

## Lo stato liquido

I liquidi presentano alcune caratteristiche dei solidi e altre dei gas. Le particelle che costituiscono il liquido sono vicine le une alle altre, trattenute da forze attrattive (**forze coesive**) che ne impediscono la dispersione, a differenza di quanto avviene nei gas.

Le molecole nei liquidi possono muoversi continuamente all'interno della massa liquida, pur rimanendo strettamente vicine.

Questo moto molecolare può essere messo in evidenza esaminando con un microscopio il comportamento di piccolissime particelle (diametro inferiore al micron) poste in sospensione nel liquido. Esse appaiono animate da un incessante moto a zig-zag, provocato dalla collisione con le molecole del liquido, noto come **moto browniano** (R. Brown, 1827)

Una conseguenza del moto delle molecole entro il liquido è l'aumento del volume del liquido (e quindi una diminuzione della densità) rispetto al solido.

Il solido normalmente ha una densità di circa il 10% più elevata del corrispondente liquido (misurata a parità di temperatura e pressione).

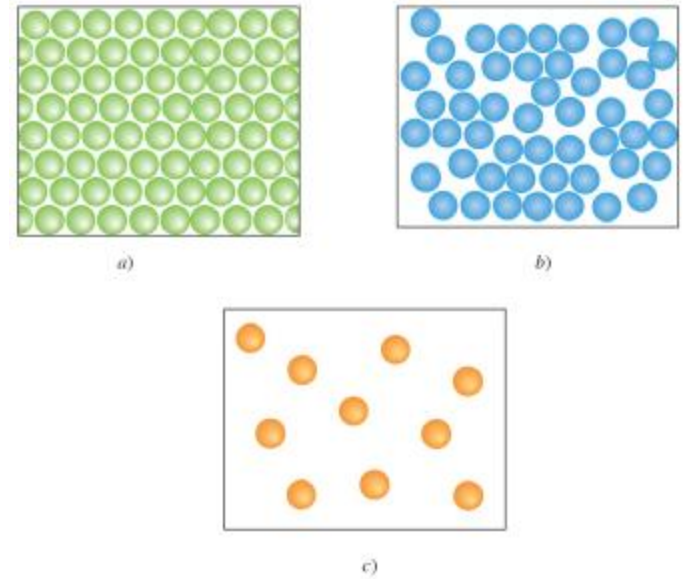
**Fanno eccezione l'acqua e poche altre sostanze**

## Rappresentazione schematica degli stati di aggregazione della materia

Come nei solidi (**a**), anche nei liquidi sono presenti forze di coesione che non consentono alle particelle che li costituiscono di allontanarsi le une dalle altre (**b**)

Le particelle possono scorrere le une sulle altre:

i liquidi, a differenza dei gas (**c**), hanno un volume proprio



Tutte le proprietà dei liquidi dipendono dalle **forze intermolecolari** responsabili della coesione fra le particelle (molecole) costituenti. Sebbene queste intervengano anche nei gas (e siano responsabili delle deviazioni dal comportamento ideale dei gas reali), nei liquidi esse sono molto più forti perché le molecole sono molto più vicine fra loro.

**L'intensità delle forze coesive nei liquidi dipende fortemente dalla natura chimica delle molecole che li costituiscono**

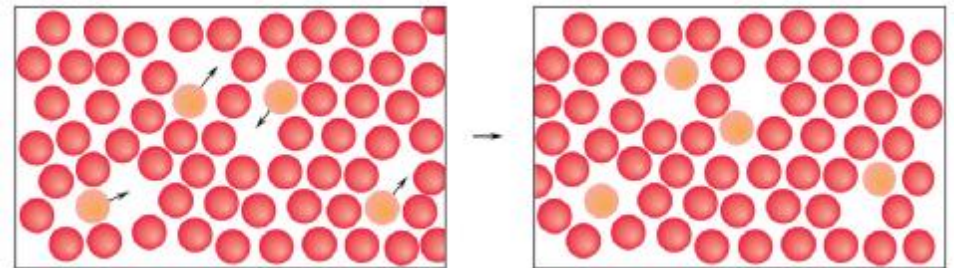
## Un modello dello stato liquido

A differenza di quanto visto per i gas, non esiste un modello semplice per la descrizione dei liquidi.

Normalmente si fa riferimento al concetto di ***volume libero*** all'interno della massa del liquido, definito da un insieme di regioni vuote distribuite casualmente nel liquido

Un liquido è formato da un insieme di particelle che possono muoversi una rispetto all'altra, pur rimanendo sempre in contatto.

Incontrando le cavità di volume libero, queste possono diffondere in esse spostandosi all'interno della massa del liquido



**Si spiegano in tal modo le proprietà dei liquidi quali la viscosità, la tensione superficiale e la tensione di vapore**

# Viscosità

I liquidi hanno la caratteristica di essere, in varia misura, fluidi. La **fluidità** è la proprietà di un liquido che consente ai suoi strati per quanto sottili di scorrere l'uno sull'altro, conferendo la tipica mobilità dei liquidi

Si può valutare quantitativamente misurando il tempo impiegato da un dato volume di liquido per fluire attraverso un tubo sottile

Solitamente per descrivere la resistenza al moto di un liquido si fa riferimento alla sua viscosità, che è l'inverso della fluidità

La **velocità di flusso** (volume **V** di fluido che passa attraverso un tubo capillare in un tempo **t**) è proporzionale al raggio del capillare (**r**), alla pressione che grava sul fluido (**P**) e alla lunghezza del capillare (**l**) secondo la relazione:

$$V / t = \pi r^4 P / 8 \eta l$$

in cui  $\eta$ , detto **coefficiente di viscosità**, è caratteristico per ogni liquido.

La viscosità varia ampiamente in funzione della natura chimica del liquido

In generale la viscosità di un liquido diminuisce all'aumentare della temperatura

Una eccezione riguarda lo zolfo ( $S_8$ , fonde a 112.8 °C): aumentando la temperatura il liquido diventa più viscoso

## Tensione superficiale

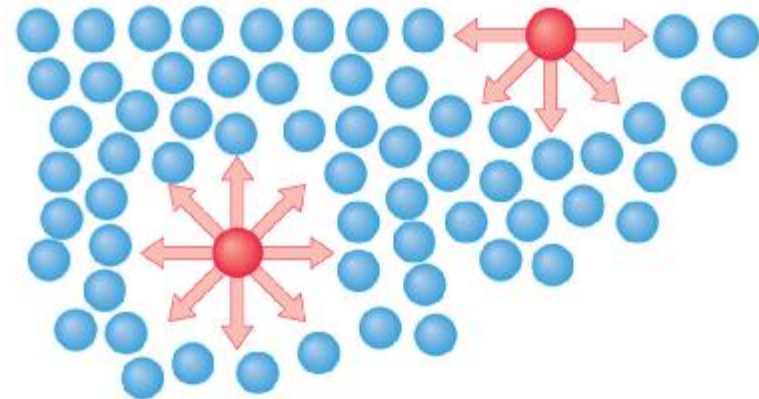
I liquidi, pur non avendo una forma propria stabile, di norma tendono ad assumere la forma sferica

La proprietà che favorisce le formazioni sferiche dei liquidi è la **tensione superficiale**

Una molecola all'interno del liquido è completamente circondata da altre molecole: le forze attrattive esercitate su di essa si bilanciano, dato che provengono da tutte le direzioni

Una molecola sulla superficie del liquido, invece, viene attratta solo dalle molecole che sono sotto o a lato di essa. A causa di questa attrazione verso l'interno, il liquido tende ad assumere una forma tale da minimizzare la superficie esposta, la quale tende a essere in ogni punto ortogonale alla risultante delle forze attrattive che agiscono verso l'interno.

Per questa ragione le gocce hanno la forma sferica



**Per effetto della tensione superficiale, un liquido tende a occupare il minore spazio possibile**

## Fenomeni di capillarità

Un altro effetto imputabile alla tensione superficiale dei liquidi si manifesta nell'innalzamento di un liquido in un tubo capillare.

In un tubo capillare di raggio  $r$ , la forza che tende a far salire il liquido all'interno del tubo è data dalla tensione superficiale  $\gamma$  moltiplicata per la circonferenza del tubo ( $2 \pi r$ )

La forza che si contrappone all'innalzamento è data dalla massa del liquido per l'accelerazione di gravità ( $m \cdot g$ ).

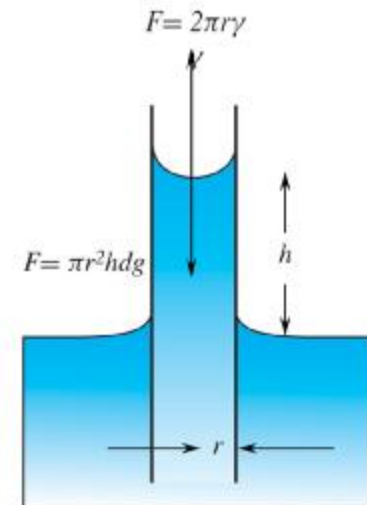
La massa del liquido è calcolabile conoscendo la sua densità  $d$  e l'altezza  $h$  dell'innalzamento capillare.

All'equilibrio si ha:

$$2 \pi r \gamma = \pi r^2 d g$$

Da cui si ricava:  $\gamma = \frac{1}{2} h d g r$

L'innalzamento capillare  $h$  risulta tanto maggiore quanto più piccolo è il raggio del capillare



Il mercurio si comporta in modo opposto rispetto all'acqua perché le sue interazioni con la superficie del vetro (*forze adesive*) sono meno forti di quelle tra atomi di mercurio (*forze coesive*)

## Tensione di vapore di un liquido

**Analogamente a quanto avviene per i gas, anche le molecole del liquido si muovono con velocità distribuite secondo le curve descritte da Maxwell-Boltzmann**

**Molecole di liquido sufficientemente veloci, vincendo le forze attrattive, possono lasciare la superficie del liquido passando allo stato gassoso (**evaporazione**)**

**Se il volume in cui avviene l'evaporazione è delimitato, dopo un certo tempo la fase gassosa assume una pressione costante: il vapore formato si dice "satturo"**

**La pressione esercitata dal vapore saturo sul liquido (ad una definita temperatura) viene chiamata *tensione di vapore* o *pressione di vapore* del liquido a quella definita temperatura**

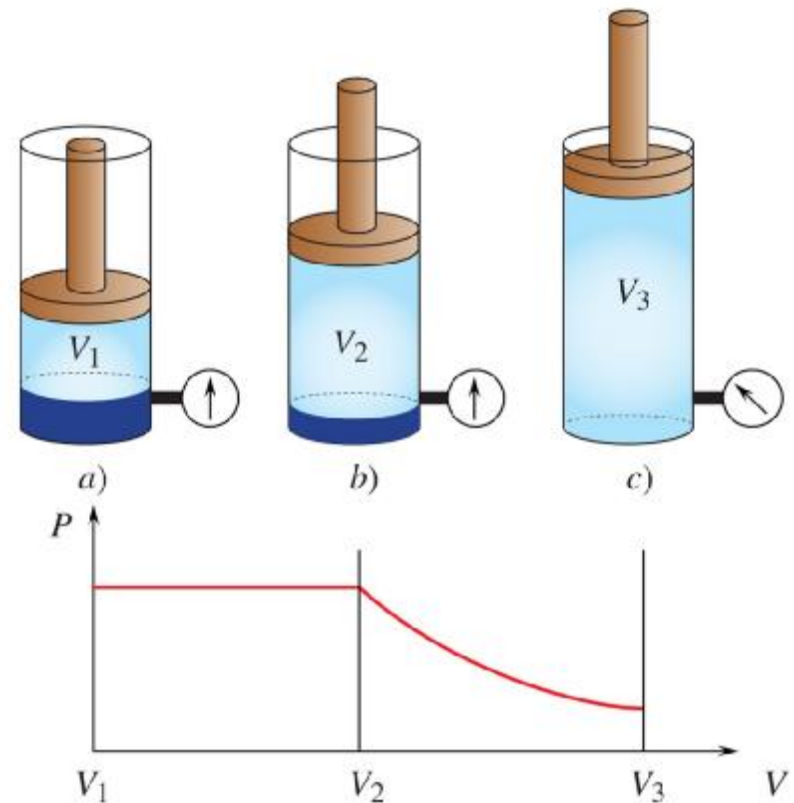
## Equilibrio liquido-vapore

### Tensione di vapore di un liquido al variare del volume della fase gassosa (a temperatura costante)

In a) il sistema è all'equilibrio: la pressione del vapore ( $P$ ) ha un valore ben definito che dipende dalla natura del liquido e dalla temperatura

b) Aumentando il volume della fase gassosa ( $V_2 > V_1$ ), a temp. cost., il sistema non è più in equilibrio: una parte del liquido evaporerà fino a ripristinare la pressione di equilibrio

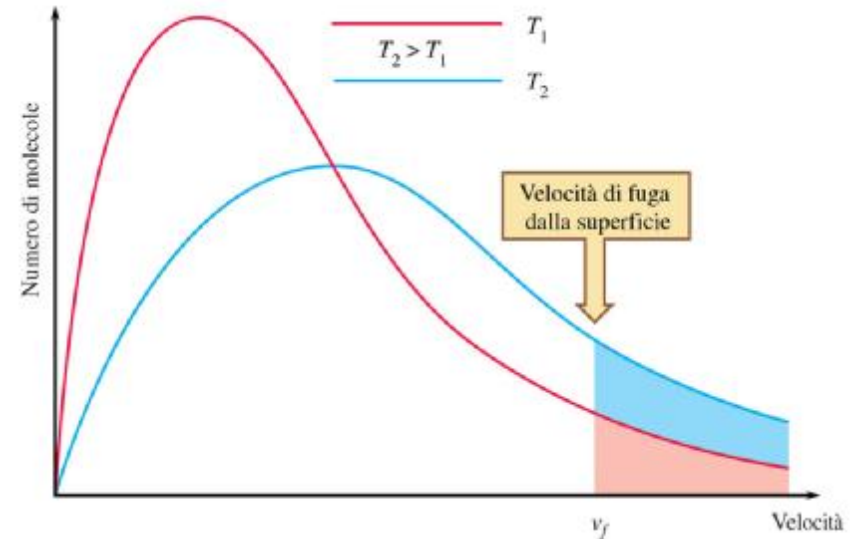
c) Se il volume della fase gassosa viene aumentato sufficientemente, la fase liquida scompare. La pressione del vapore, non più saturo, diminuirà all'aumentare del volume (legge di Boyle)





## Dipendenza della tensione di vapore dalla temperatura

All'aumentare della temperatura aumenta il numero di molecole che hanno energia sufficiente per vincere le forze attrattive del liquido: ciò determina un aumento della tensione di vapore del liquido



La tensione di vapore di un liquido ( $P$ ) aumenta esponenzialmente all'aumentare della temperatura

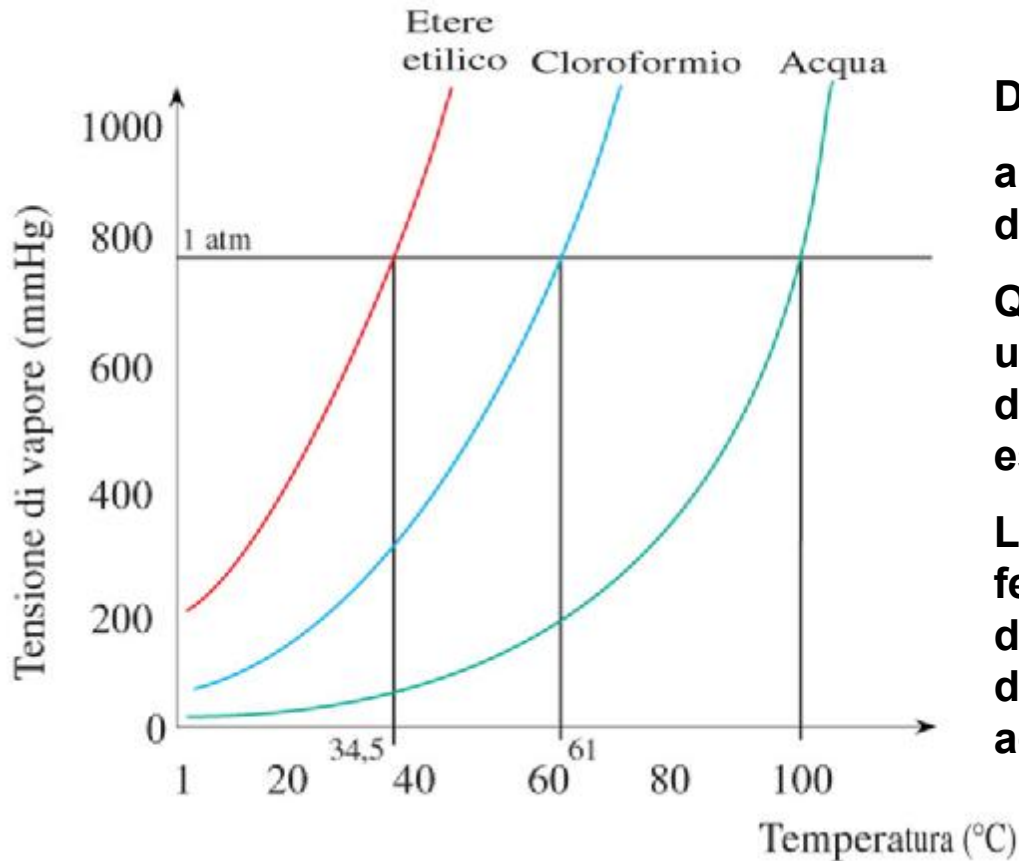
$$\ln P = A - \Delta H_{\text{evap}} / RT$$

$A$  è una costante caratteristica del liquido

$\Delta H_{\text{evap}}$  rappresenta il calore necessario per trasformare una mole di liquido in vapore (alla pressione di 1 atm ad una data temperatura assoluta  $T$ )

$R$  è la costante dei gas

## Variazione della tensione di vapore di alcuni liquidi in funzione della temperatura



Dei 3 liquidi,  $(C_2H_5)_2O$  è il più volatile:  
a una data temperatura ha la tensione di vapore più elevata

Quando un liquido viene riscaldato ad una temperatura alla quale la pressione del vapore eguaglia la pressione esterna il liquido bolle

L'evaporazione, che normalmente è un fenomeno superficiale, alla temperatura di ebollizione avviene anche all'interno del liquido, entro il quale si formano aggregati di molecole in fase vapore

Se la pressione esterna è 1 atm, si parla di **temperatura di ebollizione normale**

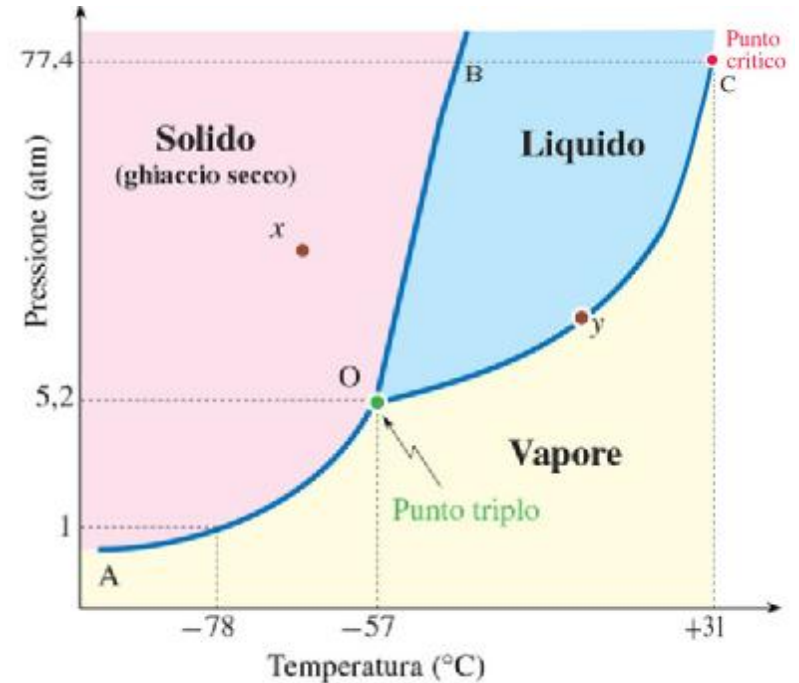
## Diagrammi di stato

Le regioni del diagramma comprese fra due curve rappresentano valori di pressione ( $P$ ) e di temperatura ( $T$ ) ai quali è presente una sola fase

Le curve definiscono valori di  $P$  e  $T$  in cui coesistono due fasi

Il punto in cui due curve si intersecano due curve rappresenta valori di  $P$  e  $T$  in cui coesistono tre fasi (*punto triplo*)

La curva che rappresenta l'equilibrio liquido-vapore termina in un punto chiamato *punto critico*



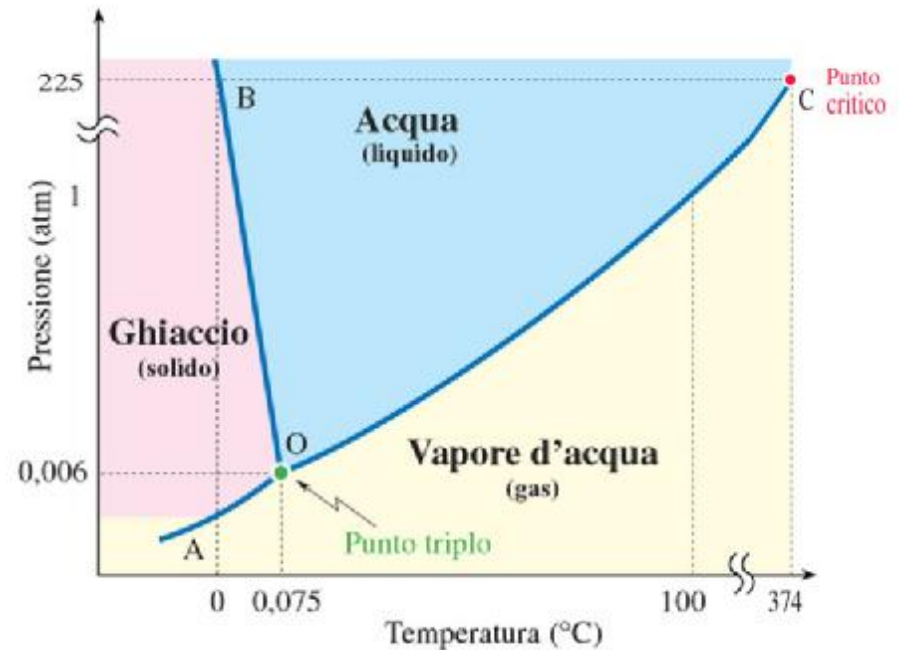
La *temperatura critica* è la temperatura al disopra della quale non esiste alcuna fase condensata, qualunque sia la pressione esercitata sul sistema.

La CO<sub>2</sub> solida è detta ghiaccio secco; la pressione del punto triplo è 5,2 atm: al di sotto di tale valore non esiste più la fase liquida

## Diagramma di stato dell'acqua

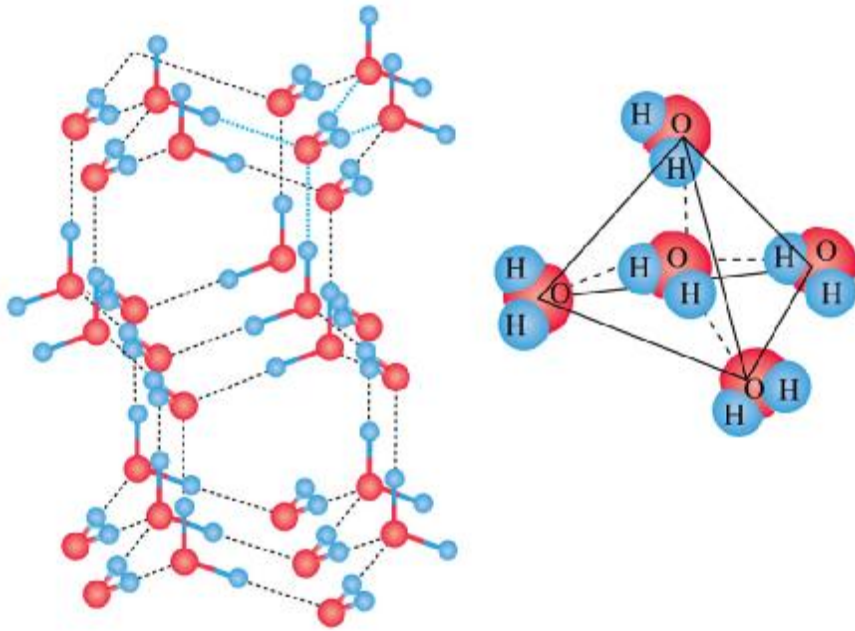
La pendenza della curva di coesistenza del solido con il liquido, nel caso dell'acqua, è negativa (fino a un valore di circa 2000 atm).

Ciò è dovuto al fatto che il solido ha una densità inferiore rispetto al liquido



## Struttura del ghiaccio

La minore densità del ghiaccio rispetto all'acqua liquida ( 7% a 0°C) è dovuta alla presenza di legami a idrogeno che sono delle *interazioni dipolari* fra le molecole.



Ogni molecola di acqua è circondata da 4 molecole disposte ai vertici di un tetraedro

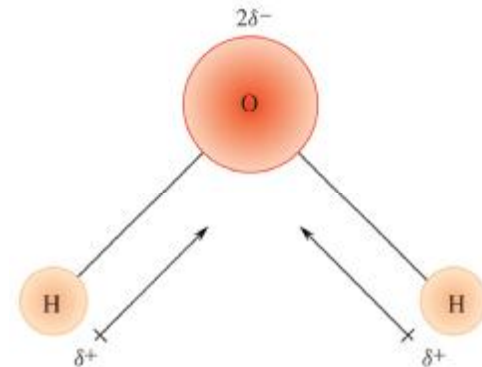
La parte negativa del dipolo interagisce con la parte positiva di un altro dipolo: si forma una struttura cristallina *molecolare* molto espansa

## Natura dipolare della molecola d'acqua

Nella molecola di acqua le coppie elettroniche che costituiscono il legame covalente sono parzialmente attratte verso l'atomo di ossigeno che è più elettronegativo di quello di idrogeno.

**Ne risulta che ogni legame O-H è polare**

La polarità del legame è indicata da una freccia orientata dal polo positivo a quello negativo del dipolo e la separazione di carica viene indicata con la lettera  $\delta$ .



All'interazione fra la parte negativa di una molecola di acqua con la parte positiva di un'altra molecola si dà il nome di **legame a idrogeno**

L'importanza delle **interazioni dipolari** fra le molecole appare evidente dal confronto dei seguenti dati:

|                                     |                            |  |   |
|-------------------------------------|----------------------------|--|---|
| <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b> | (legami a idrogeno)        | $t_{\text{fus}} = - 114,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{eb}} = 78,3 \text{ } ^\circ\text{C}$  |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>    | (nessun legame a idrogeno) | $t_{\text{fus}} = - 140 \text{ } ^\circ\text{C}$   | $t_{\text{eb}} = -24 \text{ } ^\circ\text{C}$   |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>               | (legami a idrogeno)        | $t_{\text{fus}} = 0,00 \text{ } ^\circ\text{C}$    | $t_{\text{eb}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$   |
| H <sub>2</sub> S                    | (nessun legame a idrogeno) | $t_{\text{fus}} = - 85,6 \text{ } ^\circ\text{C}$  | $t_{\text{eb}} = -60,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ |

## Liquefazione dei gas

Un aeriforme che si trovi al di sotto della temperatura critica ( $T_{cr}$ ) e che pertanto può essere liquefatto per semplice compressione viene chiamato vapore, mentre è un gas quando si trova al di sopra della  $T_{cr}$

Il comportamento dettagliato dei gas a temperature nell'intorno di quella critica è stato esaminato per la prima volta da *Andrews* (1869), studiando la  $CO_2$

