

L'ACQUA : PROPRIETÀ E STRUTTURA - I parte

FABIO MOMICCHIOLI (*)
PAOLO MIRONE (*)

Riassunto

Rispetto alle altre sostanze inorganiche con le stesse dimensioni molecolari, l'acqua possiede una serie notevole di proprietà fisiche "anomale" che hanno svolto un ruolo primario nella formazione di un ambiente naturale adatto allo sviluppo della vita e al suo mantenimento. Questo legame indissolubile con la vita ha creato attorno all'acqua un alone di "mistero" che gli scienziati (fisici, chimici, biologi) hanno cercato puntigliosamente di sciogliere ricorrendo alle più avanzate tecniche di indagine di volta in volta disponibili. Questo articolo si propone di fornire un quadro delle conoscenze attuali attraverso una sintesi di alcuni dei principali studi sulle proprietà dell'acqua pubblicati negli ultimi quarant'anni. La prima parte (par. 2) contiene una rassegna delle proprietà fisiche dell'acqua che hanno maggiore influenza sull'ambiente terrestre. I paragrafi successivi (3-6) descrivono le tappe dell'approccio molecolare all'interpretazione delle proprietà dell'acqua negli stati solido e liquido. Il percorso inizia con la descrizione delle proprietà strutturali, elettriche e dinamiche della molecola d'acqua isolata (par. 3), prosegue con l'analisi delle forze intermolecolari che determinano la formazione di un legame a idrogeno lineare nel dimero dell'acqua (par. 4) e si conclude con l'interpretazione delle proprietà del ghiaccio ordinario (ghiaccio I, par. 5) e dello stato liquido (par. 6) sulla base del legame a idrogeno come fattore di struttura. Secondo il modello oggi più accettato, l'ordine locale dell'acqua liquida è spiegabile con una rete incompleta di legami a idrogeno variamente distorti, mentre la struttura cristallina esagonale del ghiaccio I è dovuta all'esistenza di una rete quasi completa di legami a idrogeno "lineari". Per ragioni di equilibrio fra le diverse sezioni della rivista il presente articolo viene pubblicato in due parti; nella prima, che esce in questo numero, sono illustrate le proprietà macroscopiche dell'acqua negli stati liquido e solido, mentre nella seconda, che comparirà nel prossimo numero, saranno descritte le strutture della molecola dell'acqua, del suo dimero, del ghiaccio e dell'acqua liquida.

Abstract

In comparison with all inorganic substances having similar molecular sizes, water exhibits a remarkable set of "anomalous" physical properties that have played a primary role in the formation of a natural environment suitable for the development and maintenance of life. Because of such a tight link with life, water has always been wrapped in a halo of "mystery" that scientists (physicists, chemists, biologists) have obstinately tried to solve resorting to the most advanced investigation techniques available

each time. This article aims at providing an outline of the present knowledge of the subject through a synthesis of a few of the main studies on the properties of water published during the last forty years. The first part (sect. 2) reports a survey of the physical properties of water which are most important for the terrestrial environment. The successive sections (3-6) describe the stages of the molecular approach to the understanding of water properties in the solid and liquid states. The route starts from the description of the structural, electric and dynamic properties of the isolated water molecule (sect. 3), goes on analysing the intermolecular forces that bring about the formation of a linear hydrogen bond in the water dimer (sect. 4) and ends up with the interpretation of the properties of ordinary ice (ice I, sect. 5) and of liquid water (sect. 6) on the basis of the hydrogen bonding as the structure determining factor. According to the model accepted today, the local order in liquid water is traceable to a defective network of hydrogen bonds distorted to varying degrees, whereas the hexagonal lattice structure of ice I is due to the existence of an almost complete network of "linear" hydrogen bonds.

IMPORTANZA DELL'ACQUA

Il biochimico Albert Szent-Giörgyi, premio Nobel 1937 per la medicina, ha chiamato l'acqua "la matrice della vita", una felice definizione che identifica l'acqua come la sostanza chimica più importante e indispensabile fra tutte quelle presenti sulla terra. L'acqua era già abbondante su questo pianeta prima della comparsa della vita ed ha contribuito più di ogni altra sostanza a modellare il nostro ambiente biologico. È un costituente essenziale delle cellule animali e vegetali ed esercita una vitale influenza sulle proprietà strutturali e funzionali dei biopolimeri (acidi nucleici e proteine). A parte il suo coinvolgimento nei processi biologici, l'acqua ha un ruolo di primo piano anche in chimica, fisica, meteorologia, geologia ed è risorsa fondamentale per gran parte delle attività umane (agricoltura, industria, ...) per cui la sua distribuzione ha evidenti riflessi economici, sociali e politici.

Tutto ciò spiega e giustifica pienamente il grande impegno profuso dalla ricerca fondamentale nella formulazione di attendibili teorie quantitative per la descrizione dell'acqua come sostanza pura. Negli ultimi decenni queste ricerche hanno registrato notevoli progressi grazie all'affinamento delle tecniche sperimentali ma soprattutto all'avvento di potenti calcolatori elettronici che ha consentito decisivi sviluppi nella elaborazione numerica degli aspetti quantomeccanici e meccanico-statistici del problema.

2 PROPRIETÀ FISICHE DELL'ACQUA

Lo sviluppo di una completa descrizione teorica dell'acqua passa attraverso due fasi di studio che sono caratteristiche dall'approccio chimico-fisico. La prima consiste nella determinazione delle variabili macroscopiche che caratterizzano le differenti fasi termodinamicamente stabili dell'acqua. La seconda fase, consistente nell'approccio cosiddetto microscopico o molecolare, ha il compito di mettere in rela-

(*) Dipartimento di Chimica, Università di Modena e Reggio Emilia

zione le osservabili macroscopiche con la struttura delle molecole e le interazioni intermolecolari. Dall'insieme delle indagini a livello macroscopico emerge che l'acqua possiede una sorprendente serie di proprietà fisiche che ne definiscono il carattere eccezionale. In questo paragrafo vengono elencate e brevemente discusse alcune delle più importanti proprietà. Gran parte di queste proprietà sono deducibili dall'analisi del diagramma di fase $P-V-T$ che è caratteristico di ogni specifica sostanza. La Figura 1 mostra una tipica superficie per una mole di sostanza pura e le proiezioni di questa superficie sui piani $P-\bar{v}$ e $P-T$

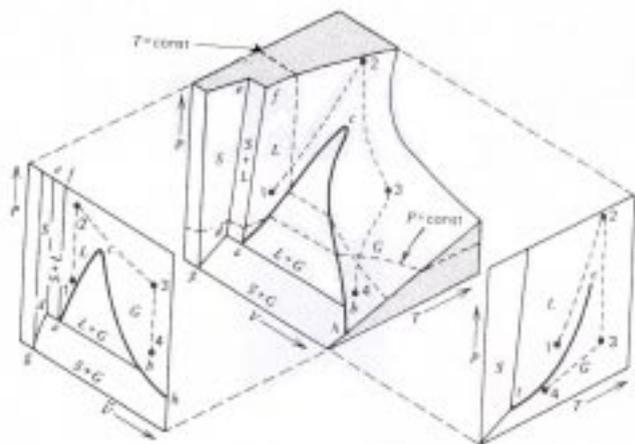
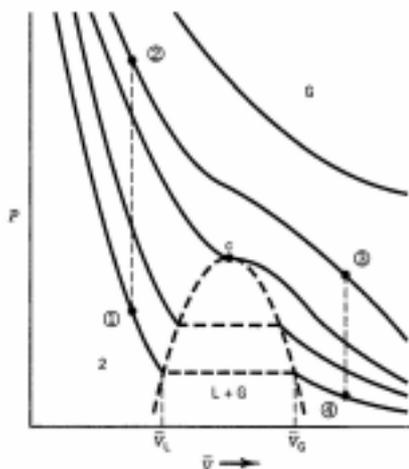


Figura 1- Superficie $P-\bar{v}-T$ per un componente che subisce contrazione nel congelamento (riprodotta da rif.[1]).

Vi sono tre regioni bifasiche [S+G (solido+gas), L+G, S+L] sulla superficie che si intersecano nel punto triplo, t , dove vapore, liquido e solido sono in equilibrio. Nella proiezione $P-T$, che costituisce la più familiare rappresentazione del diagramma di fase, le linee definiscono le condizioni nelle quali due fasi possono coesistere in equilibrio. La linea solido-gas va dal punto triplo allo zero assoluto, mentre la linea liquido-gas va dal punto triplo al punto critico (T_c) oltre il quale ($T > T_c$ e/o $P > P_c$) liquido e gas non sono più distinguibili come fasi separate. Per l'acqua le coordinate del punto critico sono: $P_c = 217.6 \text{ atm}$, $\bar{v}_c = 0.056 \text{ l/mol}$, $T_c = 647.3 \text{ K}$. I fenomeni critici possono essere discussi più efficacemente usando la proiezione $P-\bar{v}$ della superficie $P-\bar{v}-T$ in cui siano evidenziate le isoterme che rappresentano le intersezioni della superficie con piani $P-\bar{v}$ a differenti temperature (Fig.2).



120 **Figura 2-** Isoterme $P-\bar{v}$ di una sostanza pura nella regione del punto critico. Il cammino 1-2-3-4 mostra come il liquido può essere convertito in gas senza la comparsa di una interfaccia fra le due fasi (da rif. [1]).

Il massimo della curva che delimita la regione bifasica L+G è il punto critico dove \bar{v}_L e \bar{v}_G e quindi le densità delle fasi liquida e gassosa, diventano uguali. Il punto critico è un punto di flesso dell'isoterma con $T = T_c$ definito da

La prima di queste condizioni comporta che la comprimibilità isoterma $k = \bar{v}^{-1}(\partial \bar{v} / \partial P)_T$ diventa infinita al punto critico. In pratica il fluido risulta infinitamente comprimibile solo in un intervallo infinitesimo di pressione. A $T > T_c$ il sistema ad un componente prende il nome di *fluido supercritico*. I fluidi supercritici, grazie alle loro eccezionali proprietà solventi, sono molto usati nell'industria estrattiva (estrazione della caffeina dal caffè, estrazione della nicotina dal tabacco, estrazione di composti farmacologicamente attivi da sostanze naturali, ecc.). Alle basse pressioni e alte temperature le isoterme tendono ad andamenti perfettamente iperbolici, specialmente se $T > T_c$, in accordo con la legge dei gas perfetti

$$(1)$$

ma la descrizione delle altre regioni rappresentative del gas denso e del liquido richiede equazioni di stato molto più complesse. La più nota, e meno complicata, di queste equazioni è l'equazione di van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (2)$$

dove a e b sono parametri specifici del sistema che sono stati messi in relazione, rispettivamente, con le forze intermolecolari e con il volume proprio delle molecole (considerate come sfere rigide). Comunque, l'equazione di stato che ha maggiore fondamento teorico è la cosiddetta equazione del viriale che è data in forma di sviluppo di P in serie di potenze di \bar{v}^{-1} , cioè

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} \left[1 + \frac{B}{\bar{v}} + \frac{C}{\bar{v}^2} + \dots \right] \quad (3)$$

dove B, C, \dots sono chiamati secondo, terzo, ... coefficiente del viriale e dipendono da T e dallo specifico sistema. Comunque neppure l'equazione del viriale, che è concepita come uno sviluppo in serie attorno allo stato di gas ideale, può descrivere bene la superficie $P-\bar{v}-T$ nelle regioni delle fasi condensate.

Per concludere questa breve parentesi sui diagrammi $P-\bar{v}-T$ è importante ricordare che le transizioni di fase S-G, S-L, L-G sono accompagnate da discontinuità in molte proprietà (quali per esempio il volume, l'energia interna, l'entalpia, l'entropia) associate ad un cambiamento di pendenza del potenziale chimico. Cambiamenti di fase con queste caratteristiche termodinamiche sono chiamati transizioni di fase del primo ordine.

Sulla base di quanto fin qui detto passiamo ora ad analizzare le speciali proprietà del sistema acqua.

1. L'acqua è l'unico liquido inorganico che si trova allo stato naturale sulla terra. Il carattere eccezionale di questa proprietà emerge chiaramente dal confronto con gli idruri degli elementi confinanti con l'ossigeno nella tavola periodica, per i quali ci si potrebbero aspettare proprietà analoghe. Al contrario NH_3 , HF e H_2S sono tutti gas a temperatura ambiente. Inoltre l'acqua è il solo composto chimico che si trova sulla terra in tutti e tre gli stati fisici: solido, liquido, vapore. La Tabella 1 consente un dettagliato confronto fra acqua, ammoniaca, acido fluoridrico e acido solfidrico per ciò che riguarda la temperatura di fusione ed ebollizione alla pressione atmosferica e la permittività relativa che sarà discussa in un punto successivo.

Tabella 1. Proprietà dell'acqua e liquidi affini (dati da rif. [2]).

	NH_3	H_2O	HF	H_2S
p.f./K	195	273	184	187
p.eb./K	240	373	293	212
liq.range/K	44	100	109	25
ϵ_r	25(195 K)	79(298 K)	84(273 K)	9(187K)

Un rapido esame della tabella illustra la posizione anomala dell'acqua: alta temperatura di fusione (273 K) e largo intervallo di temperatura della fase liquida (100 K). Anche l'HF liquido ha un elevatissimo "range" di temperatura (109 K) che è tuttavia fissato a valori di T molto più bassi.

2. La fusione del ghiaccio è accompagnata da contrazione. Alla pressione di un atmosfera il volume molare diminuisce da 19.66 cm^3 per il ghiaccio a 18.0182 cm^3 per l'acqua liquida alla stessa temperatura, con una perdita dell'8.3%. Questa proprietà è molto rara fra tutte le sostanze chimiche e, considerando gli elementi puri, è condivisa solo dal germanio e dal bismuto. La contrazione di volume nella fusione fa sì che la temperatura di fusione diminuisca all'aumentare della pressione e ciò si manifesta nel diagramma P, T attraverso una pendenza negativa della linea di confine fra solido e liquido che contrasta con la pendenza positiva osservata per le altre sostanze. Nella Figura 3 il comportamento anomalo dell'acqua è confrontato con quello della CO_2 scelta come esempio di comportamento "ortodosso".

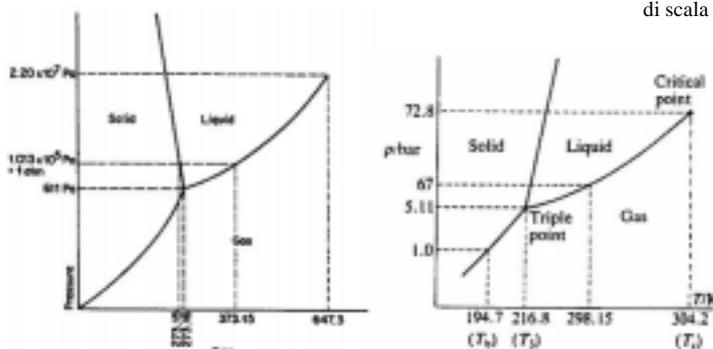


Figura 5 - Diagrammi di fase $P-T$ sperimentali per la l'acqua (a sinistra; da rif. [2]) e la CO_2 (a destra; da rif. [3]). (n.b. 1 bar = 0.987 atm).

3. La densità raggiunge il suo valore massimo nella fase liquida. Dopo la fusione, il riscaldamento del liquido porta a un ulteriore aumento della densità fino alla temperatura di $3.98 \text{ }^\circ\text{C}$, con un corrispondente cambiamento dello 0.013% del volume molare. Nessun altro liquido conosciuto mostra analogo massimo della densità al di sopra del suo punto di fusione normale. Aumentando la pressione, la temperatura del

massimo di densità diminuisce e raggiunge $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\sim 190 \text{ atm}$. **4.** Nello stato solido cristallino sono state identificate numerose fasi. L'usuale termine "ghiaccio" si riferisce alla fase solida che si forma per congelamento dell'acqua alla pressione atmosferica. Nel quadro più generale dell'acqua allo stato solido questa forma prende il nome di ghiaccio-I o ghiaccio-Ih per specificare la struttura esagonale. La Fig.4 mostra che alle alte pressioni compaiono differenti fasi solide chiamate ghiaccio-II, III, V, VI ed altre ancora, ghiaccio-VII, VIII, IX, non riportate nel diagramma. A differenza delle forme III, V, VI e VII, le fasi II, VIII e IX non possono essere ottenute direttamente dall'acqua liquida. Alle alte pressioni l'acqua può essere solidificata a temperature molto maggiori di $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Per esempio la forma VII, che esiste solo a pressioni $> 25 \cdot 10^3 \text{ atm}$., si forma dal liquido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

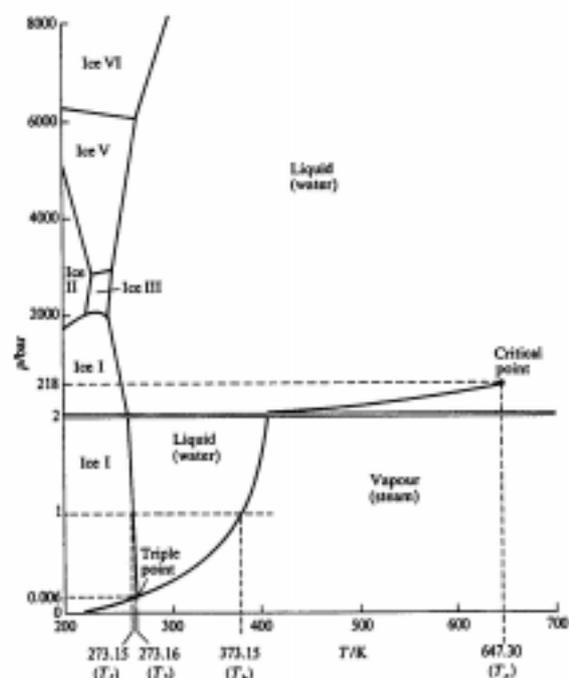


Figura 4 - Proiezione $P-T$ del diagramma di fase dell'acqua comprendente la regione delle alte pressioni (da rif. [3]). Notare il cambiamento di scala a 2 atm.

L'esistenza di numerose strutture cristalline suggerisce che le interazioni fra molecole d'acqua devono essere alquanto complesse. Infatti, pur rinviando ogni considerazione teorica ai paragrafi successivi, si può affermare che la molteplicità delle strutture cristalline è incompatibile con l'idea che l'acqua sia formata da molecole sferiche interagenti mediante potenziali dipendenti solo dalla distanza.

5. L'acqua liquida ha una capacità termica molto alta ($75.3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) che si riduce a metà del suo valore passando alla fase solida ($37.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) o a quella vapore ($33.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Questa anomalia gioca un ruolo fondamentale nel mantenimento delle condizioni di vita sul nostro pianeta. Infatti, grazie a questa proprietà gli oceani sono in grado di immagazzinare un'enorme quantità di energia che, distribuita attraverso le correnti, garantisce climi tem-

perati su gran parte della superficie terrestre. Ad esempio la corrente del Golfo scorre su un fronte di 150 Km dal Golfo del Messico all'oceano artico con un flusso di ~100 Km³ di acqua all'ora. Considerando che la caduta globale di temperatura dell'acqua è di 20 °C, la corrente cede all'ambiente ~10¹⁶ KJ all'ora. Per apprezzare l'entità di questo scambio termico basta pensare che tutto il carbone estratto in un anno nel mondo potrebbe fornire energia a questa velocità solo per 12 ore.

6. L'acqua è uno dei liquidi con più elevata costante dielettrica. Questa proprietà è alla base della capacità dell'acqua di sciogliere solidi ionici. È ben noto che nel vuoto l'energia di interazione fra due cariche elettriche q_1 e q_2 poste alla distanza R è data dalla legge di Coulomb

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4)$$

dove ϵ_0 è la permittività del vuoto che vale $8.854 \cdot 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹. Se le cariche non sono nel vuoto, l'energia elettrostatica è modificata dal mezzo. Se la distanza R è grande rispetto alle dimensioni delle molecole del mezzo, questo può essere trattato come un continuo le cui proprietà elettriche sono caratterizzate da un parametro ϵ_r chiamato costante dielettrica (o permittività relativa) che può essere determinata confrontando la capacità di un condensatore piano in assenza (C_0) e in presenza (C) del dielettrico fra le armature. Allora si può scrivere

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

La Tabella 2 mostra le costanti dielettriche di alcuni liquidi comuni (vedi anche l'ultima riga di Tab.1) e mette in evidenza che la polarità delle molecole è condizione necessaria per la comparsa di un elevato valore di ϵ_r . In termini di costante dielettrica del mezzo l'energia di interazione di due cariche è data da

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (6)$$

Considerando che per tutti i liquidi $\epsilon_r > 1$, l'effetto del mezzo sarà quello di indebolire l'interazione fra le cariche elettriche rispetto al vuoto. Ad esempio, l'acqua ($\epsilon_r=79$ a 25°C) riduce l'energia delle interazioni interioniche di quasi due ordini di grandezza rispetto al loro valore nel vuoto.

Comunque per quanto riguarda il ruolo della costante dielettrica è necessario fare due osservazioni. Prima di tutto

Tabella 2. Costanti dielettriche, ϵ_r , di alcuni liquidi e momenti di dipolo, μ , delle loro molecole allo stato gassoso (dati da rif. [2]).

	T/K	ϵ_r	μ /Debye
CCl ₄	298	2.23	0
C ₆ H ₆	298	2.27	0
C ₆ H ₅ NO ₂	298	34.8	4.22
CH ₃ OH	298	32.6	1.70
CHONH ₂	293	109	3.73
HCN	293	115	2.92
H ₂ O	298	79	1.85

è un parametro macroscopico che perde ogni significato quando la distanza fra le cariche è dell'ordine delle dimensioni molecolari. Per esempio, se la distanza fra le cariche è di pochi angstroms, cosicché fra di esse si possano sistemare appena una o due molecole, l'energia di interazione non

può essere calcolata mediante l'espressione (6) perché le molecole interposte non possono essere rappresentate come un dielettrico continuo. In secondo luogo, il potere solvente di un liquido nei riguardi degli elettroliti non è legato soltanto alla sua costante dielettrica. Infatti, l'HCN liquido è in generale un solvente peggiore dell'acqua per i solidi ionici sebbene abbia un valore più elevato di ϵ_r (Tabella 2). Queste differenze possono essere adeguatamente spiegate solo nell'ambito di una teoria generale del comportamento dielettrico che metta in relazione con le proprietà molecolari e le forze intermolecolari.

7. L'acqua liquida presenta un minimo nella comprimibilità isoterma. Normalmente la comprimibilità isoterma dei liquidi aumenta con la temperatura. Al contrario la comprimibilità isoterma dell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura dal punto di fusione fino a 46 °C. Questo fenomeno si manifesta a pressione atmosferica e scompare alle alte pressioni (al di sopra di 3·10³ atm.).

8. La viscosità dell'acqua è caratterizzata da un coefficiente di pressione negativo. Nessun altro liquido, di cui sia noto il comportamento sperimentale, presenta la stessa caratteristica. In pratica, al di sotto dei 30 °C l'effetto iniziale di una compressione è quello di aumentare la fluidità. Esiste una diretta relazione fra questa proprietà e l'osservazione che in acqua la conducibilità di un elettrolita aumenta con la pressione.

3 LE PROPRIETA' DELLA MOLECOLA D'ACQUA

Il primo passo nell'approccio microscopico alle proprietà fisiche dell'acqua consiste nella determinazione delle proprietà strutturali, elettriche e dinamiche della molecola d'acqua isolata. Ciò può essere fatto teoricamente, per risoluzione diretta della pertinente equazione di Schrödinger molecolare, o attraverso una dettagliata analisi spettroscopica sull'acqua vapore. Indipendentemente dall'approccio teorico o sperimentale, una prima importante osservazione è che per quanto riguarda le acque naturali lo studio può essere limitato allo stato elettronico fondamentale. Infatti la prima transizione elettronica della molecola d'acqua cade a ~165 nm mentre al livello del mare il cut-off della radiazione solare dalla parte delle corte lunghezze d'onda è a ~320 nm (sebbene all'esterno dell'atmosfera lo spettro solare si estenda fino a <200 nm).

Di seguito sono riportate le principali proprietà della molecola d'acqua determinate sperimentalmente, ricordando comunque che molte di esse sono state riprodotte con buona precisione mediante calcoli quantomeccanici. Dalla spettroscopia rotazionale e vibrorotazionale è risultato che lo stato fondamentale è non-lineare, con simmetria C_{2v} .

I valori delle lunghezze di legame O-H e dell'angolo di legame HÔH sono dati nella Tabella 4 insieme ai corrispondenti valori misurati per l'acqua completamente e parzialmente deuterata.

Tabella 3. Proprietà strutturali^a e momenti di dipolo elettrico^b delle molecole ¹H₂O, e ²H₂O e ¹H²HO.

	¹ H ₂ O	² H ₂ O	¹ H ² HO
r_{O-H} /pm	95,75	95,72	95,71
HÔH /gradi	104.474°	104.523°	104.529°
μ /Debye	1.8546±4.10 ⁻⁴	1.8545±4.10 ⁻⁴	-

^ada rif.[4] ^bda rif.[5]

Da notare la sostanziale indipendenza dei parametri geometrici dalla sostituzione isotopica, che consegue dalla validità della separazione di Born-Oppenheimer. Una importante caratteristica della molecola d'acqua isolata è che l'angolo di legame $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ è solo leggermente più piccolo dell'angolo tetraedrico ideale

$$\theta_t = 109.4719^\circ$$

cioè dell'angolo sotteso da due vertici di un tetraedro regolare al centro del tetraedro stesso. L'importanza dell'angolo tetraedrico in chimica strutturale nasce ovviamente dalla ibridizzazione sp^3 degli orbitali atomici per gli elementi della prima riga del sistema periodico. Allora, in un certo senso, la struttura sperimentale della molecola d'acqua è in accordo con il modello empirico proposto da Bjerrum nel 1952 [6] (Figura 5) in cui l'atomo di ossigeno è collocato al centro di un tetraedro regolare ai cui vertici sono sistemate quattro cariche puntiformi alla distanza di 0,1 nm.

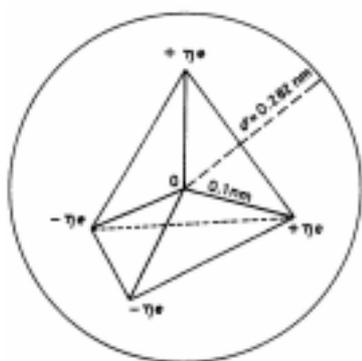


Figura 5 - Modello "four-point-charge" proposto da Bjerrum [6] per la molecola d'acqua (da rif.[7]).

Due delle cariche sono positive e si trovano sugli atomi di idrogeno mentre le altre due sono negative e si trovano in posizioni che identificano i centri della densità dei due doppietti elettronici. Come vedremo nei prossimi paragrafi, il modello tetraedrico di Bjerrum, appositamente modificato per tener conto dei risultati quantomeccanici, si è dimostrato di grande utilità nella descrizione teorica delle proprietà fisiche dell'acqua nelle fasi condensate. La Tabella 3 mostra anche i valori del momento di dipolo elettrico ottenuti da misure molto accurate basate sull'effetto Stark, per $^1\text{H}_2\text{O}$ e $^2\text{H}_2\text{O}$ in bassi stati rotazionali (rotationless dipole moments) [5]. Anche in questo caso l'uguaglianza dei momenti di dipolo per $^1\text{H}_2\text{O}$ e $^2\text{H}_2\text{O}$ è scontata, visto che la distribuzione di carica, così come la geometria di equilibrio, non è influenzata dalla sostituzione isotopica. È opportuno qui ricordare un'altra importante proprietà elettrica molecolare: la polarizzabilità. In breve, in presenza di un campo elettrico esterno la distribuzione di carica di una molecola subisce una distorsione che da luogo ad un momento di dipolo indotto. Se il campo applicato non è troppo forte il modulo del momento di dipolo indotto è dato semplicemente da

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad (7)$$

dove E è il campo e α è la polarizzabilità molecolare che, nel SI, risulta avere le unità

$\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^2$. Per comodità, di solito viene riportato il valore di

$\alpha' = \alpha / 4\pi\epsilon_0$ che ha le dimensioni di un volume essendo

$[\epsilon_0] = [\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}]$ Per l'acqua, il valore di α' determinato speri-

Settembre - Ottobre 2004

mentalmente è

$$\alpha' = 1,467 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (8)$$

Passiamo infine all'analisi delle vibrazioni molecolari. La Figura 6 mostra le direzioni del moto molecolare in ciascuno dei tre modi normali dell'acqua.

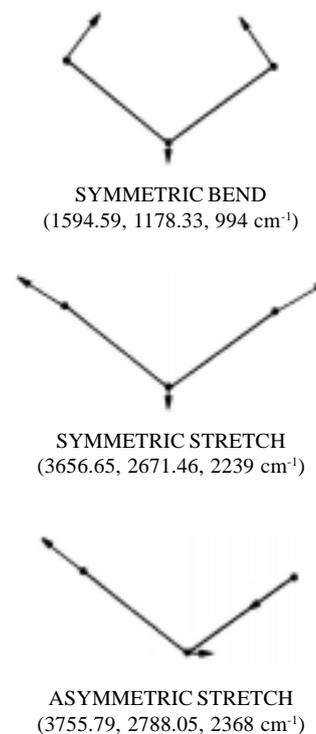


Figura 6 - Direzioni del moto molecolare per i modi normali della molecola d'acqua. Fra parentesi sono riportate per ciascun modo normale le relative frequenze (esprese come numeri d'onda) per $^1\text{H}_2\text{O}$, $^2\text{H}_2\text{O}$ e $^3\text{H}_2\text{O}$ (con ^{16}O) (da rif.[8]).

Due dei modi mantengono la simmetria molecolare C_{2v} , e siccome modificano principalmente l'angolo di legame e le lunghezze di legame, sono denominati rispettivamente bending simmetrico e stretching simmetrico. Il terzo modo normale coinvolge esclusivamente le oscillazioni in opposizione di fase delle due distanze O-H ed è chiamato stretching asimmetrico. La Figura 6 mostra che l'aumento della massa isotopica dell'idrogeno causa una netta diminuzione in tutte e tre le frequenze vibrazionali, attraverso un aumento delle masse ridotte dei moti nucleari. Naturalmente una sostituzione isotopica parziale, per esempio con formazione della molecola $^1\text{H}^2\text{HO}$, fa scomparire le caratteristiche di simmetria dei tre modi normali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. A. Alberty e R. J. Silbey, *Physical Chemistry*, II ediz., capitolo 1, J. Wiley, New York, (1997).
- [2] J. N. Murrell e A. D. Jenkins, *Properties of Liquids and Solutions*, capitoli 1-3 e 8, J. Wiley, New York, (1994).
- [3] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, IV ediz., capitoli 6 e 22, Oxford University Press, (1990).
- [4] W. S. Benedict, N. Gailar e E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24**(1956)1139.
- [5] T. R. Dyke e J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* **59**(1973)3125.
- [6] N. Bjerrum, *Science* **115** (1952) 385.