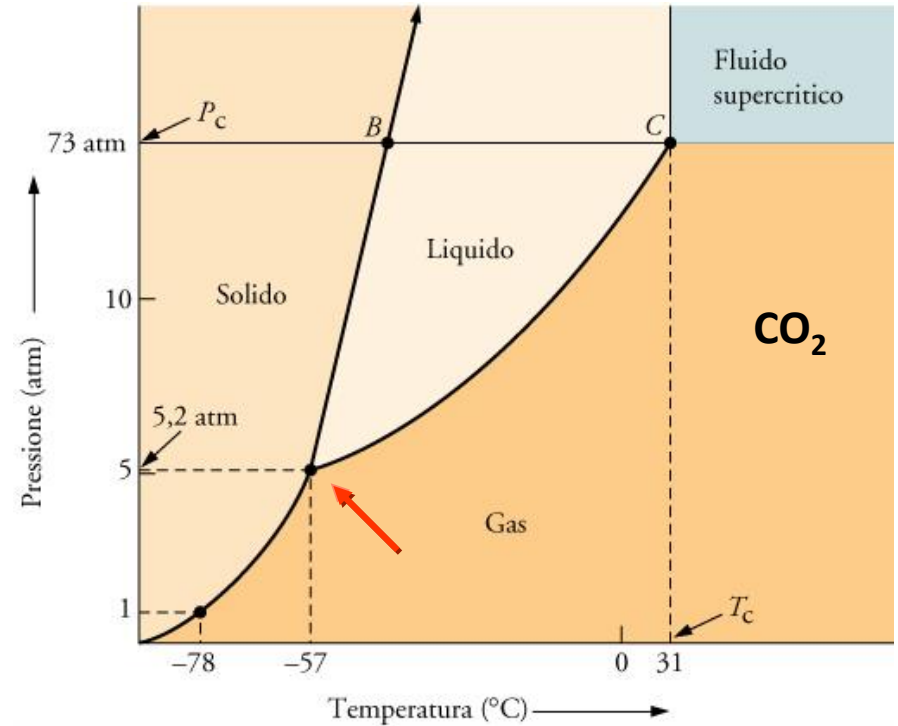
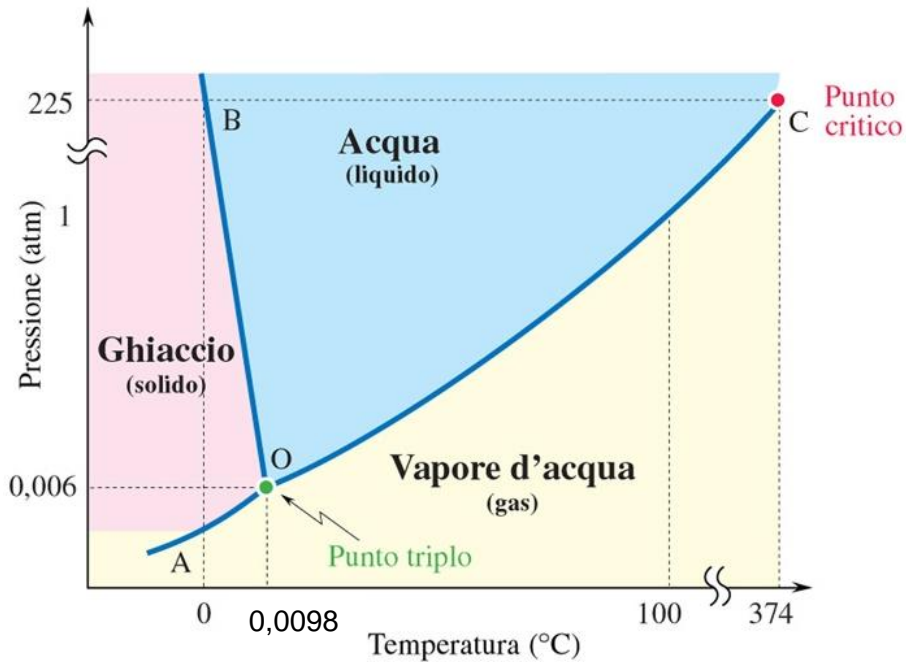
La **curva AD** è la curva della tensione di vapore della sostanza liquida in funzione della temperatura

La **curva AB** è la curva della tensione di vapore della sostanza solida in funzione della temperatura

La **curva AC** rappresenta l'effetto della pressione sul punto di fusione della sostanza: essendo questo molto poco influenzato dalla pressione, la curva AC è quasi verticale



# Diagrammi di fase



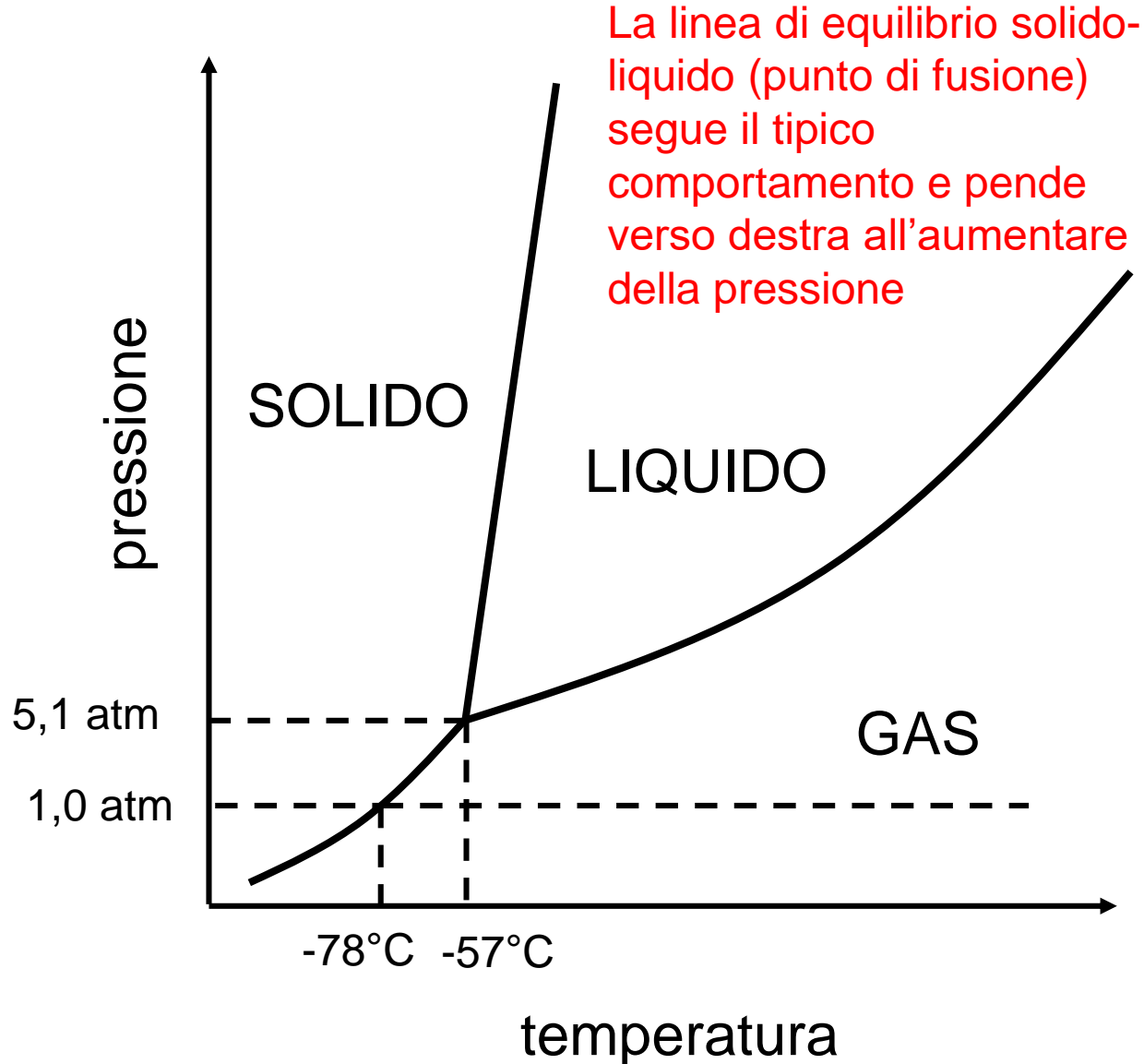
Le tre curve si incrociano in O detto **punto triplo** e corrisponde al valore di temperatura e pressione in corrispondenza del quale le tre fasi esistono in equilibrio fra di loro.

Per l'acqua (diagramma di sinistra) esso è a 0,0098°C e 0,006 atm

Per la CO<sub>2</sub> esso è a -56,7°C e 5,1 atm

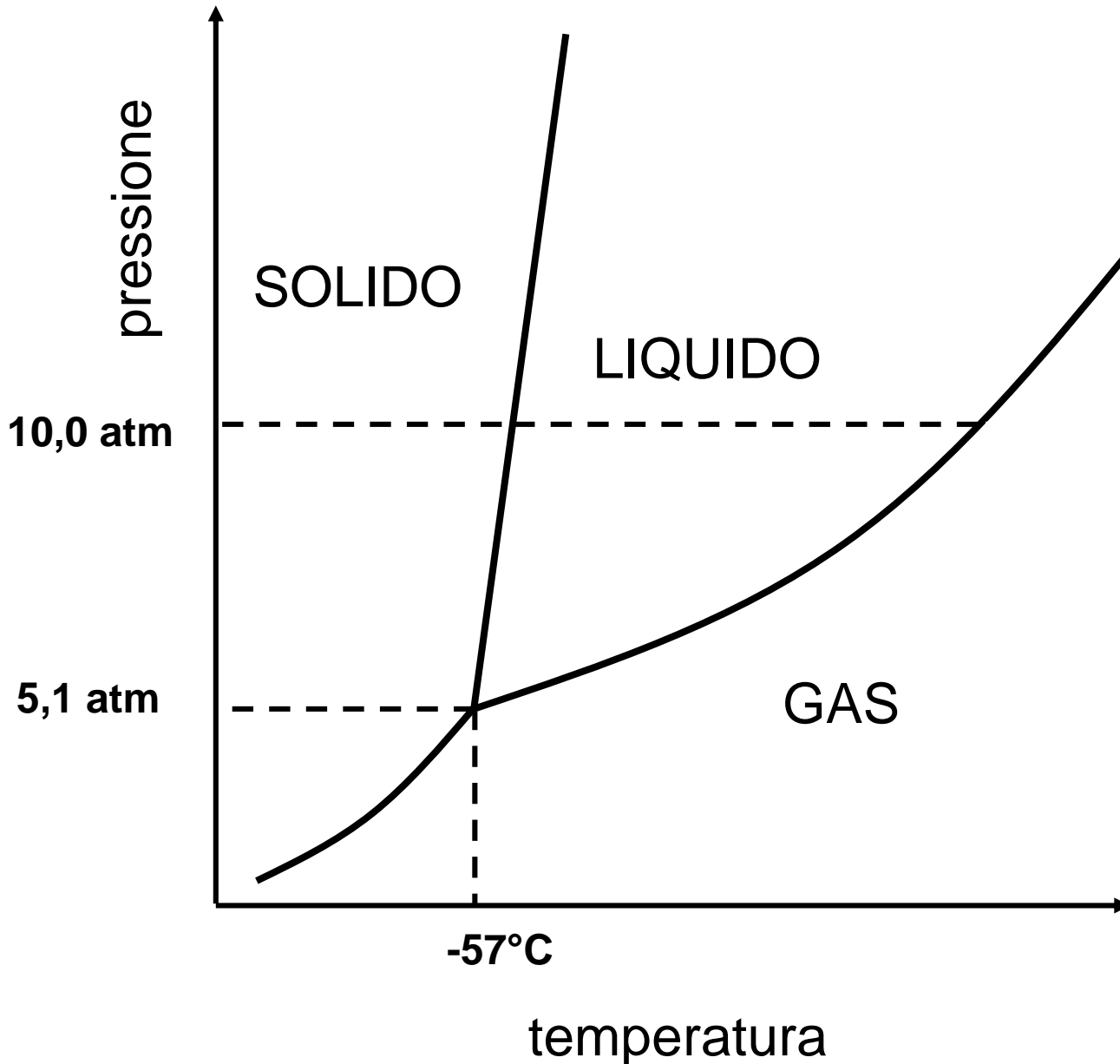
Il punto triplo è caratteristico di ogni sostanza

# Diagramma di stato di CO<sub>2</sub>



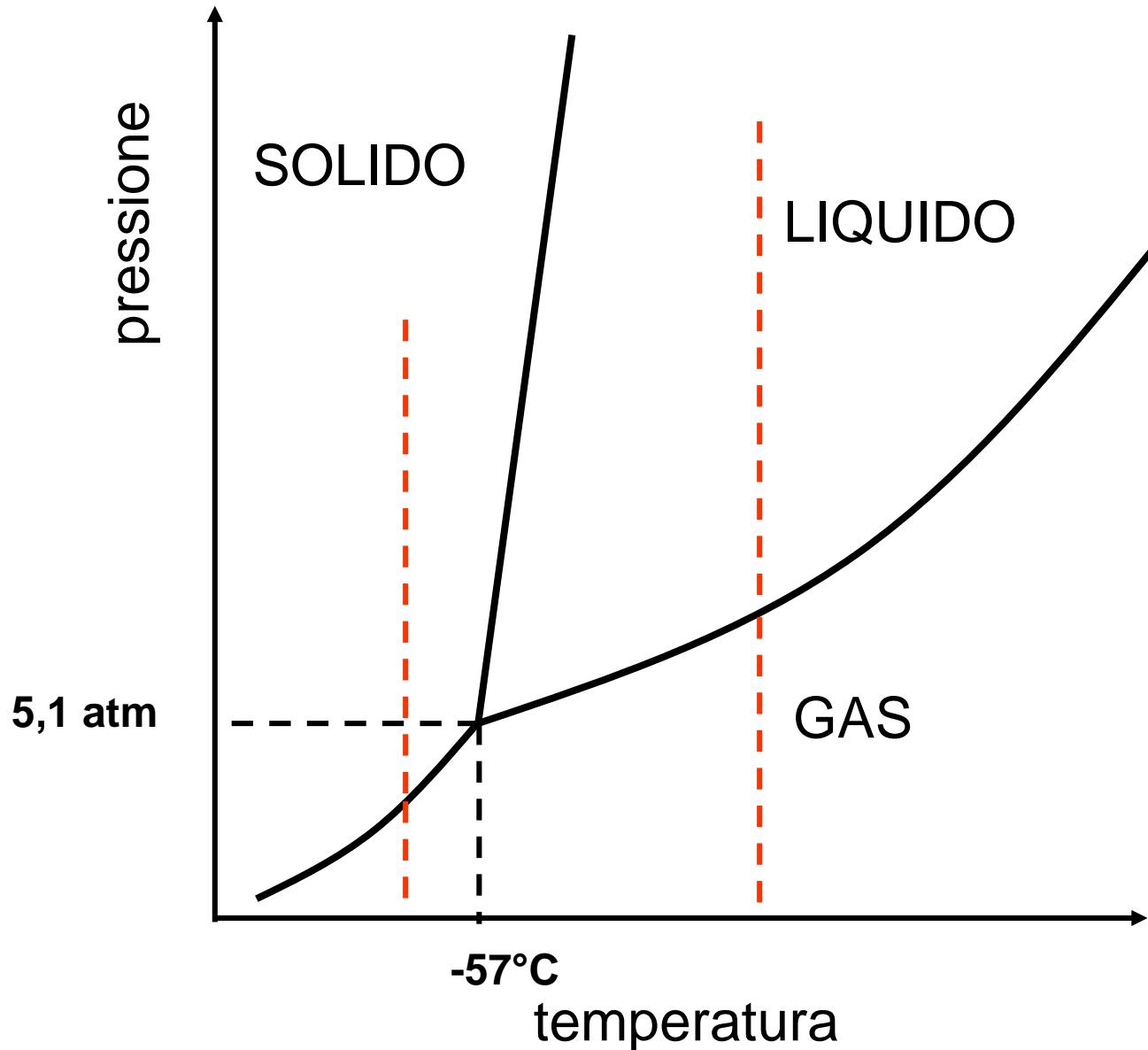
Se riscaldiamo CO<sub>2</sub> solida a 1,0 atm (minore della P del punto triplo 5,1 atm) si incontra solo la curva di sublimazione e quindi a pressione atmosferica il solido sublima senza prima fondere (ghiaccio secco)

## Diagramma di stato di CO<sub>2</sub>



Se invece la CO<sub>2</sub> solida è riscaldata a pressione maggiore di 5,1 atm, es. a 10,0 atm, si incontra prima la curva di fusione e poi quella di evaporazione. Quindi il solido prima fonde e poi evapora.

## Diagramma di stato di CO<sub>2</sub>

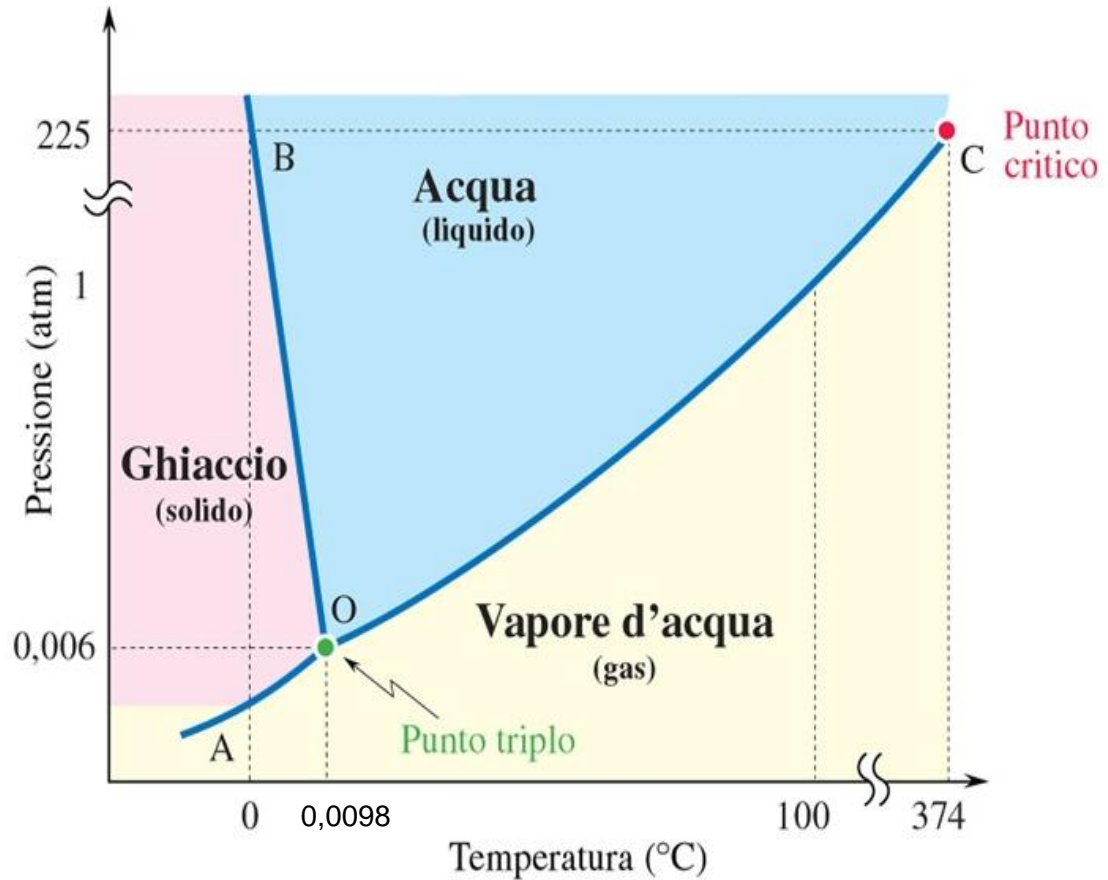


Se la CO<sub>2</sub> gassosa è compressa a temperatura costante maggiore di -57°C, si incontra solo la curva di liquefazione, mentre a temperature minori di -57°C i incontra solo la curva di brinamento

# Diagramma di stato di H<sub>2</sub>O

La linea di equilibrio solido-liquido (punto di fusione) è atipico e pende verso sinistra all'aumentare della pressione

Per l'acqua il punto di fusione diminuisce con l'aumentare della pressione



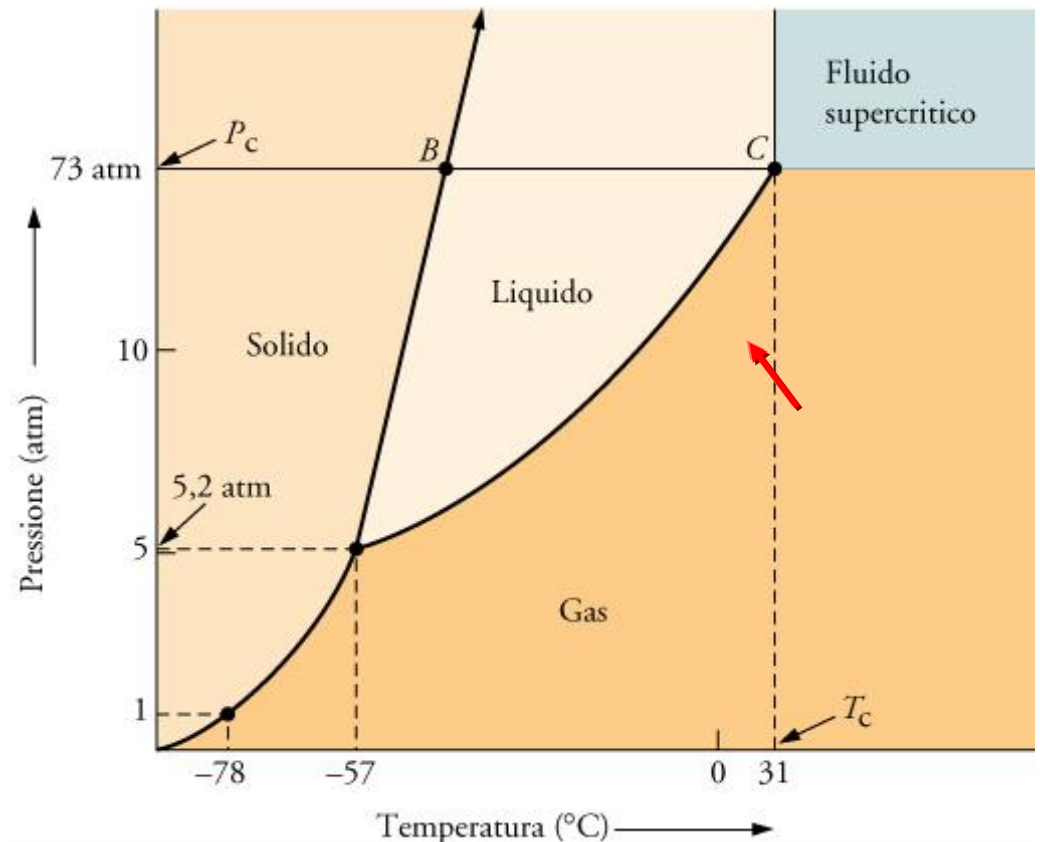
Per l'acqua il cui punto triplo (0.0098°C e 0.00603 atm) si trova ad una pressione molto più bassa di quello della CO<sub>2</sub> in seguito a riscaldamento si ha prima fusione e poi evaporazione

# Diagrammi di fase

La curva di equilibrio liquido-gas termina in un punto detto **punto critico** (C in figura) caratterizzato da una temperatura critica  $T_C$  ed una pressione critica  $P_C$

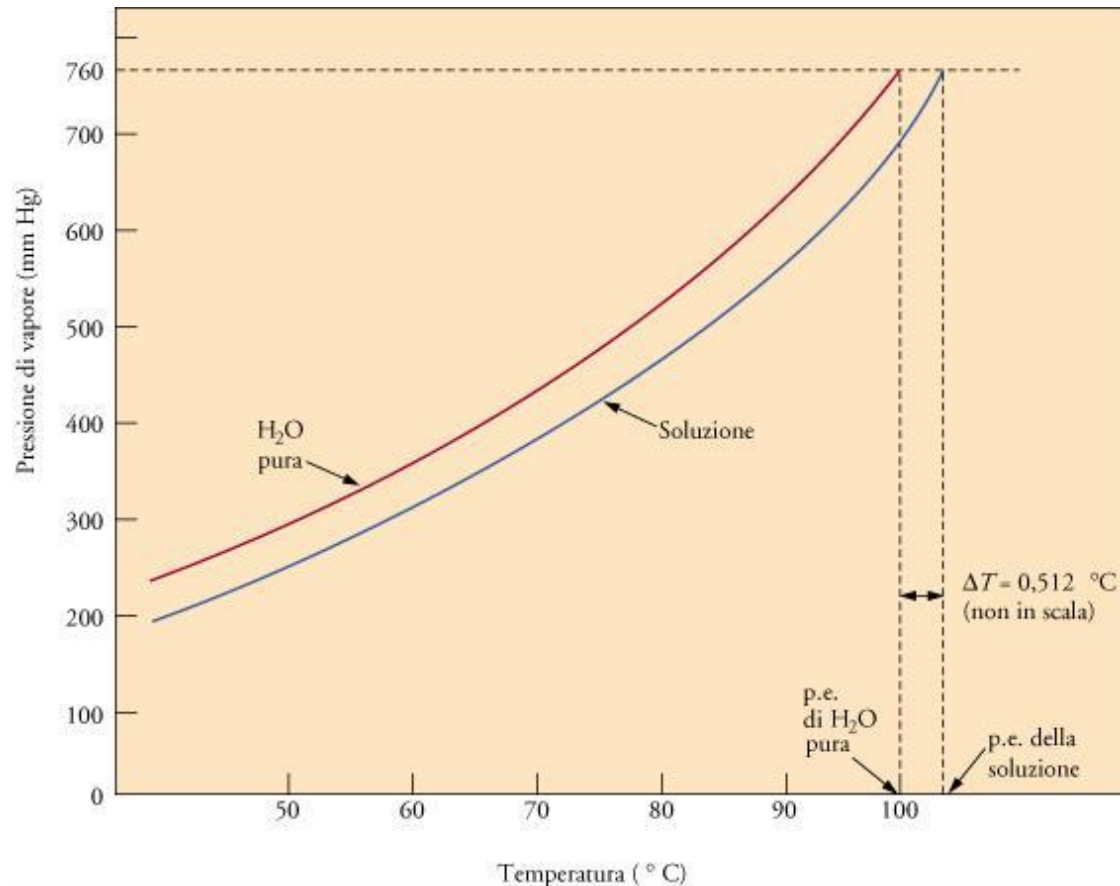
La temperatura critica è quella temperatura al di sopra della quale una sostanza non può più esistere allo stato liquido

La pressione critica è la tensione di vapore della sostanza alla temperatura critica

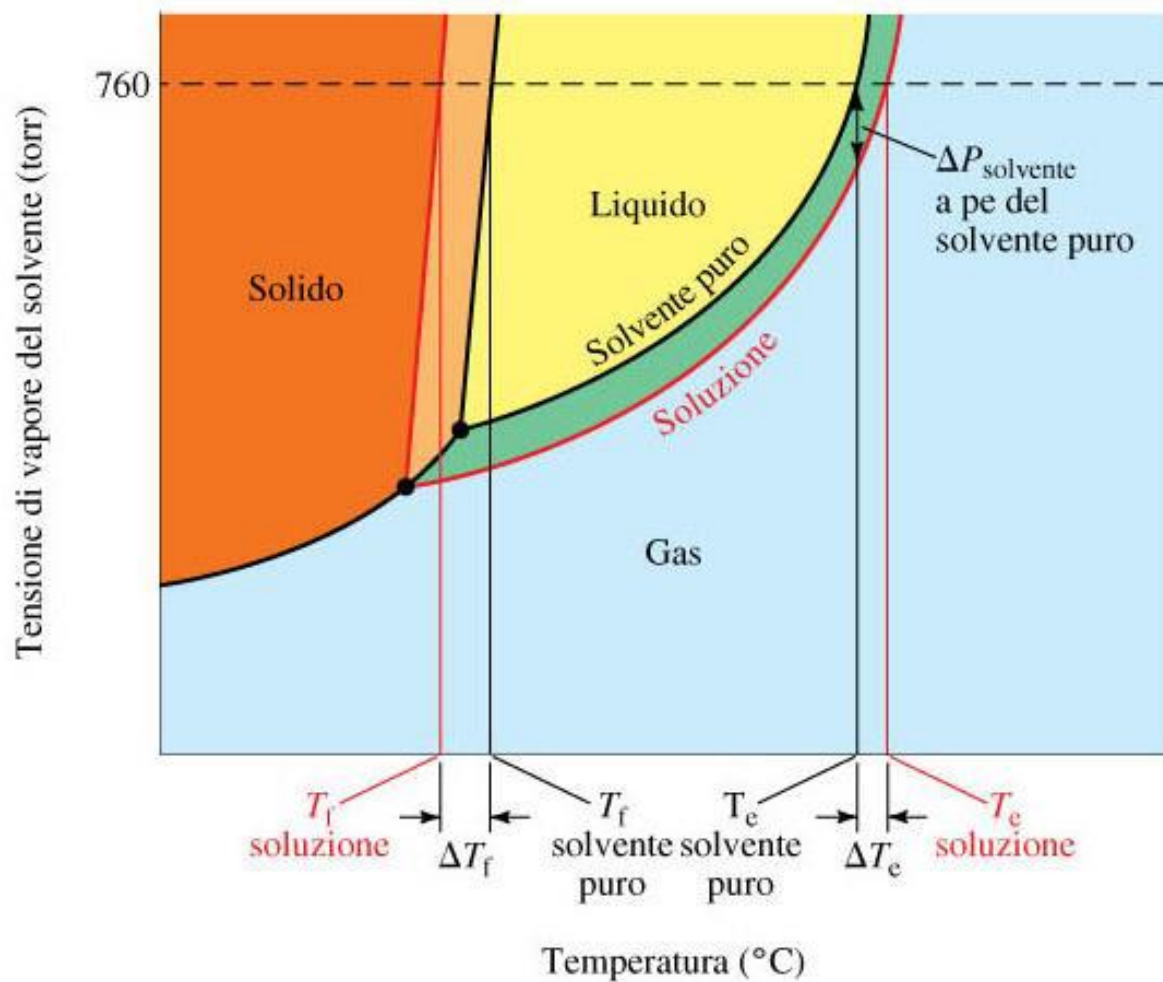


## Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

Un grafico della tensione di vapore in funzione di T mostra che occorre una temperatura maggiore affinché la tensione di vapore raggiunga una atmosfera e si abbia ebollizione



# Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico e diagramma di fase



Un diagramma di fase completo mostra che per una soluzione si ha un innalzamento del punto di ebollizione e un abbassamento del punto di fusione rispetto al solvente