

Capitolo 7

Transizioni di fase

7.1 Generalità

1. Lo studio dei cambiamenti dello stato di aggregazione (o «transizioni di fase») viene qui riferito esclusivamente a una categoria molto ristretta di materiali: i cosiddetti «individui chimici», o «sostanze pure»: le sostanze cioè costituite da un unico tipo di molecole. Rientrano in questa categoria gli *elementi*, le cui molecole sono costituite da un solo tipo di atomi (O_2 , Fe, H_2 , S_8 ...) e i *composti*, le cui molecole sono invece costituite da atomi di tipo diverso (H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2SO_4 ...). Per gli altri tipi di materiali, non è possibile parlare di cambiamenti di stato, o quanto meno occorre parlarne in termini più complessi^[1].

2. Le molecole di cui i corpi sono costituiti sono dotate di agitazione termica – tanto più intensa quanto più la temperatura è elevata – e interagiscono in senso attrattivo/repulsivo in dipendenza dalla distanza: man mano che due molecole si avvicinano, la forza con cui si attraggono (*forza di coesione*) cresce rapidamente fino a un massimo, poi bruscamente diminuisce, si annulla e diventa una intensa forza di repulsione. Per effetto dell'agitazione termica le molecole tendono a disaggregarsi, a rendersi indipendenti l'una dalle altre; per effetto dell'interazione con le altre molecole tendono invece a raccogliersi insieme, ad aggregarsi. Se prevale l'effetto dell'agitazione termica i corpi si trovano allo stato gassoso, se prevale l'effetto della coesione i corpi si trovano allo stato solido: lo stato liquido è uno stato intermedio nel quale, per così dire, i due effetti si bilanciano.

3. È dunque prevedibile che in linea generale un cambiamento di stato di aggregazione si possa ottenere sia procedendo per via termica (facendo cioè variare la temperatura e quindi il grado di agitazione termica), sia per via puramente meccanica (facendo cioè variare – a pari temperatura – la pressione esercitata sui corpi e quindi il loro volume, e in definitiva la distanza intermolecolare e l'intensità delle forze di coesione).

Il fatto quindi che una sostanza si trovi in uno stato di aggregazione piuttosto che in un altro dipende da tre circostanze: la sostanza che si considera, la sua temperatura, la pressione che viene esercitata su di essa. Se, per un determinato individuo chi-

¹ Ad esempio: facendo evaporare l'acqua potabile, solo le molecole d'acqua passano allo stato di vapore: i diversi sali disciolti restano in soluzione e, una volta raggiunta la saturazione, «precipitano», separandosi e dando luogo a un residuo solido (spesso impropriamente denominato *calcare*). Il discorso può diventare particolarmente complesso se riferito a una lega metallica a molti componenti, come ad esempio l'acciaio (lega a base di ferro e carbonio, con aggiunta di silicio, nickel, manganese e altro).

mico, vengono fissati i valori di pressione e temperatura, anche lo stato di aggregazione risulta di solito (ma, come si vedrà subito, non sempre) univocamente definito.

4. I campi di esistenza dei diversi stati di aggregazione sono in genere delimitati, in un diagramma pressione/temperatura, in modo analogo a quello mostrato in fig. 1 (per alcune sostanze, come l'acqua, la linea continua che separa il campo del solido dal campo del liquido deve essere sostituita dalla linea a tratteggio). Ogni punto del diagramma (ogni coppia cioè di valori di pressione e temperatura) individua uno stato di aggregazione. Per i punti posti sulla linea che separa due campi di esistenza entrambi gli stati sono possibili, ed è possibile la loro coesistenza in condizioni di equilibrio.

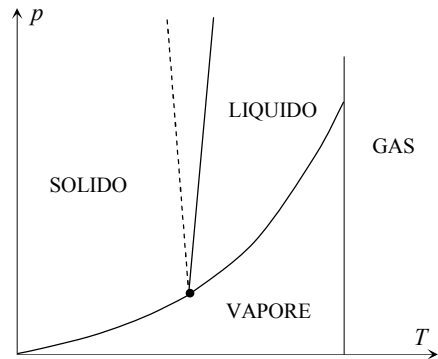


Fig. 1

5. Si tenga però presente che il fatto che i valori di pressione e temperatura portino nel campo di esistenza delle fasi condensate (solido e liquido) non esclude la contemporanea presenza del relativo vapore. Se infatti, come normalmente accade, la pressione viene esercitata sulla fase condensata tramite uno strato d'aria, il solido e il liquido tendono ad evaporare – fino alla saturazione dello spazio disponibile per il vapore – *comunque grande sia la pressione*. Qualora pertanto, per la limitatezza dello spazio disponibile, l'evaporazione non potesse essere completa (si pensi a una bottiglia chiusa contenente acqua), insieme alla fase condensata residua sarà presente, in equilibrio con la fase condensata, anche il corrispondente vapore. La pressione esercitata sulla fase condensata sarà in tal caso la somma di due pressioni parziali: quella prodotta dal vapore (il cui valore è indicato dal diagramma pressione-temperatura) e quella prodotta dall'aria.

6. Ovviamente, ogni sostanza ha i suoi caratteristici *diagrammi di stato*^[2]. Si osservi a tale proposito che ci sono sostanze pure alle quali il discorso sui cambiamenti di stato non può essere riferito nella sua generalità: per alcune sostanze esistono infatti solo due o solo uno stato di aggregazione. Alcune sostanze solide, ad esempio, se vengono sottoposte a riscaldamento finiscono col decomporsi prima di liquefare. Il saccarosio esiste solo come solido, l'acido solforico come liquido o come solido. Al solito, al di là delle nostre schematizzazioni i fenomeni naturali sono in genere molto complessi.

² Sono i diagrammi che (come il diagramma pressione-temperatura, il diagramma pressione-volume e il diagramma volume-temperatura), definiscono i campi di esistenza dei diversi stati di aggregazione.

7.2 Fusione e solidificazione

1. *Fusione* è il passaggio dallo stato solido a quello liquido, *solidificazione* è il passaggio inverso. Per un dato individuo chimico esiste una corrispondenza biunivoca tra pressione e temperatura di fusione. Vale a dire: se, sotto pressione costante, si somministra calore ad una sostanza pura allo stato solido, la temperatura sale fino a un valore ben determinato (**temperatura di fusione**) che dipende sia dalla sostanza su cui si opera, sia dal valore della pressione: a questo punto, un'ulteriore somministrazione di calore innesca il cambiamento di stato. Ad esempio, sotto pressione di 1 atm il «punto di fusione» è $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ per l'acqua, $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$ per il ferro, $-219\text{ }^{\circ}\text{C}$ per l'ossigeno, $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ per l'elio. Si noti che – se la pressione non varia e se la somministrazione di calore è sufficientemente graduale da permettere che tutto il materiale si trovi istante per istante alla stessa temperatura, così da poter parlare di temperatura in modo univoco – *durante tutto il processo di fusione la temperatura resta costante*: il calore fornito al materiale viene utilizzato nel lavoro di disgregazione dell'edificio cristallino, mentre l'energia cinetica del moto di agitazione termica rimane invariata. A liquefazione ultimata, al calore somministrato fa nuovamente riscontro un aumento di temperatura^[3].

2. La fusione comporta per la quasi totalità delle sostanze un lieve aumento del volume, come conseguenza del fatto che nel liquido la distanza media tra molecole è un po' più grande che nel solido. È chiaro che in questi casi la pressione agisce nel senso di contrastare il processo di fusione, e non sorprende che al crescere della pressione cresca (peraltro, molto lentamente) anche la temperatura di fusione: nel diagramma pressione/temperatura la *linea di fusione* – quella che separa il campo di esistenza del liquido dal campo di esistenza del solido – ha quindi pendenza positiva.

3. Per alcune sostanze avviene tuttavia il contrario: la fusione comporta una diminuzione del volume: alla temperatura del cambiamento di stato il liquido ha quindi maggior peso specifico del solido, che viene a galleggiare sul liquido^[4]. Tra queste sostanze anomale occorre citare anzitutto l'acqua (gli *iceberg* galleggiano in superficie ai mari freddi, emergendo per poco meno di un decimo del volume totale), ma anche lo stagno e la ghisa (per i quali il processo di fusione riveste grande interesse tecnico). In questi casi la pressione-ambiente agisce naturalmente nel senso di favorire il processo di fusione, e quindi un aumento della pressione abbassa la tempe-

³ Le modalità della fusione sono diverse per i solidi «amorfi» (come il vetro e il catrame): *non esiste* per tali materiali un edificio cristallino da disgregare, per cui la fusione sotto pressione costante procede con un progressivo aumento di temperatura e un progressivo rammollimento del materiale, senza che una fase liquida si separi da una fase solida. Non è neppure possibile individuare una ben definita temperatura che segni l'inizio del processo.

⁴ Anche per questi materiali la distanza tra molecole adiacenti è maggiore per il liquido che per il solido: tuttavia nel solido le molecole sono distribuite in modo da occupare complessivamente uno spazio maggiore. Attorno a una molecola di H_2O , ad esempio, troviamo quattro molecole nel caso del solido, cinque o più nel caso del liquido.

ratura di fusione^[5]: la linea di fusione presenta perciò una pendenza negativa (linea a tratti nella figura alla pagina precedente).

4. Percorsa nel senso in cui la pressione decresce, la linea di fusione si arresta in corrispondenza di un punto denominato **punto triplo**^[6]: la posizione del punto triplo nel diagramma (il valore cioè delle sue coordinate) è diverso per le diverse sostanze. Esiste dunque un valore limite della pressione – la pressione del punto triplo – al di sotto del quale non è più possibile parlare di fusione perché non è possibile l'esistenza del liquido: il cambiamento di stato porta direttamente dal solido al gas (anzi, come si deve dire con maggior proprietà, dal solido al vapore). Analogamente, il diagramma di pag. 40 mostra che per le sostanze che fondono con aumento del volume (pendenza positiva della linea di fusione) esiste un valore limite della temperatura – la temperatura del punto triplo – al di sotto del quale non è in alcun caso possibile lo stato liquido, mentre per le sostanze che, come l'acqua, fondono con diminuzione del volume è impossibile l'esistenza del solido a temperature superiori a quella del punto triplo^[7].

5. Per ogni individuo chimico esiste un valore ben preciso del **calore di fusione** (o calore «latente» di fusione), del calore cioè necessario alla liquefazione sotto pressione costante (e quindi a temperatura costante) dell'unità di massa (l'aggettivo *latente*, di sapore ormai arcaico, si riferisce alla circostanza che il calore fornito al solido che sta liquefacendo «scompare» senza produrre effetti di riscaldamento). Per una data sostanza, il calore di fusione non varia in modo apprezzabile se, variando la pressione, varia la temperatura del processo di fusione. Un valore particolarmente elevato del calore di fusione spetta all'acqua: 80 cal/g. Per fondere 1 g d'alluminio ne occorrono addirittura 94, ma ne bastano 16 per 1 g d'oro, 14 per 1 g di stagno, 5,5 per 1 g di piombo^[8].

⁵ È classico a tale proposito l'esperimento del «rigelo»: un blocco di ghiaccio viene attraversato da un filo d'acciaio disposto orizzontalmente sopra il ghiaccio in modo da esercitare su di esso, nella ristrettissima zona di contatto, una forte pressione dall'alto verso il basso. L'effetto di tale pressione è quello di ridurre leggermente la temperatura di fusione (7,5 millesimi di grado Celsius per ogni atmosfera di pressione in più, 1 °C ogni 133 atm di pressione in più), cosicché localmente il ghiaccio a 0 °C fonde subito permettendo l'abbassamento del filo, mentre il liquido formatosi si raccoglie al disopra del filo e, non più sottoposto alla pressione del filo, nuovamente solidifica. In definitiva il filo attraversa l'intero blocco di ghiaccio senza che il blocco risulti tagliato in due.

⁶ La ragione di tale denominazione sta nel fatto che, *in assenza d'aria*, solo nelle condizioni di temperatura e pressione definite da tale punto è possibile la coesistenza in equilibrio dei tre stati di aggregazione. Si veda il capitolo 62 («Solo in assenza d'aria») in G. Tonzig, *100 errori di Fisica*.

⁷ Per l'anidride carbonica, le coordinate del punto triplo sono $\theta = -56\text{ °C}$, $p = 3880\text{ mmHg}$. Alle normali pressioni (circa 760 mmHg) non è dunque possibile per l'anidride carbonica lo stato liquido: è noto in effetti che il *ghiaccio secco* con cui si conservano i gelati (CO₂ solida) passa direttamente e completamente allo stato di vapore se posta all'aria aperta. Per l'acqua le coordinate del punto triplo sono $\theta = 0,01\text{ °C}$, $p = 4,58\text{ mmHg}$. L'esistenza di acqua allo stato liquido non è dunque possibile a pressioni inferiori ai 4,58 mmHg (per esempio sulla Luna, dove per l'assenza di atmosfera la pressione è zero).

⁸ L'elevato valore del calore di fusione dell'acqua rende provvidenzialmente lento e graduale lo scioglimento delle nevi invernali ai primi tepori primaverili.

6. Le modalità di un processo di solidificazione (passaggio dal liquido al solido) sono in tutto e per tutto simmetriche rispetto a quelle di un processo di fusione. Le possiamo riassumere nei termini seguenti:

a) per una data sostanza, esiste una corrispondenza biunivoca tra pressione e temperatura di solidificazione: se, operando sotto pressione costante, si sottrae calore al liquido, la temperatura del liquido si abbassa fino a un valore ben preciso, che dipende sia dalla sostanza su cui si opera che dal valore della pressione. A questo punto, un'ulteriore sottrazione di calore determina la progressiva solidificazione del liquido.

b) A parità di pressione, la temperatura di solidificazione di una data sostanza coincide con la temperatura di fusione: nel diagramma temperatura-pressione, la «curva di fusione» è anche «curva di solidificazione».

c) Se la sottrazione di calore è abbastanza graduale, e se non varia la pressione, durante il processo di solidificazione la temperatura del sistema si mantiene costante.

d) Il **calore di solidificazione** è uguale al calore di fusione: la solidificazione (isoterma) di un determinato quantitativo di una certa sostanza comporta la sottrazione di una quantità di calore esattamente uguale a quella che è necessario fornire nel processo inverso (la fusione del solido).

(e) Può verificarsi un fenomeno di «soprafusione»: può cioè accadere che, sottraendo calore con grande gradualità a un liquido, la temperatura si abbassi di alcuni gradi al di sotto del punto di fusione senza che si produca il passaggio allo stato solido. L'assetto molecolare del liquido è in tali condizioni estremamente instabile, ed è sufficiente una minima perturbazione (una lieve scossa, o l'introduzione nel liquido di un «germe di cristallizzazione», cioè di un piccolo cristallo il cui reticolo ha la stessa geometria dei cristalli della sostanza sottoposta a raffreddamento) per innescare immediatamente la solidificazione della massa liquida, mentre la temperatura risale rapidamente al normale valore del cambiamento di stato.

(f) La presenza di sostanze estranee in soluzione nel liquido ha l'effetto di abbassare il punto di fusione. A 1 atm di pressione l'acqua miscelata ad alcool può essere raffreddata di diversi gradi al di sotto dello zero Celsius senza solidificare (è ciò che si ottiene con l'*antigelo* nell'acqua di raffreddamento dei motori delle automobili). L'acqua del mare non solidifica, sotto pressione di 1 atm, a 0 °C ma a -2 °C.

(g) Si osservi ancora che la diminuzione isoterma del volume di un liquido per effetto di un aumento della pressione porta a un certo punto – dopo che la pressione ha raggiunto il valore indicato nel diagramma p,T (pag. 40) dalla linea di fusione – a una progressiva solidificazione (che può essere portata avanti sotto pressione costante sottraendo calore).

7.3 Evaporazione e condensazione

1. **Evaporazione** è il passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso, **condensazione** è il passaggio inverso. Esiste, per ogni sostanza, un valore critico della temperatura (diverso da sostanza a sostanza) al di sopra del quale è possibile solo lo stato gassoso, comunque grande sia il valore della pressione: ciò deriva evidentemente dal fatto che al di sopra della temperatura critica l'agitazione termica è così intensa che i suoi effetti di disaggregazione prevalgono su quelli della coesione molecolare per quanto – a mezzo di elevatissime pressioni – le molecole vengano avvicinate le une alle altre^[9]. Una sostanza che si trovi a temperature superiori al valore critico costituisce un **gas** (in senso stretto), mentre il termine **vapore** designa una sostanza che si trova allo stato gassoso con una temperatura uguale o inferiore alla temperatura critica.

2. Perciò, se un liquido viene introdotto in un recipiente chiuso entro al quale viene mantenuta una temperatura costante, i casi sono due. Se la temperatura supera il valore critico, l'evaporazione del liquido sarà in ogni caso totale. A temperature invece uguali o inferiori al valore critico, la tendenza del liquido all'evaporazione non è illimitata, coinvolge cioè tutto il liquido solo se lo spazio disponibile è sufficientemente grande: in caso contrario, l'evaporazione si arresta (e il livello del liquido non si abbassa più) quando lo spazio disponibile è stato «saturato» dal vapore formatosi: più precisamente, quando la «tensione parziale»^[10] del vapore raggiunge un ben determinato valore limite, che dipende tanto dalla sostanza che si considera che dal valore della temperatura. Un vapore in equilibrio col proprio liquido è un **vapore saturo**: la pressione parziale di un vapore saturo si chiama **tensione di vapore** di quella data sostanza a quella data temperatura.

3. Nel diagramma temperatura-pressione (pag. 40), la linea che separa i campi di esistenza del liquido e del solido dal campo di esistenza del vapore fornisce il valore della tensione di vapore in funzione della temperatura, e indica che al crescere della temperatura cresce *rapidamente* anche la tensione di vapore (o, come si dice, la «volatilità»). Ovviamente, la tensione di vapore è, a pari temperatura, diversa (anche *molto* diversa) per le diverse sostanze. L'alcol comune (alcol etilico) è, a pari temperatura, più volatile dell'acqua, e l'etere etilico (o etere solforico che dir si voglia) è più volatile dell'alcool. A 0 °C la tensione di vapore (misurata in mmHg) è 4,58 per l'acqua, 44,1 per l'alcool, 184,7 per l'etere. A 100 °C, i valori diventano 760 (acqua), 1690 (alcool), 4900 (etere).

La tabella 1 alla pagina seguente mostra il rapido aumento della tensione di vapore dell'acqua al crescere della temperatura. Se partiamo da una temperatura di 30 °C, occorre che la temperatura salga di 130 °C perché la tensione di vapore au-

⁹ La temperatura critica è uguale a 1627 °C per il mercurio, a 374 °C per l'acqua, a 31 °C per l'anidride carbonica, a -119 °C per l'ossigeno, a -240 °C per l'elio.

¹⁰ È la pressione dovuta alle sole molecole del vapore in questione. Se il vapore si trova mescolato ad altri gas o vapori, la pressione complessiva (quella indicata dagli strumenti) è la somma delle rispettive pressioni parziali.

menti di 1 atm. A questo punto, perché la tensione di vapore aumenti ancora di 1 atm basta aumentare la temperatura di 20 °C, poi ne bastano 13, poi 10, poi 8, poi 7, e così via.

4. La tendenza dei liquidi a evaporare trova spiegazione nel fatto che le molecole poste in superficie, animate da agitazione termica e continuamente urtate dalle molecole circostanti, sono nella condizione di poter sfuggire, in conseguenza di un urto particolarmente violento, all'effetto della coesione. La probabilità che ciò accada è tanto più elevata quanto più deboli sono le interazioni attrattive tra molecole adiacenti e quanto più violenta è l'agitazione termica: non sorprende perciò che la tendenza all'evaporazione, diversa a pari temperatura in liquidi diversi, cresca in ogni caso rapidamente al crescere della temperatura.

Accade dunque che, una dopo l'altra, le molecole poste in superficie abbandonano il liquido formando al di sopra di esso il relativo vapore. Al crescere del numero di molecole presenti in fase vapore, diminuisce la loro distanza media e quindi aumenta rapidamente il valore medio dell'interazione attrattiva: se la temperatura non supera il valore critico, esiste un ben determinato valore-limite della distanza media intermolecolare, al di sotto del quale l'interazione attrattiva è così forte da non essere più compatibile con lo stato gassoso. A questo punto l'evaporazione si arresta, nel senso che in un dato intervallo di tempo tante molecole passano in fase vapore quante ritornano in fase liquido: il vapore è saturo, le due fasi – vapore e liquido – coesistono in equilibrio (equilibrio *statistico*, e non statico, in quanto continua a verificarsi lo spostamento di molecole da una fase all'altra). È chiaro allora il motivo per cui, a una data temperatura, la pressione parziale di un vapore saturo (di una data sostanza) assume sempre lo stesso valore: per una data temperatura, il valore della pressione è biunivocamente legato al numero di molecole per unità di volume^[11], e quindi alla distanza media tra molecole contigue. Ed è chiaro che se, a partire da una situazione di equilibrio tra liquido e vapore, la temperatura del sistema viene innalzata, la pressione parziale del vapore aumenta

TENSIONE DI VAPORE DELL'ACQUA	
<i>temperatura (°C)</i>	<i>tensione di vapore</i>
-30	0,39 mmHg
-20	0,96 mmHg
-10	2,16 mmHg
0	4,58 mmHg
15	12,73 mmHg
50	92 mmHg
60	150 mmHg
70	234 mmHg
80	355 mmHg
90	526 mmHg
100	60 mmHg (1 atm)
120	2 atm
133	3 atm
143	4 atm
151	5 atm
158	6 atm
180	10 atm

Tabella 1

¹¹ Pro memoria: la pressione esercitata da un gas è $p = \rho (v_{qm})^2/3$.

anch'essa: non solo perché, con l'aumento della velocità media di traslazione, gli 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

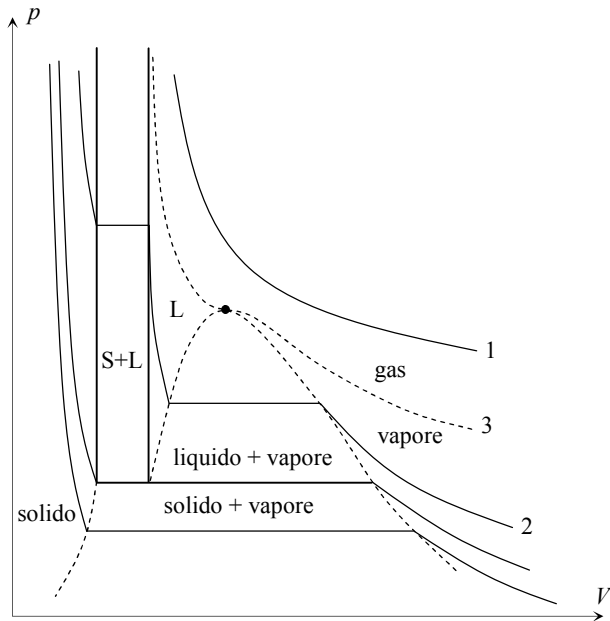


Fig. 2

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 ulteriormente, 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

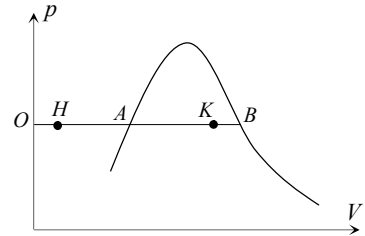


Fig. 3

$$\frac{OA}{3} + \frac{2OB}{3} = \frac{OA}{3} + \frac{2(OA + AB)}{3} = OA + \frac{AB}{3}$$
. La posizione del punto K rappre-

sentativo 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» 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).

In definitiva, è diminuita la lunghezza del tratto isobaro (orizzontale) dell'isoterma, e quindi è diminuita la differenza di volume specifico (volume dell'unità di massa) nelle due condizioni estreme (a destra solo vapore, a sinistra solo liquido). Al valore critico della temperatura (linea 3 nel diagramma) il tratto isobaro si ridu-

ce a un punto («punto critico») in corrispondenza del quale possiamo trovare o solo vapore, o solo liquido (a seconda del senso di percorrenza dell'isoterma).

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), a destra della campana di Andrews c'è il campo di esistenza del vapore insaturo (o «surriscaldato»^[12]), 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).

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 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

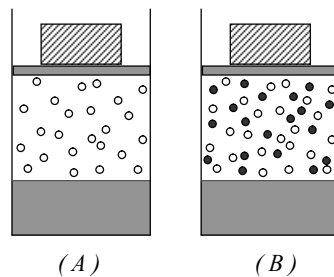


Fig. 4

¹² 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).

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 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 pressione e temperatura (attraversando con ciò da sinistra a destra – nel diagramma di pag. 46 – tutto il tratto orizzontale di un'isoterma).^[13]

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.^[14]

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 temperatura la tensione di vapore dell'acqua è appunto 1 atm. Aumentando quindi la pressione-ambiente, aumenta la temperatura di ebollizione: dalla tabella di pag. 45 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 fun-

¹³ Si veda il capitolo 59 («Niente calore per l'evaporazione») in G. Tonzig, *100 errori di Fisica*.

¹⁴ 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).

zione della pressione (dire che a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la tensione di vapore dell'acqua è 1 atm, corrisponde a dire che sotto pressione di 1 atm l'acqua bolle a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

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. Anche la presenza di vapore d'acqua nell'atmosfera delle regioni polari è fondamentalmente conseguenza dell'evaporazione del ghiaccio.^[15]

¹⁵ 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 in proposito il capitolo 61 («La vera storia del ghiaccio secco») in G. Tonzig *100 errori di Fisica*.

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. 46). 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.

Quesiti e problemi a pag. 141

