

Unità Didattica N° 18

Gli stati di aggregazione della materia ed i loro cambiamenti

- 1) Una prima discussione qualitativa sui cambiamenti di stato**
- 2) Fusione e solidificazione**
- 3) Il rigelo**
- 4) Vaporizzazione: evaporazione ed ebollizione**
- 5) Condensazione e liquefazione**
- 6) Comportamento di fluidi reali : esperienze di Andrews**

Una prima discussione qualitativa sui cambiamenti di stato

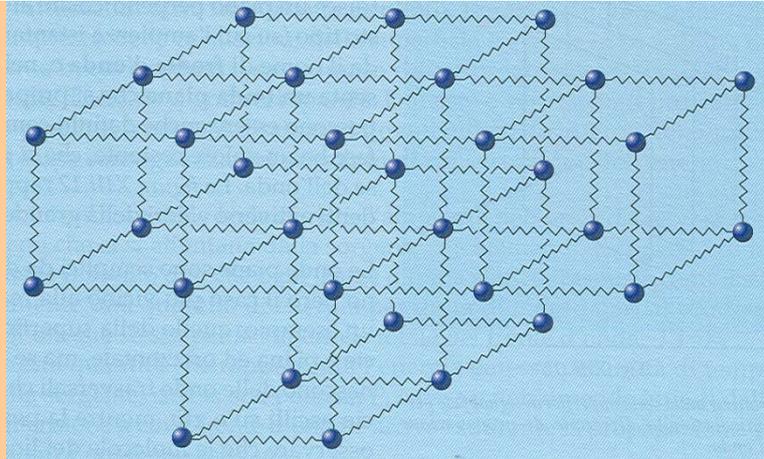
Secondo un pregiudizio molto diffuso esistono i **solidi**, i **liquidi** e gli **aeriformi**. Questo errore, che ci induce a pensare che il petrolio è un liquido, il ferro un solido e l'aria un aeriforme deriva dalle particolari condizioni in cui si svolge la vita umana. Nel mondo in cui viviamo la pressione si aggira sempre attorno ad una atmosfera e la temperatura ambiente oscilla entro limiti ristretti. Una volta trovato il modo di variare a piacere queste due grandezze (la pressione e la temperatura) non è stato difficile ottenere petrolio allo stato solido, aria allo stato liquido, ferro gassoso.

Dunque **non è corretto affermare che le sostanze si dividono in solidi, liquidi ed aeriformi**; è meglio dire che ogni sostanza può presentarsi in varie **fasi** o **stati di aggregazione**, a seconda delle condizioni esterne alle quali è sottoposta. Ad esempio, diremo che il ghiaccio, l'acqua che beviamo ed il vapore acqueo sono le tre fasi nelle quali si presenta la sostanza chimicamente ben definita (H_2O) chiamata acqua. Attraverso una innumerevole serie di esperimenti i fisici sono riusciti a mettere ordine nella grande varietà di forme assunte dalle sostanze presenti in natura ed hanno ottenuto **modelli microscopici** delle diverse fasi, validi in generale. Così nei **solidi** gli atomi sono disposti in modo estremamente regolare ed ordinato. Essi sono strettamente impacchettati uno accanto all'altro secondo un preciso ordine geometrico che nasce a livello microscopico e si conserva a livello macroscopico. Per questo motivo lo stato solido si presenta come un **crystallo**. Le forze che tengono uniti fra loro gli atomi nel solido sono di natura **elettromagnetica**. Queste forze sono molto intense e consentono agli atomi una **libertà di movimento molto limitata**. In pratica essi possono **oscillare** attorno alle loro posizioni di equilibrio mantenendo inalterato l'ordine che regna all'interno del crystallo. I moti dei singoli atomi non sono indipendenti gli uni dagli altri e la vibrazione che finisce col coinvolgere tutto il crystallo soddisfa all'equazione del **moto armonico**. Ciò prova che le forze interatomiche possono essere schematizzate come delle forze elastiche del tipo: $\vec{F} = -k \cdot \vec{x}$.

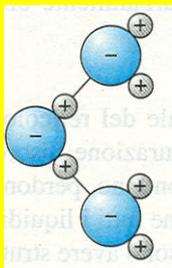
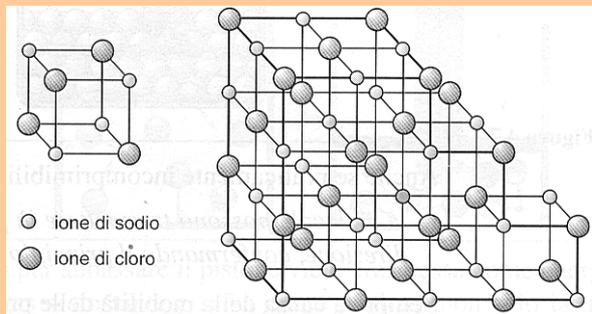
Adesso siamo in grado di costruire un **modello di solido**: le molecole sono delle microscopiche sferette unite tra loro da microscopiche molle ideali, e sono disposte in un ordine spaziale ben definito che si mantiene anche su grande distanza.

Reticolo cristallino di un solido

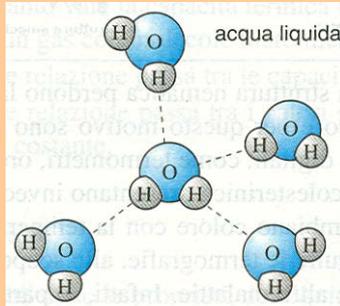
Le molecole di un solido oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio ed interagiscono fra loro come se fossero collegate da molle ideali.



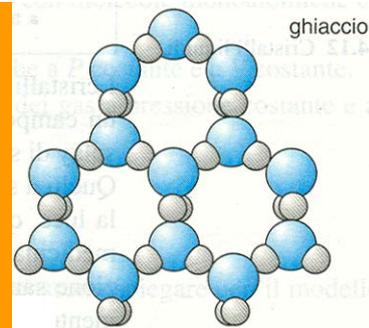
La figura rappresenta la **cella elementare** del **cloruro di sodio** ($NaCl$). Essa ha la struttura di un cubo. Accanto abbiamo un **reticolo cristallino** dello stesso sale, dove si vede che esso è formato dalla **cella elementare** ripetuta più volte.



Molecola di acqua a temperatura ambiente



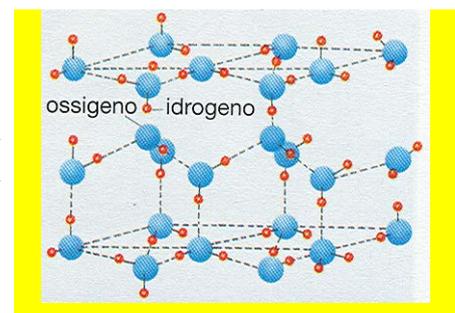
Struttura dell'acqua allo stato liquido



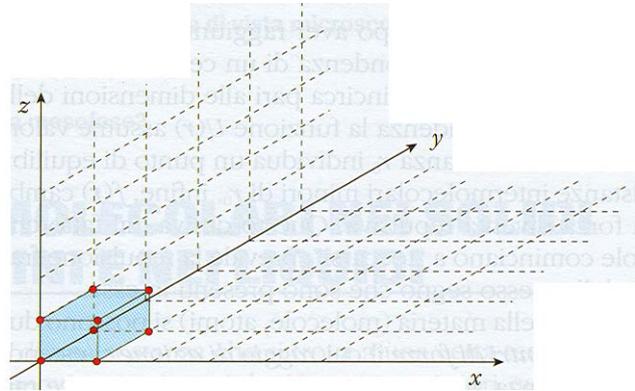
Struttura dell'acqua allo stato solido. Il volume diminuisce .

Reticolo cristallino del ghiaccio

Tra il punto di fusione del ghiaccio ($0^{\circ}C$) ed i $4^{\circ}C$ il volume dell'acqua diminuisce. Ne deriva che l'acqua ha la massima massa volumica a $4^{\circ}C$. Una conseguenza pratica di questo fatto è che il ghiaccio galleggia sull'acqua e che laghi, fiumi ed altre masse d'acqua congelano sempre a partire dalla superficie.



Rappresentazione di una **cella unitaria** che, ripetuta nelle tre dimensioni dello spazio, forma un **reticolo cristallino**. Ogni **cristallo** è costituito da una successione di celle unitarie uguali fra loro ed ugualmente orientate.



Nella **fase liquida** le molecole sono molto vicine le une alle altre, ma interagiscono fra loro con delle forze di intensità di gran lunga minore che nella fase solida; **scompare l'ordine geometrico su grande scala**: la forma è quella del recipiente che la contiene; il volume è quasi uguale a quello della fase solida.

Il **modello di aeriforme** è basato sull'immagine di un gas ideale che risponde alle seguenti ipotesi fisiche :

01) le molecole si considerano dei punti materiali non interagenti tra di loro

02) il volume proprio della massa aeriforme è una frazione trascurabile del volume del recipiente che **la contiene**.

03) il moto delle singole particelle è casuale (tutte le direzioni del moto sono ugualmente probabili) ed è governato dalle leggi della dinamica

04) gli **urti** tra le molecole e tra queste e le pareti del recipiente che lo contiene sono **perfettamente elastici**, per cui l'**energia cinetica complessiva si conserva**.

In molti casi un **sistema fisico** può essere costituito da **più fasi** della stessa sostanza.

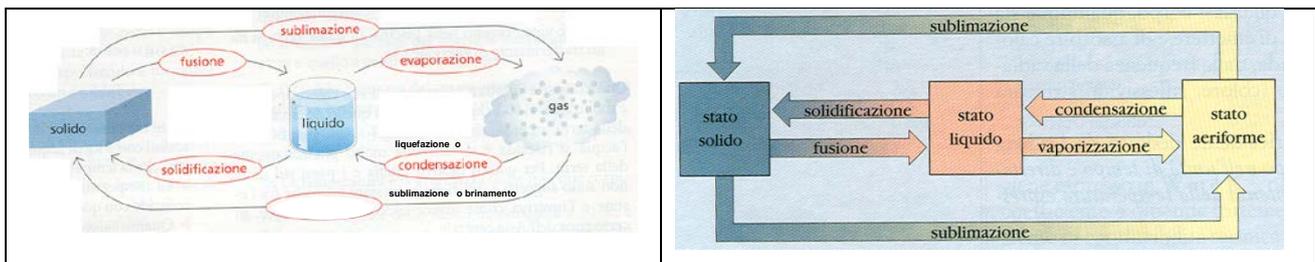
Abbiamo detto che le sostanze possono presentarsi allo stato **solido, liquido, aeriforme**.

E' noto però come possa avvenire che una sostanza passi da uno stato di aggregazione ad un altro: in genere per **ottenere un cambiamento di stato si deve somministrare o sottrarre calore**. Per esempio, somministrando calore al ghiaccio, questo fonde e, se si continua a fornire calore, l'acqua bolle. Inversamente, sottraendo calore al vapore acqueo si ottiene acqua allo stato liquido e, successivamente, si può giungere ad avere ghiaccio, cioè acqua allo stato solido.

Dallo studio della meccanica sappiamo che la differenza tra i diversi stati di aggregazione si deve fare risalire alla maggiore o minore coesione molecolare. In realtà le molecole di un corpo sono soggette a due **forze antagoniste**: le **forze di attrazione** che tendono ad avvicinarle e l'**agitazione termica** che cerca di allontanarle. In un **solido** si ha **forte coesione** e pertanto le molecole occupano posizioni fisse determinate dalle leggi di **cristallizzazione**, ma queste molecole non sono ferme perché oscillano perennemente attorno a posizioni di equilibrio.

Quando si fornisce calore queste oscillazioni aumentano le loro ampiezze determinando un aumento della velocità di ciascuna molecola con conseguente aumento della temperatura del corpo. Gli aumenti degli spazi intermolecolari determina una dilatazione del corpo.

Questo determina una diminuzione della forza di coesione molecolare e, una ulteriore somministrazione di calore, vince definitivamente la **forza di coesione** che mantiene fissa la molecola nella sua posizione media di equilibrio ed essa scivola sulle altre: **si passa nello stato liquido** nel quale la coesione molecolare è notevolmente debole. Se al liquido somministriamo altro calore aumentano gli **spazi intermolecolari**. **Si ha di nuovo aumento di temperatura accompagnato da una ulteriore dilatazione**. Quando le forze di coesione molecolare diventano trascurabili abbiamo la **fase aeriforme**. Vedremo in seguito che durante i **cambiamenti di stato** i corpi acquistano o cedono calore senza variare la loro temperatura. Poiché questo calore sembra nascondersi nel corpo, nella **vecchia teoria del calorico** era chiamato **calore latente**, ma la sua presenza rimase del tutto inspiegabile fino a quando la **teoria cinetica del calore** ci disse che esso rappresenta l'energia molecolare interna connessa al cambiamento di stato. Tutti i possibili cambiamenti di stato sono schematizzati nelle seguenti figure.



Schema dei vari cambiamenti di stato: Le frecce indicano le direzioni delle trasformazioni. Quelle orientate verso destra avvengono con assorbimento del calore latente, quelle orientate verso sinistra avvengono con cessione del calore latente.

Un **aeriforme** è un **gas** se si trova ad una temperatura superiore alla sua **temperatura critica**, è un **vapore** se si trova ad una temperatura **inferiore** alla sua **temperatura critica**. Nei cambiamenti di fase assumono particolare importanza i cosiddetti **calori latenti**. Il calore **Q** che bisogna **somministrare** (o sottrarre) al corpo di massa **m** perché cambi di fase è **direttamente proporzionale** alla massa **m** del corpo che subisce il cambiamento di stato. La costante di proporzionalità, indicata con uno dei seguenti simboli λ , **L**, **r**, **c**, prende il nome di **calore latente** della **sostanza** e della **particolare transizione**.

In simboli abbiamo:
$$\lambda = L = r = c = \frac{Q}{m} \quad Q = L \cdot m$$

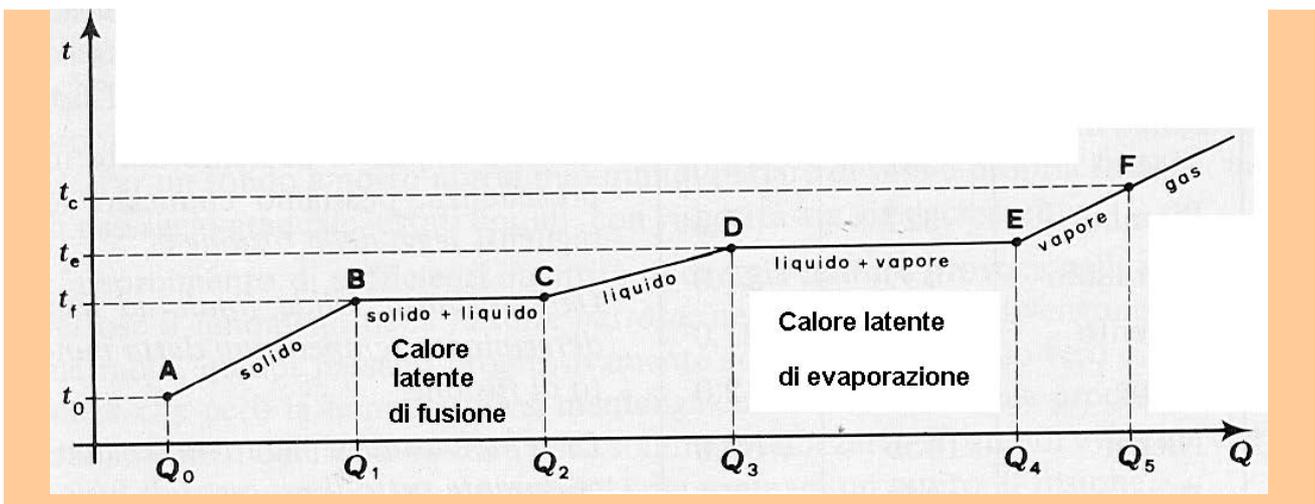
m è la massa della sostanza che si trova alla temperatura t_f in cui inizia il cambiamento di fase quando si trova ad una determinata pressione p_f . **Q** è la quantità di calore assorbita (o ceduta) dalla massa **m** per il suo completo cambiamento di fase.

Si hanno il **calore latente di fusione** (L_f) **calore latente di vaporizzazione** (L_v) **calore latente di liquefazione** (L_l),

Tale **calore** è detto **latente** perché non è accompagnato da una variazione di temperatura della sostanza che effettua la transizione di fase.

$$\{L\} = \frac{\{Q\}}{\{m\}} = \frac{J}{kg} = \text{unità di misura del calore latente nel S.I.}$$

Sono tollerate anche le seguenti unità di misura non coerenti:
$$\{L\} = \frac{\{Q\}}{\{m\}} = \frac{kcal}{kg} = \frac{cal}{g_r}$$



Variazione della temperatura di una sostanza in funzione del calore somministrato.

I due tratti orizzontali BC e DE a temperatura costante indicano che è in atto un cambiamento di stato. Q_0 indica l'energia termica posseduta dalla sostanza quando si trova alla temperatura t_0 .

$$Q_2 - Q_1 = \text{calore latente di fusione}; \quad Q_4 - Q_3 = \text{calore latente di evaporazione}$$

Somministrando calore il corpo passa dallo stato solido, allo stato liquido, allo stato aeriforme. Sottraendo calore si hanno i passaggi inversi.

Fusione

La **fusione** è il passaggio dallo stato solido allo stato liquido di una sostanza chimicamente pura e ben definita avente struttura cristallina avente, cioè, le molecole disposte secondo struttura geometrica ordinata. L'interpretazione microscopica di questo fenomeno è la seguente. In tutte le sostanze cristalline gli atomi sono trattenuti in posizioni di equilibrio dalle **forze intermolecolari**; possono oscillare per agitazione termica, ma non allontanarsi oltre un certo limite. Quando alla sostanza viene ceduta, sotto forma di calore, energia sufficiente a vincere le **forze intermolecolari**, questo equilibrio si rompe e le molecole si staccano dalla loro rigida configurazione e si muovono all'interno della sostanza, che viene così ad assumere le caratteristiche di un liquido.

Le **leggi della fusione** sono le seguenti:

- 1) Ogni sostanza chimicamente pura avente struttura cristallina **fonde** ad una ben determinata temperatura, detta **temperatura di fusione**, che varia da sostanza a sostanza e dipende esclusivamente dalla pressione cui questa è sottoposta.
- 2) Durante il processo di fusione la **temperatura** si mantiene **costante**.
- 3) Durante la fusione la maggior parte delle sostanze **aumenta** di **volume**; soltanto alcune (come ad esempio il **ghiaccio**, lo **stagno**, la **ghisa**, il **bismuto**) fanno eccezione in quanto diminuiscono il loro volume.
- 4) La **pressione influenza il punto di fusione** di una sostanza.

Precisamente:

a) per le sostanze che fondendo aumentano di volume, **un aumento di pressione** (esterna) deve **innalzare il punto di fusione**, in quanto il calore somministrato andrà speso non solo per vincere la coesione delle molecole, ma anche la pressione

b) per le sostanze che fondendo **diminuiscono di volume**, **un aumento di pressione** (esterna), **facilitando la contrazione**, **abbassa il punto di fusione**.

5) Per una data massa m di sostanza solida portata (a pressione costante) alla temperatura di fusione, il rapporto costante tra la quantità di calore Q che si deve somministrare per farla passare dalla fase solida a quella liquida, e la massa stessa è detto **calore latente di fusione**: $L_f = \frac{Q}{m}$

Osservazione

Osserviamo che non per tutte le sostanze allo stato solido è possibile un processo di fusione: ad esempio un numero cospicuo di sostanze organiche (come la carta, il legno, la lana,...) non sono assolutamente concepibili in uno stato diverso da quello solido. Somministrando loro continuamente del calore, si può ottenere una decomposizione o una trasformazione della loro struttura chimica, ma non la fusione. Vi sono poi sostanze (come il **vetro**, la **cera**, il **cioccolato**) non aventi struttura cristallina per le quali non si ha un punto definito di fusione. Tali sostanze, più che come solidi, vanno riguardate come dei liquidi estremamente viscosi. Il fenomeno è talvolta detto **fusione pastosa** in contrapposizione alla fusione vera e propria, tipica delle sostanze a struttura cristallina, detta **fusione brusca**.

Solidificazione

E' il passaggio inverso della fusione, cioè la **solidificazione** è il passaggio di una sostanza chimicamente pura e ben definita dallo stato liquido allo stato solido cristallino.

Le sue leggi sono:

1) Ogni sostanza liquida chimicamente ben definita **solidifica** ad una ben determinata temperatura detta **punto di fusione** che varia da sostanza a sostanza e dipende dalla pressione cui questa pè sottoposta.

2) Durante il processo di **solidificazione** la **temperatura si mantiene costante**.

3) Durante la solidificazione la maggior parte delle sostanze diminuisce di volume, soltanto alcune (acqua, stagno, bismuto, ghisa) aumentano di volume.

4) Per una stessa sostanza i **punti di fusione** e di **solidificazione** coincidono se la pressione esterna è la stessa.

Per una data massa m di sostanza liquida portata (a pressione costante) alla **temperatura di solidificazione**, il rapporto costante tra la quantità Q di calore che si deve sottrarre per farla passare dalla fase liquida a quella solida, è detta **calore latente di solidificazione**

$$L_s = \frac{Q}{m}$$

Il **calore di fusione** e quello di **solidificazione** coincidono in valore assoluto. L'interpretazione microscopica della solidificazione è la seguente. Sottraendo calore ad una sostanza liquida si riduce l'energia cinetica delle sue singole molecole favorendo la coesione delle stesse molecole che si dispongono le une rispetto alle altre secondo la struttura ordinata che compete loro all'interno del cristallo.

Il rigelo

Il fenomeno del **rigelo** mette in evidenza l'influenza della pressione sulla temperatura di fusione e di solidificazione. Il **rigelo** è dovuto al comportamento anomalo dell'acqua : fondendo diminuisce di volume, per cui un aumento di pressione esterna abbassa la **temperatura di fusione** . Si appoggi un filo di acciaio di $0,7\text{ mm}$ di diametro, teso tra due pesi P di 20 kg su un blocco di ghiaccio (a temperatura $t \leq 0^\circ\text{C}$) appoggiato a sua volta sopra due sostegni. Sotto il filo la pressione ($p = \frac{F}{S}$ con S piccola) è di gran lunga superiore a quella atmosferica cui è sottoposto l'intero blocco di ghiaccio. In queste condizioni il ghiaccio sottostante al filo fonde ad una temperatura inferiore a 0°C (ad esempio a -10°C) e si trasforma in acqua allo stato liquido. Il filo scende ad un livello inferiore e lo strato di acqua fusa che si forma, trovandosi ad una temperatura $t \leq 0^\circ\text{C}$ ed alla pressione atmosferica torna allo stato solido . Pertanto il ghiaccio si risalda via via che il filo attraversa il blocco. Il filo passa attraverso il blocco di ghiaccio ad una velocità di circa $20\frac{\text{cm}}{\text{h}}$, lasciando le due parti del blocco unite.

Il fenomeno del rigelo spiega , tra le altre cose , il continuo alterarsi dei ghiacciai , cioè la loro cosiddetta **plasticità**. Infatti la massa di ghiaccio che si accumula superiormente esercita sugli

strati sottostanti di ghiaccio una forte pressione che provoca un relativo abbassamento della **temperatura di fusione** del ghiaccio stesso per cui questo fonde parzialmente ; resi più fluidi i ghiacciai slittano con conseguente alleggerimento della pressione che fa rialzare il **punto di solidificazione** . A questo punto si ha il **rigelo** delle masse liquide ed il fenomeno riprende il suo ciclo; il ripetersi del fenomeno **facilita il moto di discesa a valle dei ghiacciai**.

Nella figura appare un filo metallico poggiato sopra un blocco di ghiaccio a temperatura minore di 0°C . Il filo attraversa il ghiaccio senza spezzarlo. E' il fenomeno del **rigelo**. **Spiegazione.**

Sotto il filo la pressione è molto grande perché la superficie di appoggio del filo è molto piccola. A causa dell'aumento di pressione il ghiaccio fonde a temperatura minore di 0°C e si forma uno strato di liquido che viene attraversato dal filo. Quando il filo si è spostato, l'acqua si trova a temperatura minore di 0°C e alla pressione atmosferica, quindi solidifica subito ed il blocco non si spezza.

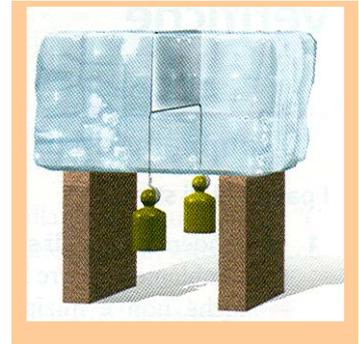
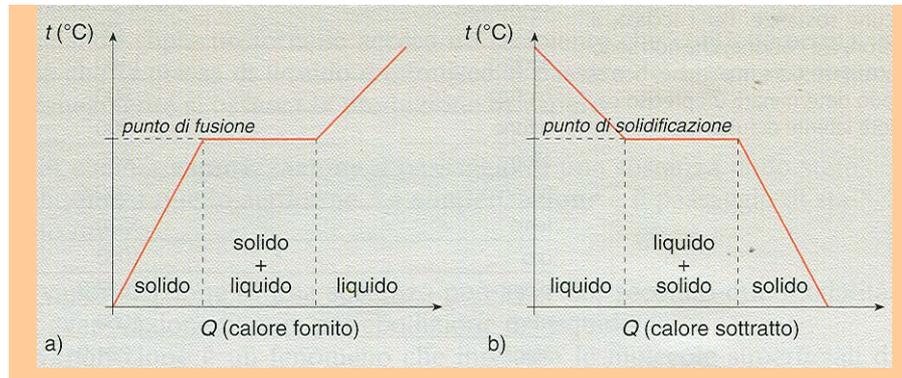


Figura a) Diagramma del riscaldamento di una sostanza

Figura b) Diagramma del raffreddamento di una sostanza



Vaporizzazione

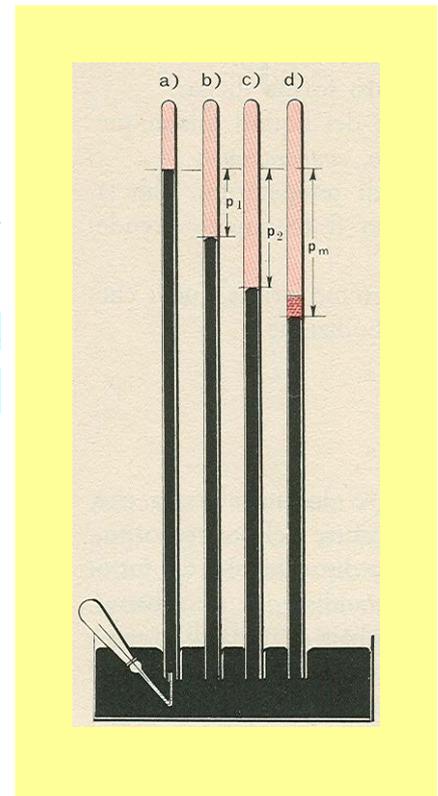
Si chiama **vaporizzazione** il passaggio di una sostanza chimicamente ben definita dallo stato liquido allo stato aeriforme. Se la vaporizzazione avviene lentamente interessando soltanto gli strati superficiali ed indipendentemente dalla temperatura allora prende il nome di **evaporazione**. Se la vaporizzazione avviene in modo rapido e tumultuoso, in ogni punto del liquido, a temperatura definita e dipendente dalla pressione esterna , allora prende il nome di **ebollizione**. Tutti i liquidi evaporano a qualsiasi temperatura, ma non avendo tutti la stessa coesione, non evaporano tutti nello stesso tempo. Si dicono **volatili** i liquidi che evaporano rapidamente, come l'alcol , la benzina, l'etere. Si dicono **fissi** quelli che, gli oli, il mercurio, l'acido solforico, evaporano difficilmente. Il fenomeno dell'**evaporazione** si spiega ricordando che le molecole del liquido in preda

all'agitazione termica sono in continuo movimento. Può accadere che qualcuna delle molecole più veloci, in prossimità della superficie libera, si allontani troppo dalle altre e, non trovando una eccessiva pressione che ne ostacoli il cammino, si liberi completamente dalla massa liquida passando allo stato aeriforme. L'esperienza ci mostra che l'**evaporazione** può avvenire anche quando non si fornisce calore, ma in questo caso il liquido si raffredda. Poiché durante l'evaporazione le molecole che riescono a sfuggire sono quelle che possiedono maggiore energia cinetica, è ovvio che l'energia cinetica media del liquido e quindi la sua temperatura andrà diminuendo. Generalmente l'**evaporazione** avviene in presenza dell'aria, ma per studiarne le leggi conviene esaminare inizialmente il caso della **evaporazione nel vuoto** e poi quello della **evaporazione in seno ad altri gas**.

Evaporazione nel vuoto

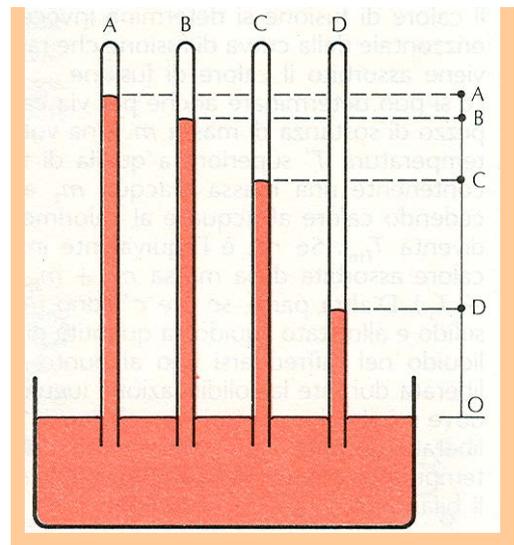
Per studiare questo fenomeno conviene fare in modo che esso avvenga in un ambiente limitato e chiuso. In una canna barometrica, al di sopra del mercurio, si ha un vuoto molto spinto (**vuoto torricelliano**) che costituisce un ambiente adatto per il nostro studio. Se facciamo salire in questa canna barometrica qualche goccia di etere iniettandolo dal basso mediante un contagocce come mostra la figura, si vede che il liquido, appena arriva alla superficie del mercurio, scompare mentre la colonna di mercurio si abbassa.

Nel vuoto l'etere è evaporato quasi istantaneamente ed essendo passato allo stato di **vapore** esercita una pressione (detta **tensione del vapore**) che provoca l'abbassamento della colonna di mercurio e l'entità di tale abbassamento ci dà la misura della pressione del vapore in millimetri di mercurio (*mm di Hg*). Questa esperienza dimostra che: **il vapore di un liquido esercita una pressione detta tensione del vapore della sostanza che ha cambiato fase**. Iniettando altro etere nella parte superiore del mercurio si osserva che l'evaporazione cessa e l'etere si raccoglie allo stato liquido alla superficie del mercurio. Nella prima fase dell'esperienza c'è evaporazione, siamo in presenza di **vapore non saturo** o **vapore surriscaldato** (b,c), quando l'evaporazione cessa, il vapore è detto **vapore saturo** (d).



Poiché i **vapori saturi** si comportano in modo diverso dai **vapori surriscaldati** conviene fissarne i caratteri che li distinguono . Il vapore di un liquido contenuto in un ambiente limitato **non è saturo** quando è possibile ottenere altra evaporazione del liquido stesso . In questo caso l'esperienza ci dice che il **vapore** segue con sufficiente approssimazione la legge di **Boyle-Mariotte** , cioè ogni diminuzione di volume comporta un proporzionale aumento di pressione e viceversa . Il **vapore di un liquido** contenuto in un ambiente limitato **è saturo** quando coesiste con la sua fase liquida . In questo caso ogni aumento di volume non determina una concomitante diminuzione di pressione , come vorrebbe la legge di **Boyle-Mariotte** , ma la **pressione rimane costante** mentre varia la quantità di liquido presente .

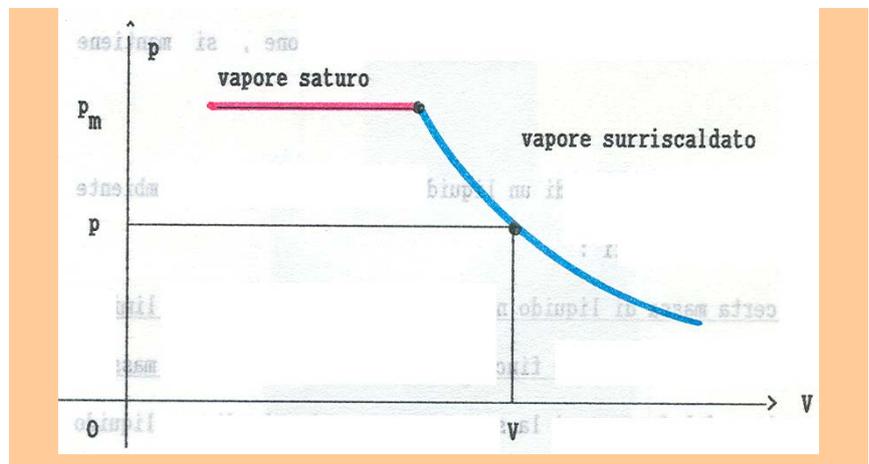
Per misurare la **tensione di vapore saturo** di diverse sostanze basta riempire di mercurio diverse canne barometriche. La prima canna **A** si capovolge in una vaschetta piena di mercurio e funge da **barometro**. Nelle altre canne barometriche **B,C,D** si versa qualche goccia dei liquidi in esame . Capovolgendo le canne, le gocce saliranno in superficie e , venendosi a trovare nel **vuoto torricelliano**, **vaporizzeranno**. In ciascuna canna si stabilirà subito lo **stato di saturazione**. Misurando le diverse altezze del mercurio nelle varie canne , si constata che **alla medesima temperatura le tensioni dei vapori sono diverse** .



In altre parole , se si comprime un **vapore saturo** , invece di aumentare la pressione , si ha la **condensazione** di una parte di vapore che passa allo **stato liquido** e viceversa .

I casi sono ben rappresentati dall'andamento del seguente diagramma .

Nel **tratto di curva** il **vapore non è saturo** e la pressione aumenta col diminuire del volume , mentre nel tratto orizzontale la **pressione rimane costante** .



Riassumendo

1) Un vapore **non è saturo** quando al variare del volume la sua pressione segue la legge di **Boyle-Mariotte**: $pV = \text{costante}$ se $T = \text{costante}$

2) In caso contrario il **vapore è saturo** ed allora la sua pressione, detta **tensione del vapore saturo** o **tensione massima del vapore** o **tensione di saturazione**, si mantiene costante.

Le leggi dell'evaporazione di un liquido nel vuoto ed in un ambiente limitato sono le seguenti:

1) **Una certa massa di liquido nel vuoto ed in un ambiente limitato evapora istantaneamente fino a raggiungere la sua tensione massima.**

La spiegazione del fenomeno è la seguente. Le molecole di un liquido si muovono continuamente con grande velocità. Se al liquido somministriamo del calore determiniamo un aumento della velocità di ogni molecola del liquido. Moltissime molecole giungono alla superficie libera con velocità elevatissime, superano le forze di coesione che le tengono unite alle altre molecole e si disperdono nello spazio circostante costituendo un vapore.

Le forze che molecole debbono superare per mettersi in libertà sono quelle dovute alla coesione intermolecolare e quelle dovute alla pressione esterna. Si comprende, pertanto, come un liquido debba evaporare tanto più rapidamente quanto più debole è la pressione esterna, cioè:

nel vuoto l'evaporazione è istantanea.

2) **La tensione massima di un vapore varia da liquido a liquido, e per uno stesso liquido aumenta con la sua temperatura ed è indipendente dal volume occupato dal vapore.**

3) Dicesi **calore latente di evaporazione** di un liquido avente massa m , temperatura T , e sottoposto alla pressione esterna p , il rapporto L_{ev} tra la quantità di calore Q che occorre somministrare alla massa m del liquido considerato per la sua completa trasformazione in vapore, e

la massa stessa m .
$$L_{ev} = \frac{Q}{m} \text{ g}$$

Evaporazione in presenza di un gas

Conclusione

L'evaporazione in seno ad un gas è più lenta, ma alla fine del processo il vapore raggiunge la stessa tensione massima che avrebbe nel vuoto alla medesima temperatura.

Se l'evaporazione avviene in presenza di un gas e in un ambiente illimitato essa prosegue fino a quando il liquido non si è trasformato completamente in vapore .

Ebollizione

Analizziamo l' ' **evaporazione tumultuosa**, comunemente chiamata **ebollizione**, che si manifesta in tutta la massa di un liquido ad una determinata temperatura. L' **ebollizione** si manifesta quando la sua temperatura raggiunge un valore in corrispondenza del quale la tensione del suo vapore saturo uguaglia la pressione esterna alla quale il liquido è sottoposto.

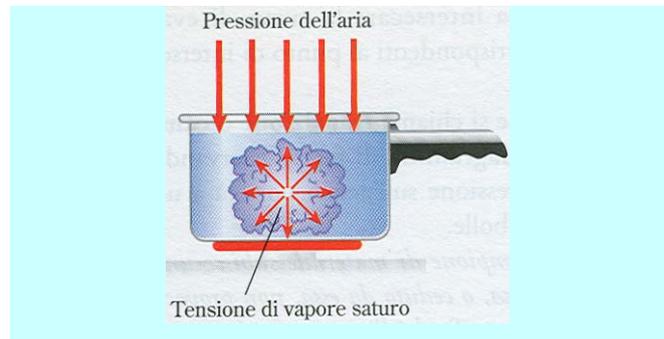
L'ebollizione è la produzione di vapore nella massa di un liquido (e non soltanto sulla superficie libera), con sviluppo di bolle all'interno del liquido .

Il meccanismo dell'ebollizione è il seguente :

In generale qualsiasi liquido contiene del gas (normalmente aria) le cui molecole per affinità tendono a raggrupparsi in microscopiche bolle che risultano sciolte nel liquido o aderenti alle pareti del recipiente. Queste bollicine costituiscono delle **cavità** in seno al liquido. Per il fenomeno dell'evaporazione, nell'interno di tali bollicine, si viene a formare, in determinate condizioni di pressione e di temperatura, un miscuglio di gas (di solito aria) e di vapore saturo del liquido. Le dimensioni delle bollicine dipendono dai valori della tensione del vapore saturo presente all'interno di ciascuna bollicina e dalla pressione del liquido che sovrasta la bollicina (pressione idrostatica del liquido + pressione atmosferica).

Ciascuna bollicina tende ad espandersi o a contrarsi a seconda che la tensione del vapore saturo risulti maggiore o minore della pressione del liquido che, di solito, coincide con la pressione atmosferica in quanto la pressione idrostatica del liquido ($\rho g h$) può essere trascurata. Quando, al crescere della temperatura ,la tensione del vapore saturo uguaglia e supera la pressione atmosferica, le bollicine crescono rapidamente e salgono in superficie (principio di Archimede) dove liberano il vapore contenuto nel loro interno. Concludendo possiamo affermare che **un liquido bolle per quel particolare valore della temperatura in corrispondenza del quale la tensione del vapore saturo del liquido uguaglia la pressione che sovrasta il liquido, che di solito è la pressione atmosferica.**

La **temperatura di ebollizione** è quella temperatura in corrispondenza della quale la tensione di vapore saturo nelle bolle è uguale alla pressione esterna sul liquido (nel disegno, la dimensione della bolla è volutamente esagerata)



Anche un liquido privo di bollicine di un qualsiasi aeriforme può bollire, ma in questo caso l'ebollizione avviene ad una temperatura un poco più elevata che nel liquido contenente bolle di aria. In queste condizioni il liquido si dice **surriscaldato**. Quindi si ha il fenomeno del **surriscaldamento** se il liquido è privato delle bolle gassose necessarie per l'ebollizione. Per spiegare il **fenomeno del surriscaldamento** si ammette che per effetto dell'agitazione termica, in un liquido siano presenti delle **microscopiche cavità** (il cui raggio è circa 10^{-7} cm), nelle quali si possono raccogliere le molecole nella fase di vapore a basse temperature. Queste cavità, per effetto della pressione esercitata sulle loro pareti esterne dal liquido circostante (**più quella esterna**) tendono a diminuire di volume ed a scomparire.

Aumentando la temperatura la pressione esercitata dal vapore in seno alle bolle fa sì che esse si conservino. Aumentando ulteriormente la temperatura, la tensione del vapore saturo del liquido della bolla aumenta fino a superare la pressione esterna e questo fa ingrossare le bolle che, per il principio di Archimede, giungono in superficie dove liberano le molecole del liquido che si trovano allo stato di vapore.

Concludendo possiamo affermare che: l'**ebollizione di un liquido degassato** ha inizio quando la tensione del vapore saturo del liquido presente all'interno delle bollicine che si trovano in seno al liquido uguaglia il valore della pressione (di solito è la pressione atmosferica) esistente alla superficie libera.

Riepilogando possiamo dire che le **leggi dell'ebollizione** sono:

- 1) Un liquido entra in ebollizione quando la tensione del suo vapore saturo uguaglia (o meglio supera di poco) la pressione esterna
- 2) Un liquido bolle ad una determinata temperatura, detta **punto di ebollizione**, il cui valore dipende dalla natura del liquido e dal valore della pressione esterna.
- 3) Durante l'ebollizione la temperatura del liquido si mantiene costante
- 4) Il **punto di ebollizione** cresce con la pressione sovrastante il liquido

5) Per una data massa m di sostanza liquida portata (a pressione costante) alla temperatura di ebollizione , il rapporto costante tra la quantità di calore Q che si deve fornire alla massa m per farla passare dalla fase liquida a quella di vapore , e la massa m stessa prende il nome di **calore**

latente di ebollizione

$$L_{eb} = \frac{Q}{m}$$

Condensazione e liquefazione

Il passaggio di una sostanza chimicamente definita dallo stato aeriforme (vapore o gas) allo stato liquido prende il nome di **condensazione** e di **liquefazione** a seconda che l'aeriforme sia un **vapore** oppure un **gas**. Ad una certa temperatura un aeriforme è considerato **vapore** se lo si può portare allo stato liquido mediante sola compressione (**compressione isoterma**); è considerato un **gas** se , per quanto lo si comprime isotermicamente, esso non passa allo **stato liquido**. Per ogni aeriforme, come vedremo con le esperienze di Andrews, esiste una temperatura, detta **temperatura critica** al di sotto della quale l'aeriforme è da considerarsi **vapore** , mentre al di sopra è da considerarsi **gas**.

La **condensazione di un vapore** può avvenire in tre modi:

1) per solo raffreddamento 2) per sola compressione 3) per raffreddamento e compressione .

N.B. Per alcuni autori non esiste alcuna differenza tra la condensazione e la liquefazione .

Sublimazione

La **sublimazione** è il passaggio di una sostanza dallo stato solido allo stato aeriforme e viceversa senza passare attraverso la fase liquida. La **canfora** e la **naftalina** sono comuni esempi di sostanze che, a temperatura e pressione normali ,passano direttamente dallo stato solido a quello aeriforme. La **sublimazione**, che è un fenomeno che si verifica raramente, si spiega osservando che le molecole del solido sono così veloci da avere energia sufficiente a vincere completamente, non solo la mutua coesione, ma anche la pressione sterna passando direttamente allo stato aeriforme. E' naturale che il fenomeno si verifica solo in determinate condizioni di temperatura e di pressione, ma i valori di questi fattori variano da sostanza a sostanza.

Quantità di calore per fare evaporare la massa m di ghiaccio

La legge fondamentale della termologia, $Q = m c \Delta T$, permette di calcolare la quantità di calore che una sostanza acquista o cede quando la sua temperatura subisce una variazione pari a ΔT . Se però nell'intervallo ΔT è compreso un passaggio di stato, la legge non è più valida.

Per chiarire questo fatto, supponiamo di avere un pezzo di ghiaccio di massa m alla temperatura di -10°C e di volerlo far evaporare completamente.

Per fargli raggiungere la temperatura di fusione gli dobbiamo fornire la quantità di calore :

$$Q = m \cdot c_g \cdot \Delta T \quad \text{dove } c_g \text{ è il calore specifico del ghiaccio.}$$

Poi occorre fondere il blocco di ghiaccio. Il calore necessario per farlo fondere è:

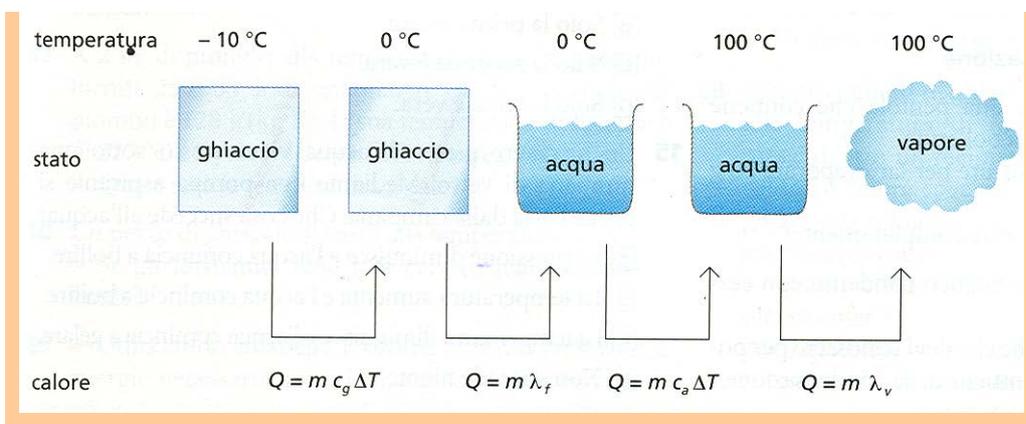
$$Q = \lambda_f m.$$

Quando il ghiaccio è diventato acqua è necessario fornire calore per portare l'acqua alla temperatura di ebollizione: $Q = m c_a \Delta T$, dove c_a rappresenta il calore specifico dell'acqua.

Infine, per fare evaporare l'acqua, è necessaria la quantità di calore: $Q = \lambda_v m$.

Il calore necessario per realizzare l'intero processo è: $Q = m c_g \Delta T + \lambda_f m + m c_a \Delta T + \lambda_v m$

Quantità di calore necessario per portare una massa m di acqua dalla temperatura di -10°C fino alla completa evaporazione .



Comportamento dei fluidi reali: esperienze di Andrews

L'equazione caratteristica di un gas perfetto rappresenta abbastanza bene il comportamento dei gas reali per alte temperature e basse pressioni (**gas rerefatto**). Quando la pressione e la temperatura sono tali che il gas è **prossimo alla condensazione** si osservano importanti deviazioni dalle leggi dei gas perfetti. Quindi un **gas reale** molto compresso e con temperatura prossima a quella di condensazione non obbedisce più all'equazione di stato $pV = nRT$.

Tra le numerose equazioni di stato che sono state introdotte per rappresentare il comportamento dei gas reali, quella di **Van der Waals** è particolarmente interessante, essendo molto semplice ed allo stesso tempo in grado di descrivere il comportamento di molti gas in ampi intervalli di temperatura e pressione. **Van der Waals** dedusse la sua equazione da considerazioni fondate sulla teoria cinetica, tenendo conto in prima approssimazione del volume delle molecole e delle forze di coesione esistente fra esse. Per una mole **Van der Waals** trovò:

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2} \right) \cdot (V_{\text{mol}} - b) = RT \quad \text{per } n \text{ moli trovò:} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT$$

$$\frac{n^2 a}{V_{\text{mol}}^2} = \text{pressione interna}; \quad nb = \text{covolume}; \quad V - nb = \text{volume accessibile}$$

Lo studio dei gas reali è costituito dalla determinazione del **fascio delle isoterme** realizzato per la prima volta verso il 1860 dal fisico inglese **Andrews**. Vedere **C.F.** pagine **302-304**.

La sublimazione

La **sublimazione** è il passaggio diretto di una sostanza dallo stato solido allo stato aeriforme senza passare attraverso lo stato liquido. Anche il passaggio inverso dallo stato aeriforme a quello solido è detto sublimazione, anche se il nome più adatto sarebbe quello di **brinamento**. Questa vaporizzazione dei solidi è regolata da leggi analoghe a quelle caratterizzano la **vaporizzazione** dei liquidi. La **canfora**, la **naftalina**, la **canfora** sono comuni esempi di sostanze che, a temperatura e pressione normali, passano direttamente dallo stato solido a quello aeriforme. Questo si verifica perché la loro **tensione di vapore** è uguale alla pressione atmosferica prima di raggiungere la **temperatura di fusione**. Tali sostanze possono esistere allo stato liquido solo se sono sottoposte ad una pressione maggiore della pressione atmosferica.