

urti delle molecole sono ora più frequenti e mediamente più violenti, ma anche perché la maggiore intensità del moto di agitazione termica rende ora possibile la presenza di un maggior numero di molecole per unità di volume in seno al vapore, nonostante ciò implichi una maggior intensità delle interazioni attrattive tra molecole.

5. Per quanto visto, la tensione di vapore – massima pressione che un determinato vapore può fornire a una data temperatura – può anche essere definita come *la massima pressione alla quale il vapore può essere assoggettato*. Il diagramma di stato temperatura/pressione mostra in effetti che se, per una data temperatura, la pressione esercitata sul vapore supera un certo valore limite, la linea che separa il campo di esistenza del vapore dal campo di esistenza del liquido viene oltrepassata, il che indica che si è verificata la condensazione.

6. Tutto questo risulta meglio chiarito se, in un diagramma pressione-volume (fig.2), si esamina l'andamento sperimentale delle linee isoterme (denominate **curve di Andrews**): le linee cioè che rappresentano gli stati di equilibrio aventi in comune uno stesso valore della temperatura. Per fissare le idee, supponiamo che un certo quantitativo di anidride carbonica allo stato gassoso sia contenuto, *in assenza di qualsiasi altro gas o vapore*, entro un contenitore chiuso ermeticamente a mezzo di un pistone scorrevole.

Se la temperatura è mantenuta a valori superiori al valore critico (in questo caso,  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) il volume può essere fatto diminuire (linea 1 nel diagramma) senza che ciò debba a un certo punto determinare il passaggio allo stato liquido: siamo in presenza di un *gas*.

7. Se invece la progressiva diminuzione del volume si verifica (linea 2 nel diagramma) a temperature uguali o inferiori al valore critico (e superiori al valore del punto triplo, in questo caso  $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) l'avvicinamento delle molecole di vapore non può proseguire al di là di un certo limite, in corrispondenza del quale la pressione raggiunge un valore massimo che rappresenta la tensione di vapore dell'anidride carbonica a quella data temperatura: se il volume viene fatto diminuire ulterior-

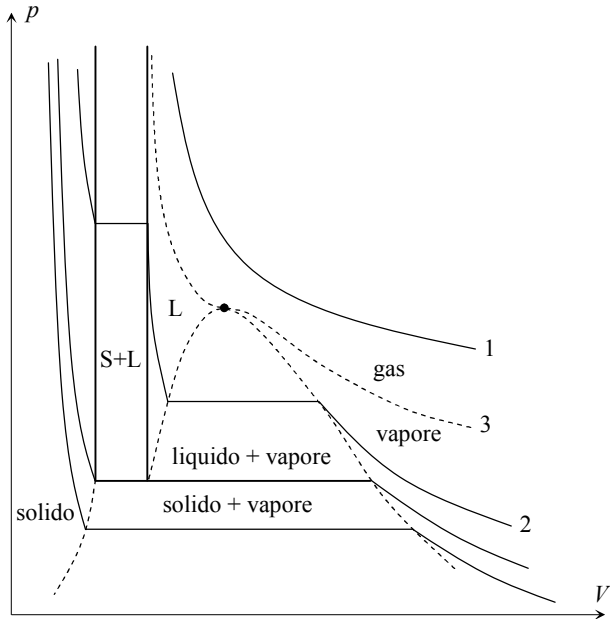


Fig. 2

mente, una frazione via via più grande del vapore condensa, cosicché in seno al vapore il numero di molecole per unità di volume (e quindi la pressione esercitata *dal* e *sul* vapore) rimane costante.

Se, nel tratto isobaro di un'isoterma (fig. 3),  $K$  è il punto che rappresenta lo stato del sistema, il **titolo del vapore**, il rapporto cioè tra la massa del vapore e la massa totale, corrisponde al rapporto tra la lunghezza  $AK$  e la lunghezza  $AB$ . Consideriamo in effetti la trasformazione  $B \rightarrow A$  che porta dalla condizione di tutto vapore alla condizione di tutto liquido, e supponiamo che  $1/3$  del vapore sia passato allo stato liquido: la massa del vapore residuo sarà in tal caso  $2/3$  della massa complessiva, il titolo del vapore sarà  $2/3$ ; il volume del vapore sarà  $2/3$  del volume originario  $OB$ , il volume del liquido sarà  $1/3$  del volume finale  $OA$ , il volume totale sarà

$\frac{OA}{3} + \frac{2OB}{3} = \frac{OA}{3} + \frac{2(OA + AB)}{3} = OA + \frac{AB}{3}$ . La posizione del punto  $K$  rappresentativo di tale condizione è quindi tale che  $AK = \frac{2}{3} AB$ .

8. Quando il volume è diminuito fino alla totale scomparsa del vapore, nel contenitore si trova esclusivamente anidride carbonica allo stato liquido: da questo momento in poi, un'ulteriore diminuzione del volume richiede rapidissimi aumenti nel valore della pressione (i liquidi sono praticamente incompressibili). Si noti che, se vogliamo che la temperatura resti costante, alla diminuzione di volume deve fare riscontro – lungo l'intera isoterma – una sottrazione di calore.

9. Se la stessa esperienza viene ripetuta fissando la temperatura a valori più elevati (ma sempre inferiori al valore critico), il fenomeno si ripresenta con le seguenti varianti:

(a) la pressione massima sul vapore (la tensione di vapore) è aumentata;

(b) il volume di «inizio condensazione» è diminuito (a causa della più elevata temperatura del vapore, uno stesso numero di molecole può essere costretto in un minor volume, con aumento delle forze di coesione, prima che la condensazione abbia inizio);

(c) il volume di «fine condensazione» – il volume del cosiddetto *liquido saturo* – è aumentato (la pressione sul liquido è maggiore, ma il volume del liquido è molto più sensibile all'aumento della temperatura che all'aumento della pressione);

(d) in definitiva, è diminuita la lunghezza del tratto isobaro (orizzontale) dell'isoterma, e quindi è diminuita la differenza di densità (volume dell'unità di massa) nelle due condizioni estreme (a destra solo vapore, a sinistra solo liquido);

(e) anche tutte le altre proprietà fisiche (modulo elastico di compressione, viscosità, indice di rifrazione ecc.) hanno, nel liquido saturo e nel vapore, valori via via meno

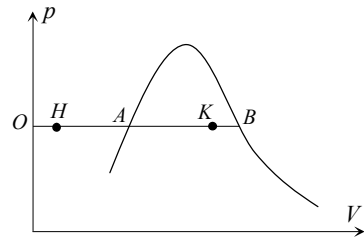


Fig. 3

diversi, e alla temperatura critica non è più possibile distinguere una fase liquida da una fase vapore;

(f) analogamente, a temperature superiori al valore critico non esiste più, in una compressione isoterma, una fase isobara con separazione di due fasi ben distinte. Le proprietà del gas variano in modo graduale da quelle che noi consideriamo tipiche di un gas (piccola densità, grande compressibilità) a quelle che consideriamo tipiche di un liquido (grande densità, piccola compressibilità).

10. Riunendo insieme i punti che, sulle diverse isoterme, individuano la condizione di inizio e fine condensazione, si ottiene una linea caratteristica nota come «campana di Andrews». L'isoterma critica, l'isoterma del punto triplo e la campana di Andrews delimitano nel piano  $p, V$  i campi di esistenza delle diverse fasi. Sopra l'isoterma critica troviamo il campo di esistenza del gas; sotto la campana di Andrews coesistono in equilibrio vapore (saturo) e liquido (oppure vapore e solido, se la temperatura è inferiore al valore del punto triplo, qui 'linea tripla', tratto isobaro della relativa isoterma); a destra della campana di Andrews c'è il campo di esistenza del vapore insaturo (o «surriscaldato»<sup>[13]</sup>), a sinistra c'è il campo di esistenza del liquido (o, a basse temperature, del solido).

11. In applicazione di quanto precede, è utile discutere le due situazioni schematizzate nella figura a lato (fig. 4): la situazione *A* è quella di un liquido in equilibrio col proprio vapore (saturo), *in assenza* di altri gas o vapori; la situazione *B* (nel disegno compaiono dei pallini neri supplementari) si riferisce invece al caso in cui il vapore coesiste con altre sostanze allo stato gassoso (per esempio, aria).

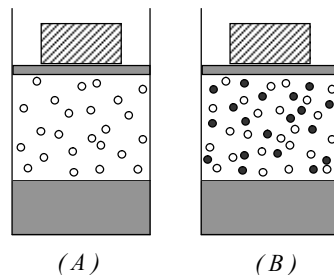


Fig. 4

*Situazione A.* Se la pressione (che il pistone esercita sul vapore sottostante) ha un certo valore, la temperatura ha a sua volta un valore ben preciso, e viceversa: la corrispondenza tra le due variabili è descritta, nel grafico pressione-temperatura, dalla linea della tensione di vapore. Non è possibile modificare il valore di *una sola* delle due variabili senza che l'equilibrio venga compromesso, e una delle due fasi scompare: la linea che separa i due campi di esistenza viene oltrepassata in un senso o nell'altro.

*Situazione B.* Comunque vengano fatte cambiare temperatura o pressione, al di sotto del pistone ci sarà sempre aria, e quindi ci sarà sempre vapore. Se ad esempio aumenta, a temperatura costante, il valore del carico applicato al pistone, il pistone comincia a scendere sottraendo spazio al vapore saturo e costringendo quindi una parte di esso a condensare. La pressione parziale del vapore resta costante, aumenta

<sup>13</sup> La ragione di tale denominazione sta nel fatto che a destra della campana di Andrews la temperatura del vapore è *superiore* al valore di equilibrio (al valore cioè per il quale, sotto la stessa pressione, il vapore è nello stato di saturazione e può quindi coesistere col liquido).

invece la pressione parziale dell'aria: quando la pressione complessiva risale al valore originario, il sistema si trova nuovamente nelle condizioni dell'equilibrio.

12. Se un liquido evapora senza ricevere calore, si raffredda. Dato che le molecole che hanno maggiori probabilità di sfuggire alla coesione molecolare sono le più veloci, man mano che l'evaporazione procede diminuisce nel liquido il valore medio dell'energia cinetica di traslazione, e quindi la temperatura (è ben noto l'effetto di raffreddamento prodotto sulla pelle dalla rapida evaporazione di acqua, o meglio ancora di alcol). *Se vogliamo impedire il raffreddamento di un liquido che sta evaporando, dobbiamo fornirgli calore.*

13. D'altra parte, un processo di evaporazione è in definitiva un processo di aumento della distanza media tra molecole, al quale corrisponde un lavoro resistente compiuto dalle forze di coesione e quindi un rallentamento delle molecole. Per riportare il valore medio dell'energia cinetica delle molecole evaporate al livello originario, per riportare cioè la temperatura del vapore al valore della temperatura originaria del liquido, occorre anche qui fornire calore. **Calore (latente) di evaporazione** è la quantità di calore che occorre somministrare a 1 g di liquido per ricavarne 1 g di vapore saturo nelle stesse condizioni di temperatura (attraversando con ciò da sinistra a destra, nel diagramma di pag. 72, tutto il tratto orizzontale di un'isoterma)<sup>[14]</sup>.

14. Il calore di evaporazione dipende dal liquido che si considera, e per uno stesso liquido è tanto minore quanto più elevata è la temperatura: al limite, *se la temperatura raggiunge il valore critico il calore di evaporazione si annulla*. Nel diagramma  $p, V$  si vede infatti chiaramente che il tratto orizzontale delle isoterme diventa, al crescere della temperatura, sempre più breve: il passaggio dalla condizione tutto liquido alla condizione tutto vapore (saturo) comporta quindi un aumento via via minore della distanza media tra molecole<sup>[15]</sup>.

Per l'acqua, ad esempio, il calore di evaporazione vale 606,5 cal/g a 0 °C, 539 cal/g a 100 °C, 0 a 374 °C.

15. Reciprocamente, da un grammo di vapore saturo si forma, in un processo adiabatico di condensazione, un grammo di liquido a più elevata temperatura: il calore che occorre sottrarre per ottenere da un grammo di vapore saturo un grammo di liquido *nelle stesse condizioni di pressione e temperatura* si chiama **calore di condensazione**. Per una stessa sostanza e per una stessa temperatura, calore di evaporazione e calore di condensazione hanno lo stesso valore.

16. Quando, al crescere della temperatura, la tensione di vapore raggiunge il valore della pressione - ambiente, un liquido entra in **ebollizione**. Così, ad esempio, quando la pressione atmosferica vale 1 atm l'acqua bolle a 100 °C, perché a tale tempe-

<sup>14</sup> Si veda eventualmente al riguardo il capitolo 59 («Niente calore per l'evaporazione») in G. Tonzig, *100 errori di Fisica*.

<sup>15</sup> Ad esempio, nel caso dell'acqua il rapporto tra il volume del vapore saturo e il volume del liquido è 132 000 a 7 °C, 29 000 a 33 °C, 1700 a 99 °C, 900 a 120 °C, 126 a 200 °C, 21 a 302 °C, 1 a 374 °C (si noti che a tale temperatura il volume dell'acqua liquida è più di tre volte superiore a quello normale).

ratura la tensione di vapore dell'acqua è appunto 1 atm. Aumentando quindi la pressione - ambiente, aumenta la temperatura di ebollizione: dalla tabella di pag. 71 si ricava ad esempio che sotto pressione di 2 atm l'acqua bolle a 120 °C, e sotto pressione di 3 atm a 133 °C.

La linea che nel diagramma  $p, T$  fornisce la tensione di vapore in funzione della temperatura, fornisce evidentemente anche la **temperatura di ebollizione** in funzione della pressione (dire che a 100 °C la tensione di vapore dell'acqua è 1 atm, corrisponde a dire che sotto pressione di 1 atm l'acqua bolle a 100 °C).

17. Se un liquido entra in ebollizione, alla somministrazione di calore non fa più riscontro l'aumento di temperatura: il vapore si forma ora non solo in corrispondenza della superficie libera, ma anche in seno alla massa liquida, la quale entra per questo nel ben noto stato di agitazione tumultuosa.

Il fenomeno dell'ebollizione, decisamente complesso, si ricollega sostanzialmente alla circostanza che il liquido contiene sempre microscopiche bollicine gassose (costituite da aria e vapore saturo) che con l'ebollizione salgono in superficie e si rompono liberando il vapore contenuto. Per un liquido disaerato (per esempio, un liquido che è stato sottoposto a prolungata ebollizione) la temperatura di ebollizione può risultare alquanto superiore ai valori normali. La presenza in un liquido di sostanze estranee in soluzione (si pensi all'acqua potabile, o all'acqua del mare) produce una modesta diminuzione nel valore della tensione di vapore. Conseguentemente, la temperatura alla quale un liquido bolle sotto una determinata pressione risulta, per effetto delle impurità contenute, un po' più elevata.

## 7.4 Sublimazione

1. Anche molte sostanze allo stato solido possono evaporare: tale processo si denomina più specificamente **sublimazione**, e con lo stesso termine si indica la solidificazione di un vapore. In ambiente chiuso l'evaporazione di un solido si arresta (in senso statistico, ovviamente) solo se il vapore formatosi raggiunge la saturazione, nel qual caso la sua pressione parziale raggiunge il massimo valore possibile per quella data temperatura: il valore della *tensione di vapore*. La linea che, nel diagramma  $p, T$ , separa il campo di esistenza del solido da quello del vapore fornisce - in funzione della temperatura - la tensione di vapore del solido (e potrà essere denominata *linea di sublimazione*).

2. Per la maggior parte dei solidi la tensione di vapore è così bassa che l'evaporazione non può essere praticamente osservata. Per certe sostanze invece l'evaporazione del solido è facilmente osservabile anche alle normali temperature: è il caso della canfora, della naftalina (si pensi al caratteristico odore del vapore), dello iodio, dell'anidride carbonica (ghiaccio secco), e anche della neve o del ghiaccio. Se l'evaporazione avviene all'aperto, non potendosi verificare la saturazione del vapore la fase solida finisce con lo scomparire del tutto: è ben noto ad esempio che, anche quando la temperatura è così bassa da non consentire la fusione dell'acqua allo stato solido, la neve sui tetti tende a consumarsi lentamente per evaporazione. An-

che la presenza di vapore d'acqua nell'atmosfera delle regioni polari è fondamentalmente conseguenza dell'evaporazione del ghiaccio.<sup>[16]</sup>

3. L'evaporazione isoterma dell'unità di massa di una sostanza solida richiede l'apporto di una ben precisa quantità di calore, che chiameremo **calore di sublimazione**. Chiameremo calore di sublimazione anche il calore che occorre sottrarre all'unità di massa di un vapore saturo per determinarne, a mezzo di un'opportuna diminuzione del volume, il passaggio isoterma allo stato solido.

4. Possiamo ora completare l'esame del diagramma di stato pressione-volume (pag. 72). Il volume di un vapore insaturo, mantenuto a una temperatura costante *inferiore* al valore del punto triplo, non può diminuire illimitatamente: a un certo punto il vapore è saturo, e allora il valore medio della distanza tra molecole contigue non può essere diminuito ulteriormente senza che prevalgano gli effetti della coesione molecolare. Perciò, man mano che il volume complessivo diminuisce, una frazione via via più grande del vapore cristallizza passando allo stato solido. Quando tutto il vapore è scomparso, una ulteriore, modesta diminuzione del volume comporterebbe un enorme aumento della pressione (nel diagramma  $p, V$  le isoterme dei solidi – come quelle dei liquidi – risultano pressoché verticali). Al variare della temperatura costante a cui si opera, le isoterme che dal vapore portano al solido si spostano nel diagramma e si modificano in modo analogo alle isoterme vapore-liquido.

6. Per le sostanze che, come l'acqua, hanno un volume specifico più grande allo stato solido che allo stato liquido, il diagramma  $p, V$  presenta varianti (la linea che separa il solido dal liquido si trova *a destra* di quella che separa il liquido dal vapore saturo) sulle quali non sembra qui il caso di insistere.

---

<sup>16</sup> Sul fenomeno della sublimazione perdurano stranamente idee sbagliate: in particolare, l'idea che la sublimazione si possa verificare solo se, con l'innalzamento della temperatura, la tensione di vapore raggiunge il valore della pressione atmosferica. Si veda eventualmente al riguardo il capitolo 61 («La vera storia del ghiaccio secco») in G. Tonzi, *100 errori di Fisica*.

## QUESITI E PROBLEMI

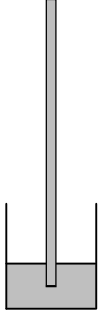
- 1 Il concetto di «calore di fusione» non può venire riferito a solidi amorfi come ad esempio il vetro (*vero/falso*).
  - 2 Se volessimo determinare sperimentalmente il valore del calore di fusione, dovremmo preoccuparci di mantenere il più possibile costante il valore della pressione (*vero/falso*).
  - 3 Miscelando 5 kg di ghiaccio a  $-18^\circ\text{C}$  con  $N$  kg d'acqua a  $60^\circ\text{C}$  sotto pressione di 1 atm si è ottenuta la fusione di 3,5 kg di ghiaccio. Determinare  $N$ .
  - 4 La parte inferiore di una canna verticale, completamente piena d'acqua e chiusa sia superiormente che inferiormente, viene affondata nell'acqua contenuta in un contenitore aperto (fig. 5/A). Se, a un certo punto, l'imboccatura inferiore viene aperta (fig. 5/B), una parte dell'acqua contenuta nella canna si trasferisce nel contenitore. Posto che la pressione atmosferica sia uguale a 1 atm, si chiarisca a quale valore si stabilizza il dislivello tra i due vasi comunicanti (il contenitore e la canna) a 0, a 80 e a  $100^\circ\text{C}$ . Si ipotizzi la totale mancanza di aria sopra il liquido contenuto nella canna.
- 

Fig. 5/A

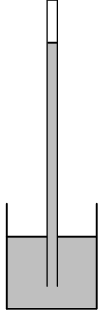


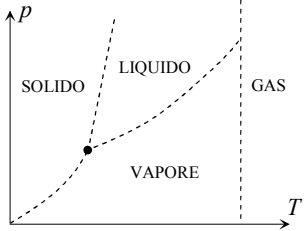
Fig. 5/B
- 5 Un cilindro verticale, chiuso superiormente da un pistone scorrevole di massa trascurabile sul quale agisce una pressione esterna di 1,5 atmosfere, contiene aria. La temperatura interna del cilindro viene mantenuta a  $120^\circ\text{C}$ . Stabilire se, in seguito all'introduzione nel cilindro di acqua allo stato liquido, (a) si forma vapore saturo, (b) si forma vapore insaturo, (c) non si forma vapore.
  - 6 Un cilindro verticale chiuso superiormente a mezzo di un pistone scorrevole, contiene un liquido in equilibrio con aria e col suo vapore: la temperatura è mantenuta costante. Se la posizione del pistone viene modificata, varia il volume occupato dal vapore, e in fase vapore il numero di molecole per unità di volume: (a) varia in proporzione al volume, (b) resta costante, (c) varia in proporzione inversa.
  - 7 È possibile far bollire l'acqua a  $10^\circ\text{C}$ ?
  - 8 La linea che, nel diagramma  $p, T$  (fig. 6), separa il campo di esistenza del vapore da quello del liquido, fornisce, in funzione del valore della pressione atmosferica,
    - (a) la temperatura a partire dalla quale è possibile l'evaporazione (*vero/falso*),
    - (b) la temperatura oltre la quale non è possibile scaldare il liquido (*vero/falso*).
- 

Fig. 6

9 \* Se un vapore saturo è in equilibrio con la fase condensata, quest'ultima è costituita da un liquido oppure da un solido a seconda che la temperatura del sistema sia superiore o inferiore al valore del punto triplo (*vero/falso*).

10 All'interno di un recipiente chiuso di volume costante, contenente aria, viene mantenuta una temperatura costante. Se nel recipiente viene introdotta acqua fino a occupare 1/3 del volume totale (fig. 7/A), la pressione sul liquido è  $p'$ ; se viene introdotta altra acqua fino a che il liquido occupa i 2/3 del volume totale (fig. 7/B), la pressione sul liquido diventa  $p''$ . Risultati: (a)  $p'' = p'$ , (b)  $p' < p'' < 2p'$ , (c)  $p'' = 2p'$ .

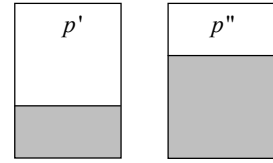


Fig. 7/A

Fig. 7/B

11 Un certo quantitativo di liquido e il relativo vapore si trovano in equilibrio all'interno di un cilindro verticale, chiuso superiormente da un pistone scorrevole sul quale grava un opportuno carico: il cilindro non contiene nessun'altra sostanza. In tali condizioni è possibile ottenere la totale scomparsa del liquido: (a) modificando la temperatura a parità di carico (*vero/falso*), (b) modificando il carico a pari temperatura (*vero/falso*), (c) modificando il volume a parità di temperatura e di carico (*vero/falso*).

12 \* Un recipiente chiuso contiene aria più una certa sostanza chimica  $X$ . Supponiamo che siano note la pressione e la temperatura interne, e che sia noto il diagramma di stato pressione-temperatura della sostanza  $X$ : sarà possibile stabilire in quale stato di aggregazione tale materiale si trova?

13 \* In un diagramma pressione-temperatura, il punto triplo individua l'unica coppia di valori di pressione e temperatura per cui la coesistenza in equilibrio dei tre stati di aggregazione è possibile (*vero/falso*).

14 \* All'interno di un recipiente chiuso si trovano in equilibrio aria più acqua allo stato di vapore, di liquido e di solido. Si spieghi come sarebbe possibile dedurre il valore della temperatura dal valore della pressione parziale dell'aria, tramite il diagramma  $p, T$  dell'acqua.

15 Un contenitore chiuso di volume  $V = 5 \ell$  contiene aria più vapore saturo d'acqua. La pressione interna è 2 atm, la temperatura interna è  $80^\circ\text{C}$ . Supponiamo di voler utilizzare l'equazione di Van der Waals per determinare il quantitativo di vapore: quali valori bisognerebbe introdurre nell'equazione per temperatura, volume e pressione?

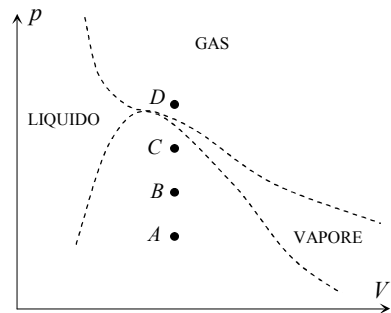


Fig. 8

16 Trasformandosi a volume costante, un sistema fluido si è portato dallo stato  $A$  allo stato  $B$  (fig. 8), poi allo stato  $C$ , infine allo



stato  $D$ . Si mostri quale potrebbe essere l'andamento di una simile trasformazione nel diagramma  $p, T$ .

- 17 Un recipiente di volume costante  $12 \ell$ , entro il quale viene mantenuta una temperatura di  $100^\circ\text{C}$ , contiene aria sotto una pressione di  $30 \text{ atm}$ . Qual è il massimo quantitativo d'acqua che possiamo introdurre se vogliamo che l'acqua evapori completamente?
- 18 \* Un recipiente cilindrico, entro il quale viene mantenuta una temperatura di  $120^\circ\text{C}$ , è chiuso superiormente da un pistone scorrevole di massa trascurabile sul quale viene esercitata dall'alto una pressione costante di  $3 \text{ atm}$ . Inizialmente, al di sotto del pistone si trovano  $6 \ell$  litri d'aria. Successivamente, viene introdotta acqua in quantità tale da non poter evaporare completamente.
- (a) Si chiarisca il motivo per il quale, man mano che l'acqua viene introdotta, la pressione parziale del vapore aumenta.
- (b) Si spieghi il motivo per il quale, una volta raggiunta la saturazione, l'ulteriore introduzione di acqua non aumenta il quantitativo di vapore.
- (c) Si determini la pressione a cui alla fine è sottoposto il liquido.
- (d) Si determini il quantitativo di vapore formatosi.
- 19 Un recipiente di volume costante  $12 \ell$ , entro il quale viene mantenuta la temperatura di  $100^\circ\text{C}$ , contiene aria compressa a  $3 \text{ atm}$ . Nel recipiente viene introdotta acqua: a evaporazione ultimata, il volume dell'acqua è  $6 \ell$ . Determinare: (a) la pressione sulla superficie libera del liquido, (b) quanta acqua è stata introdotta nel recipiente.
- 20 \* All'interno di un recipiente cilindrico, chiuso da un pistone scorrevole di massa trascurabile sul quale viene esercitata dall'alto una pressione costante di  $1,5 \text{ atm}$ , si trovano  $20 \ell$  d'aria. La temperatura interna viene mantenuta al valore di  $100^\circ\text{C}$ . Si spieghi come sarebbe possibile stabilire se  $360 \text{ g}$  d'acqua, introdotti nel cilindro, potranno evaporare completamente.
- 21 All'interno di un recipiente chiuso si trovano in equilibrio aria + vapore d'acqua ( $30 \text{ g}$ ) + acqua allo stato liquido ( $250 \text{ g}$ ): il manometro indica una pressione di  $5 \text{ atm}$ , la temperatura è mantenuta al valore di  $100^\circ\text{C}$ . Si determini:
- (a) il quantitativo di vapore quando il volume viene diminuito fino a che la pressione sale a  $13 \text{ atm}$ ,
- (b) il quantitativo di vapore se il volume viene fatto aumentare fino a che la pressione scende a  $1 \text{ atm}$ .
- 22 Un recipiente cilindrico, chiuso superiormente mediante un pistone scorrevole, contiene  $100 \text{ g}$  d'acqua in equilibrio con aria e con  $20 \text{ g}$  di vapore d'acqua. La temperatura è mantenuta al valore di  $100^\circ\text{C}$ , la pressione esercitata dal pistone vale  $1,6 \text{ atm}$ . A quale valore deve essere portata la pressione se vogliamo che il cilindro contenga esclusivamente aria e vapore saturo?

## RISPOSTE

- 1 Vero. Il calore di fusione è quello che, in un processo di riscaldamento sotto pressione costante, viene fornito una volta raggiunta la temperatura di fusione, mentre la temperatura si mantiene inalterata: nel caso dei solidi amorfi tale fase isoterma *non esiste*, la temperatura continua a crescere mentre il materiale si rammollisce sempre più.
- 2 Vero. Supponiamo infatti che la pressione aumenti – con aumento della temperatura di fusione, come normalmente accade – dopo che una certa parte del solido è già passata allo stato liquido. In tal caso occorrerà fornire non solo il calore necessario a fondere la parte residua, ma anche il calore necessario a scaldare il liquido già ottenuto e il solido ancora da fondere fino alla nuova temperatura di fusione.
- 3 Il processo di fusione del ghiaccio si arresta quando la temperatura degli  $N$  kg d'acqua è scesa a  $0^\circ\text{C}$ . Scriveremo perciò che il calore perduto dall'acqua è prima servito a scaldare il ghiaccio [calore specifico  $0,48 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ ] fino alla temperatura di fusione, e poi a fonderne una parte:  $[1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})] \times (N \times 10^3 \text{ g}) \times 60^\circ\text{C} = [0,48 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})] \times 5 \times 10^3 \text{ g} \times 18^\circ\text{C} + 80 \text{ cal/g} \times 3,5 \times 10^3 \text{ g}$ . Di qui si ottiene  $N = 5,39 \text{ kg}$ .
- 4 Al di sopra dell'acqua nella canna ci sarà per ipotesi solo vapore saturo d'acqua. Al livello della superficie libera esterna, l'equilibrio del sistema richiede che la pressione sia 1 atm anche all'interno alla canna. La pressione interna è  $p = p_0 + \gamma h$ , dove  $p_0$  è la pressione esercitata sul liquido dal vapore saturo,  $\gamma$  il peso specifico dell'acqua,  $h$  la profondità. A  $0^\circ\text{C}$ , la tensione di vapore dell'acqua è  $4,58 \text{ mmHg} = (4,58/760) \text{ atm} = 0,00603 \text{ atm}$ . La colonna d'acqua nella canna deve quindi dare una pressione supplementare di 0,994 atm. Tenuto conto che la pressione di 1 atm si ottiene con una colonna d'acqua alta 10,33 m, l'altezza raggiunta dall'acqua nella canna al di sopra del livello della superficie libera esterna sarà di  $(10,33 \text{ m/atm}) \times (0,994 \text{ atm}) = 10,27 \text{ m}$ .  
A  $80^\circ\text{C}$  la tensione di vapore è  $355 \text{ mmHg} = (355/760) \text{ atm} = 0,467 \text{ atm}$ . La colonna d'acqua nella canna deve dare una pressione ulteriore di 0,533 atm, corrispondenti a un'altezza di  $(10,33 \text{ m/atm}) \times (0,533 \text{ atm}) = 5,50 \text{ m}$ .  
A  $100^\circ\text{C}$  la tensione di vapore dell'acqua è 1 atm: perciò il livello raggiunto dall'acqua nella canna è lo stesso della superficie libera esterna.
- 5 Si forma vapore insaturo. All'equilibrio, la pressione interna deve valere 1,5 atm come la pressione esterna: la pressione parziale del vapore è quindi sicuramente inferiore al valore di saturazione (2 atm). Il liquido evapora tutto, il vapore formatosi e l'aria si espandono fino a che la pressione interna scende a 1,5 atm.
- 6 Resta costante. Si tratta infatti in ogni caso di vapore saturo a una stessa temperatura, quindi la distanza media tra molecole è in ogni caso la minima compatibile con lo stato di vapore, cosicché la quantità di molecole per unità di volume