

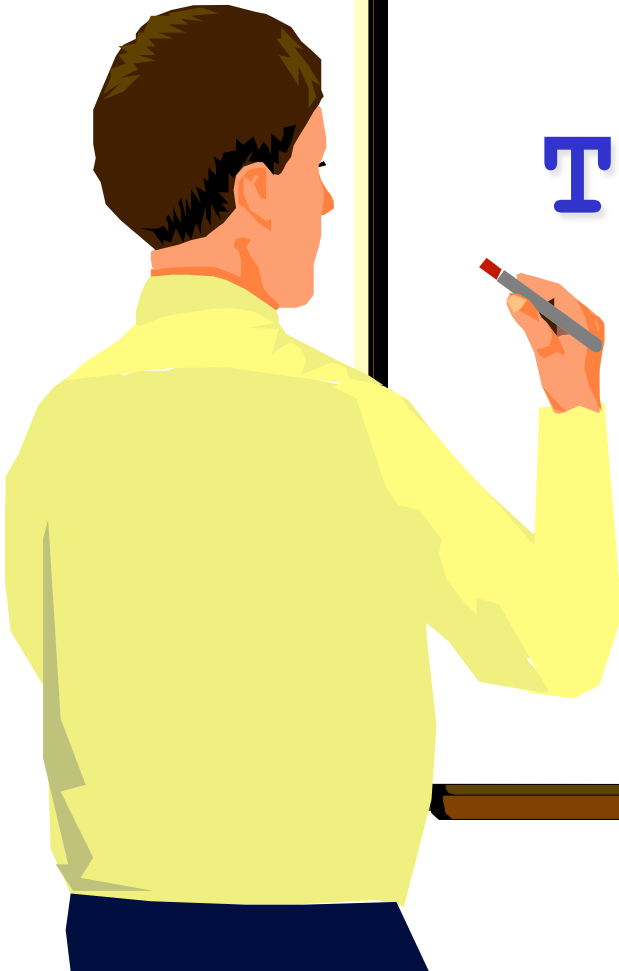
FISICA

Termodinamica

CAMBIAMENTI DI STATO

*Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo***

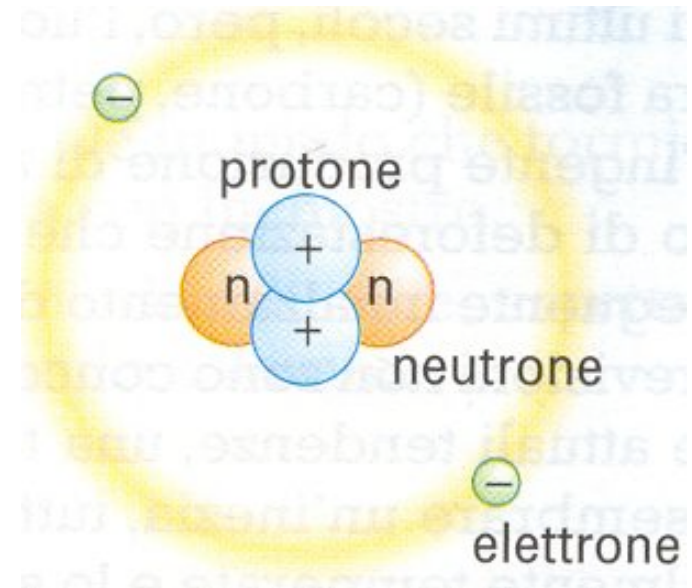
*docente di **Matematica e Fisica***



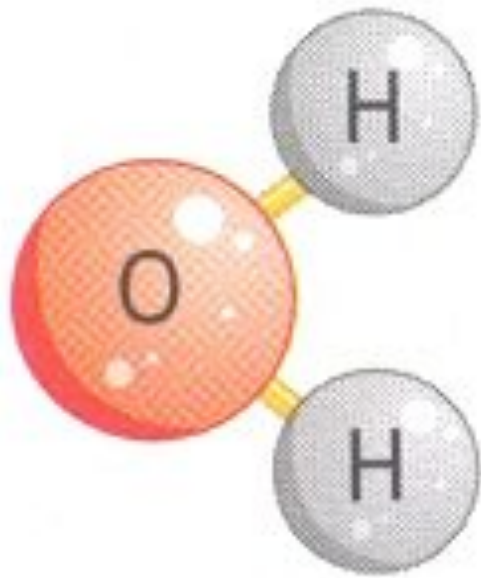
1. Struttura della materia

Le idee di **Democrito** (460 a.C.–370 a.C) sulla costituzione atomica della materia, non riuscirono a convincere gli uomini di cultura, sia perché influenzati dalle teorie aristoteliche, sia soprattutto perché non esistevano gli strumenti per poter realmente osservare ed evidenziare gli aspetti atomici della materia. Il primo che usò in forma ufficiale il termine atomo, coniato dagli antichi greci, fu l'inglese **Dalton** (1766-1844).

Semplice rappresentazione della struttura atomica.



L'unione di più atomi della stessa specie o di specie diverse costituisce una **molecola**: rappresenta l'unità minima di cui è costituita una sostanza ed è il più piccolo aggregato di atomi capace di sussistere in modo indipendente dagli altri e che presenta, anche singolarmente, tutte le proprietà chimiche della sostanza.



La formula chimica di un composto indica sempre *gli elementi e il numero di atomi di ciascun elemento presenti nella molecola del composto*. Così, la nota formula H_2O dell'acqua indica che in una molecola di acqua sono presenti idrogeno (simbolo "H") e ossigeno (simbolo "O"), e precisamente due atomi di idrogeno per ogni atomo di ossigeno.

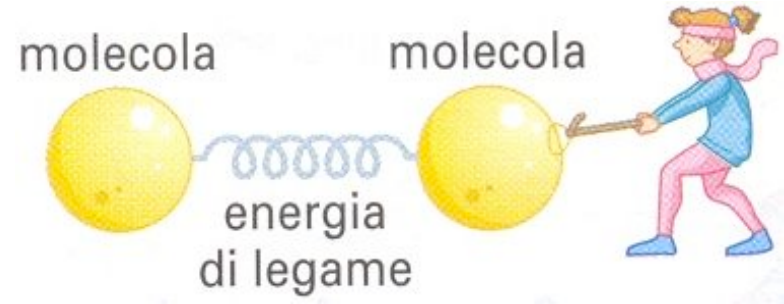
2. Stati di aggregazione della materia

Per consuetudine nella materia si distinguono tre stati di aggregazione:

- ❑ **solidi** hanno forma e volume propri, sono resistenti alle deformazioni e difficilmente comprimibili
- ❑ **liquidi** hanno volume definito e forma dipendente dal recipiente che li contiene
- ❑ **gas** occupano completamente il volume disponibile e sono facilmente comprimibili

Però un diamante, un pezzo di legno, una porcellana sono esempi di oggetti solidi, ma presentano caratteristiche strutturali notevolmente differenti. Pertanto, per poter classificare gli stati di aggregazione in modo più preciso è necessaria un'analisi microscopica della struttura della materia.

Le molecole possono legarsi fra di loro con legami che hanno sempre un'origine elettrica. Così, due molecole d'acqua sufficientemente vicine sono soggette a una reciproca attrazione, tanto che per liberarle dal legame occorre fornire energia, cioè compiere un lavoro.



ENERGIA DI LEGAME

Esprime il lavoro che una forza deve compiere per sottrarre una molecola all'attrazione della molecola vicina. L'energia di legame è un'energia di tipo potenziale, in quanto dipende dalla posizione reciproca delle molecole. Queste ultime, tuttavia, hanno la possibilità di compiere dei movimenti e sono, perciò, dotate anche di energia cinetica.

Oltre ai tre stati di aggregazione che abbiamo descritto dobbiamo considerarne anche un quarto:

➤ **plasma:** rappresenta lo stato più diffuso della materia stellare. E' una miscela di atomi neutri e di particelle ionizzate e si forma quando, per *effetto* di un'altissima temperatura, gli atomi si scindono nei propri componenti: nuclei, elettroni, ioni, ecc.

Esiste, inoltre, una moltitudine di sostanze che non si inquadrano nel tradizionale schema di aggregazione. Un vetro può essere considerato un solido oppure un liquido dotato di una elevatissima viscosità. Infatti, pur possedendo le caratteristiche macroscopiche di un solido, non è dotato di struttura cristallina, e per questo è detto anche **solido amorfo**.

Ci sono anche alcuni aggregati di materia che si presentano in uno stato intermedio fra quello dei solidi cristallini e quello dei liquidi. Si tratta dei cosiddetti **cristalli liquidi** (*mesofase*). I display di alcuni orologi, i colori brillanti di molti coleotteri, le molecole lipidiche delle membrane cellulari, una buona parte del nostro cervello si trovano sotto forma di mesofase.

L'energia interna U di un sistema fisico è l'energia complessiva (cinetica e potenziale) di tutte le sue componenti microscopiche.

$$U = \text{energia cinetica} + \text{energia potenziale} = K + E_{\text{pot}}$$

1) **Energia cinetica** – E' l'energia cinetica totale di tutte le molecole che costituiscono il sistema fisico. E' positiva e rappresenta la tendenza a disgregare o disordinare il sistema, allontanando tra loro i suoi componenti.

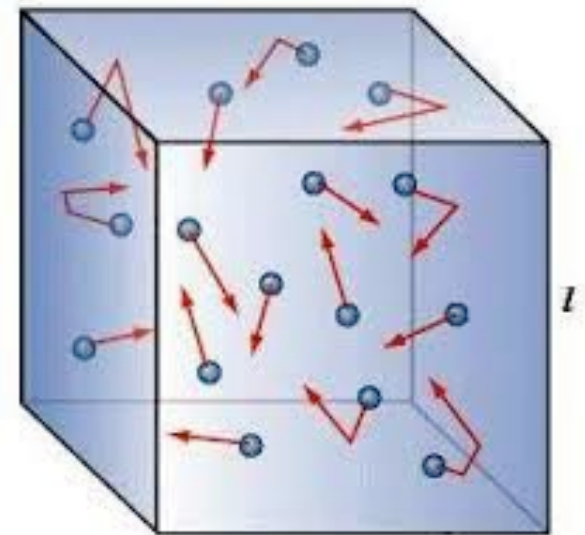
2) **Energia potenziale** – Misura l'efficacia delle forze di attrazione che tendono a legare e ordinare il sistema.

Ogni stato di aggregazione di una sostanza è il risultato delle azioni contrastanti prodotte dall'energia cinetica K e dall'energia potenziale E_{pot} .

GAS

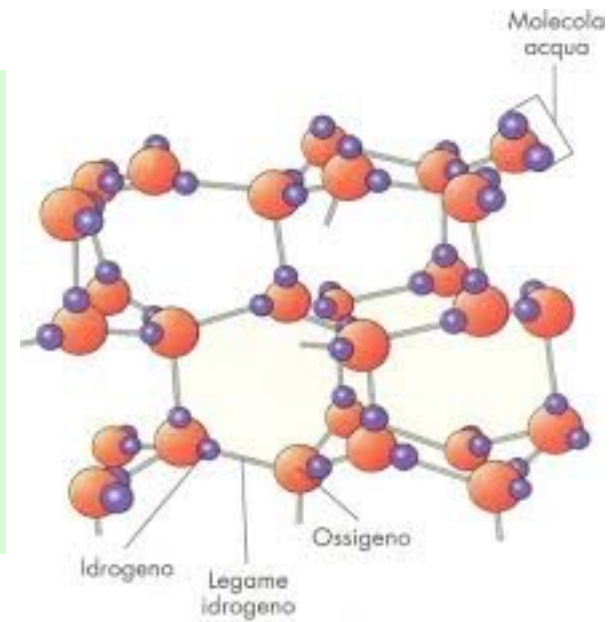
Nello stato gassoso il contributo dell'energia potenziale è molto minore di quello dell'energia cinetica: $E_{\text{pot}} \ll K$

Nello stato gassoso l'effetto disgregante dell'energia cinetica prevale su quello ordinante delle forze di attrazione molecolari.



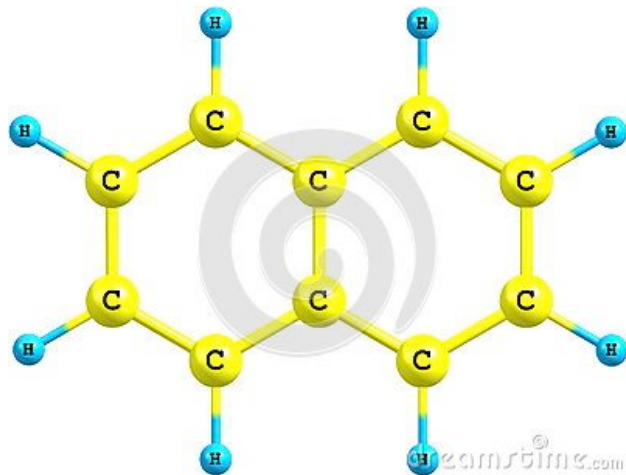
LIQUIDI

Nello stato liquido si ha una sostanziale equivalenza tra gli effetti disgreganti (energia cinetica) e quelli ordinanti (energia potenziale): $K \approx E_{\text{pot}}$



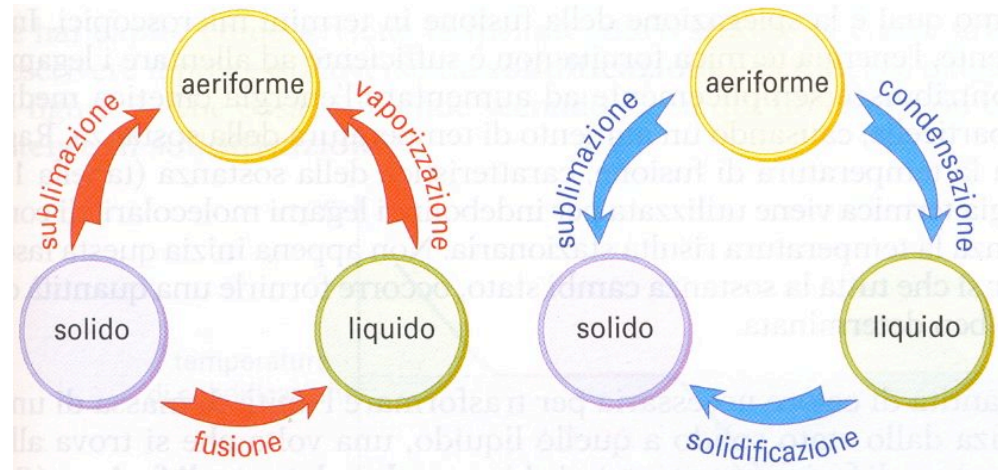
SOLIDI

Nello stato solido le forze di attrazione molecolare (ordine) vincono sull'effetto disgregante (disordine) del moto delle molecole. L'energia potenziale (ordine) dà un contributo maggiore di quello dell'energia cinetica (disordine): $E_{\text{pot}} > K$



3. Cambiamenti di stato

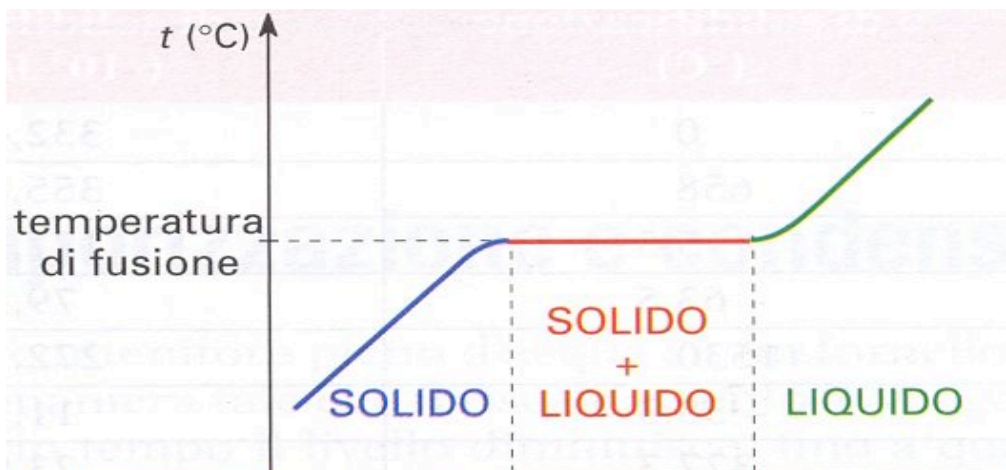
Facendo variare opportunamente la temperatura o la pressione la materia può passare da uno stato di aggregazione a un altro, attraverso processi durante i quali le molecole modificano in genere il loro moto e la loro distanza reciproca.



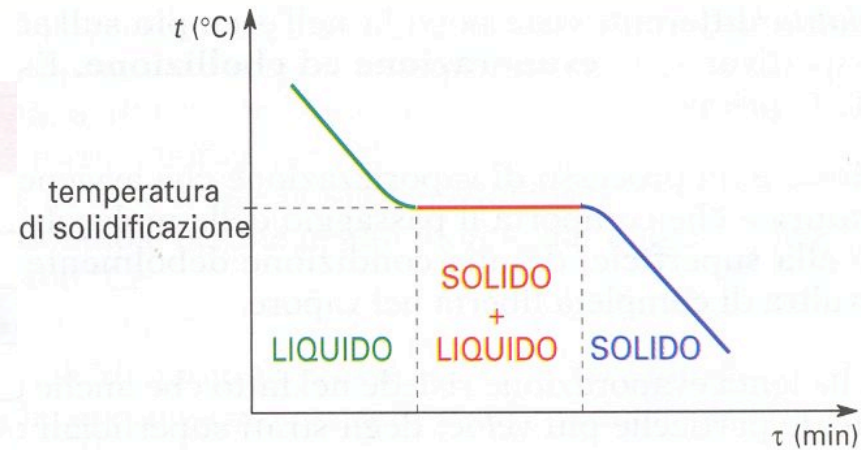
Il passaggio da uno stato della materia all'altro si chiama **cambiamento di stato**. La condizione perché ciò avvenga è fornire o sottrarre energia alla sostanza.

FUSIONE E SOLIDIFICAZIONE

Si chiama **fusione** il passaggio dallo stato solido allo stato liquido che avviene a temperatura costante (**temperatura di fusione**); la trasformazione inversa, che avviene a temperatura costante (**temperatura di solidificazione**) è detta invece **solidificazione**.



CHE COSA ACCADE?	punto di vista microscopico	a causa del calore fornito aumenta l'energia cinetica media delle molecole	a causa del calore fornito si indeboliscono i legami molecolari	a causa del calore fornito aumenta l'energia cinetica media delle molecole
	punto di vista macroscopico	la temperatura aumenta	la temperatura resta costante	la temperatura aumenta



Perché una sostanza allo stato solido possa **fondere**, è necessario **fornire ad essa una certa quantità di calore**. Questo calore però, durante la transizione di fase, non provoca un aumento della temperatura. **Esso infatti viene utilizzato come lavoro per indebolire le forze intermolecolari attrattive e disgregare l'ordinata struttura della materia allo stato solido.**

Nel processo inverso (solidificazione) viene sottratto calore o, comunque, il calore assorbito dalla sostanza durante la fusione viene ceduto all'ambiente.

Qual è la legge della fusione (solidificazione)?

LEGGE DELLA FUSIONE (SOLIDIFICAZIONE)

Il calore Q che deve essere fornito o sottratto per produrre una transizione di fase completa di una massa m di una sostanza, mantenuta a pressione costante e portata alla temperatura caratteristica della transizione, è:

$$Q = mL_f$$

dove L_f è il calore latente di fusione, caratteristico della sostanza.

La fusione e la solidificazione, come tutte le transizioni che sono una inversa dell'altra, sono caratterizzate, per una data sostanza, dallo stesso **calore latente di fusione** L_f (o solidificazione).

definizione – Il **calore latente di fusione** rappresenta la quantità di calore che occorre fornire, a pressione costante, alla massa unitaria di un solido, portato alla temperatura di fusione, per ottenere il suo passaggio completo allo stato liquido (senza alterare la temperatura); inversamente, rappresenta anche la quantità di calore che deve essere sottratta, nelle stesse condizioni, alla massa unitaria di liquido per portarlo allo stato solido.

Tabella – Temperatura di fusione e calore latente di fusione

Sostanza	Temperatura di fusione	Calore latente di fusione (kcal/kg)	Sostanza	Temperatura di fusione	Calore latente di fusione (kcal/kg)
mercurio	-39	2,80	tungsteno	3380	46
piombo	327	6,0	iridio	2447	65,8
rame	1083	50,6	zolfo	183	9,35
ferro	1539	64	ossigeno	-219	3,3
argento	960	21,1	idrogeno	-259	1,6
oro	1063	16,1	azoto	-210	6,2
nichel	1455	71,8	elio	-269,7	1,25
platino	1774	27	naftalina	80	35,7
zinco	419	24,1	paraffina	54	36
alluminio	660	94,6	etere	-116	23,2
stagno	232	14	ghiaccio	0	79,7

Il valore del calore latente del ghiaccio è piuttosto elevato rispetto alle altre sostanze. Ciò è senz'altro provvidenziale in natura, perché, se il calore di solidificazione dell'acqua fosse piccolo, durante la stagione invernale si formerebbe una maggiore quantità di ghiaccio e di neve, che ai primi caldi fonderebbe rapidamente provocando gravi inondazioni.

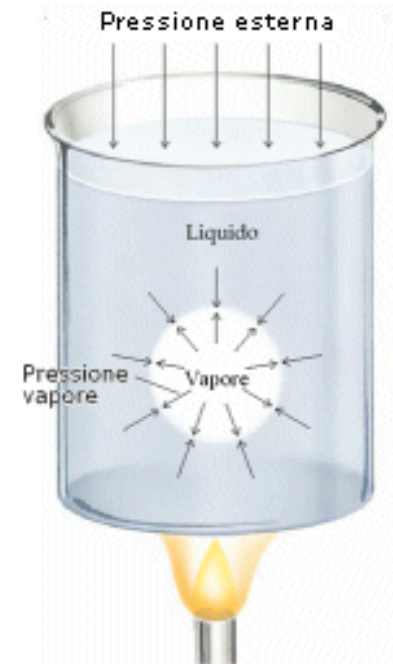
VAPORIZZAZIONE E CONDENSAZIONE

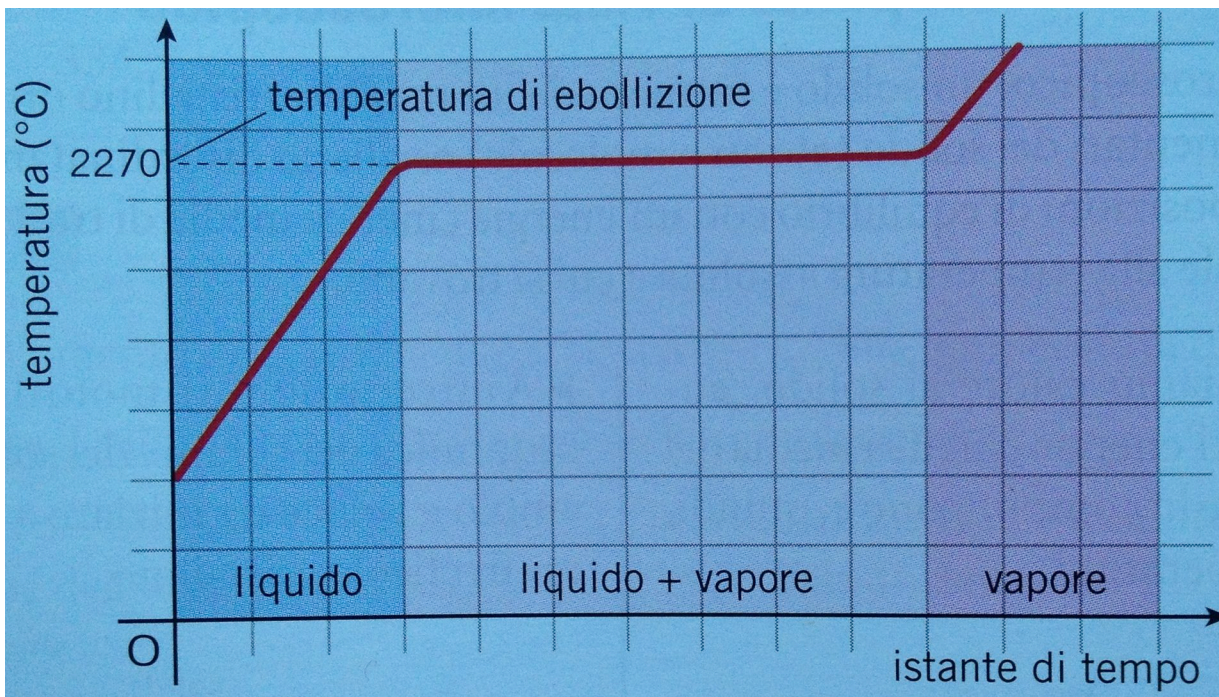
La vaporizzazione è il passaggio di fase dallo stato liquido allo stato di vapore. Il processo inverso, cioè il passaggio dallo stato di vapore allo stato liquido, è detto condensazione.

Una modalità di vaporizzazione è:

❖ **l'ebollizione** che avviene in modo tumultuoso, coinvolgendo tutta la massa liquida, a una particolare temperatura che dipende dal tipo di sostanza.

SPIEGAZIONE - Se riscaldiamo un liquido, notiamo che la temperatura dapprima cresce linearmente, poi più lentamente, mentre nel liquido incominciano a formarsi delle piccole bollicine di vapore. Via via che la temperatura aumenta le bolle diventano sempre più consistenti, finché, quando la loro pressione interna è maggiore di quella esercitata dal liquido che le circonda, che è approssimativamente uguale a quella atmosferica, si portano in superficie liberando il vapore contenuto nel loro interno. Si origina così la caratteristica turbolenza dei liquidi in ebollizione. Durante questo processo la temperatura del liquido, in equilibrio termico col vapore da esso sprigionato, rimane costante.





Tutte queste considerazioni possono essere sintetizzate nelle seguenti leggi sperimentali:

- a una data pressione ogni liquido bolle a una ben definita temperatura, detta *temperatura di ebollizione*, che cresce con la pressione sovrastante;
- durante l'ebollizione, cioè finché tutto il liquido non si è trasformato in vapore, la temperatura rimane costante;
- l'energia necessaria per trasformare in vapore l'intera massa di liquido, è regolata dalla seguente legge:

LEGGE DELLA VAPORIZZAZIONE (CONDENSAZIONE)

Il calore Q che deve essere fornito o sottratto per produrre una transizione di fase completa di una massa m di una sostanza, mantenuta a pressione costante e portata alla temperatura caratteristica della transizione, è:

$$Q = mL_v$$

dove L_v è il calore latente di vaporizzazione, caratteristico della sostanza.

definizione – Il calore latente di vaporizzazione è uguale alla quantità di energia necessaria per trasformare completamente in vapore 1kg di una data sostanza.

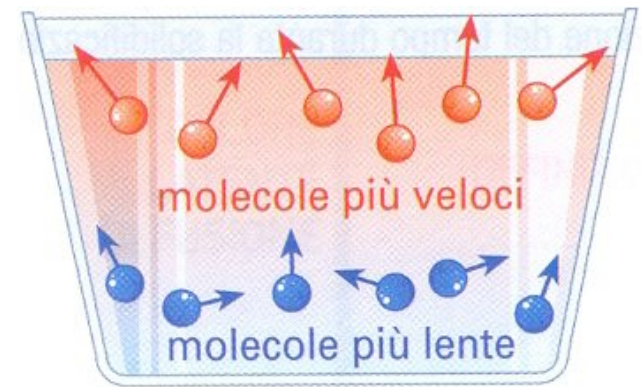
Tabella – Temperatura di ebollizione e calore latente di vaporizzazione

Sostanza	Temperatura di ebollizione (°C)	Calore latente di vaporizzazione (kcal/kg)
acqua	100	537
acetone	56	124
acido solforico	332	122
acido acetico	118	97
alcool	78	210
anilina	184	108
metanolo	65	263
mercurio	357	69
benzolo	80	95
cloroformio	61	60
etere	34	85
ammoniaca liquida	-10	386

Un altro meccanismo di vaporizzazione è:

❖ **evaporazione**, che avviene a qualunque temperatura e che comporta il passaggio delle molecole che si trovano vicino alla superficie, da una condizione debolmente legata nel liquido a un'altra di completa libertà nel vapore.

SPIEGAZIONE - Questo cambiamento di stato è provocato dalla tendenza delle molecole superficiali di un liquido a sfuggire nello spazio sovrastante. Infatti, per effetto dell'energia cinetica posseduta dalle molecole, alcune di esse, le più veloci, talvolta riescono a vincere la forza attrattiva esercitata dalle molecole vicine. Poiché nella fase liquida rimangono le molecole con velocità più bassa, l'energia cinetica media tende a diminuire per effetto dell'evaporazione e conseguentemente anche la temperatura del liquido diminuisce. Ciò spiega perché si sente freddo quando il sudore evapora.

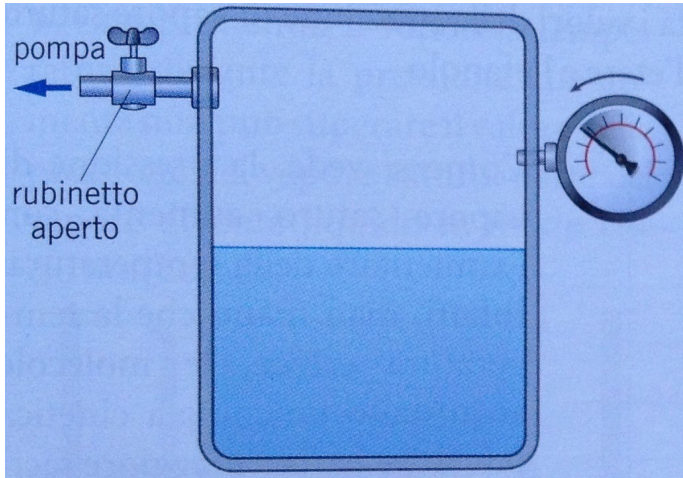


Funzionamento di un rigassificatore



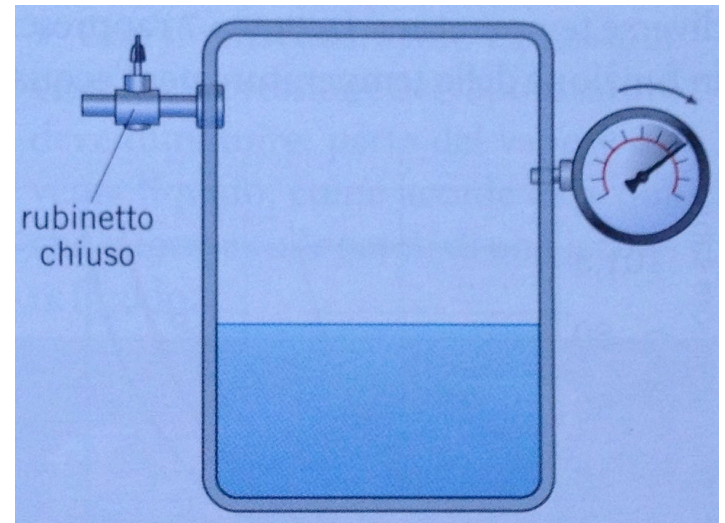
1 m³ metano liquido = 600 m³ metano gassoso

4. Il vapore saturo

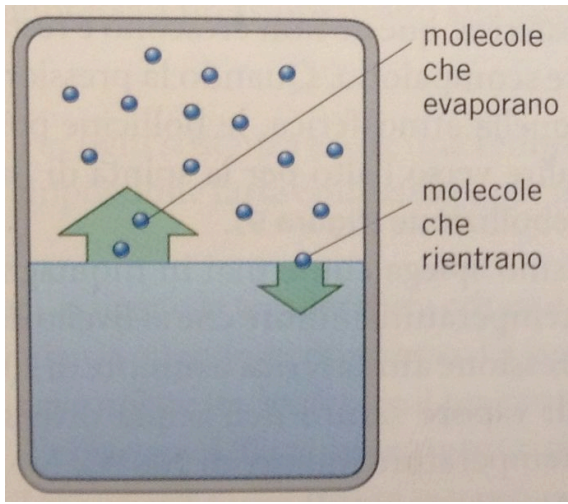


La pompa fa diminuire la pressione perché viene rimossa l'aria che sovrasta l'acqua.

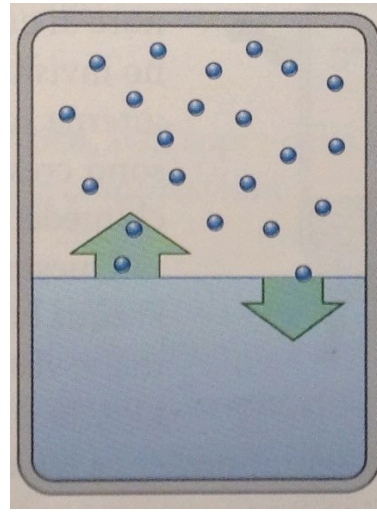
Chiuso il rubinetto, l'acqua evapora e la pressione aumenta fino a raggiungere un livello che dipende dalla temperatura.



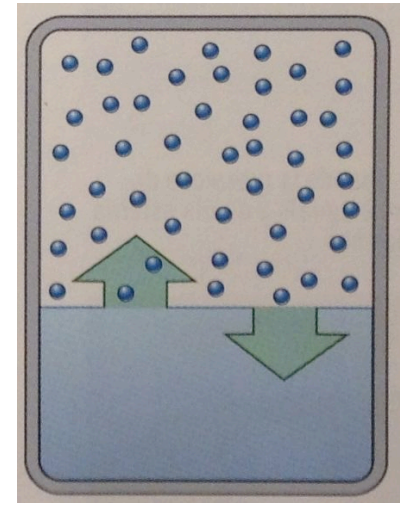
Spieghiamo il fenomeno



Quando ci sono poche molecole di vapore d'acqua, le molecole che escono dall'acqua sono molto più numerose di quelle che rientrano: l'evaporazione avviene lentamente.



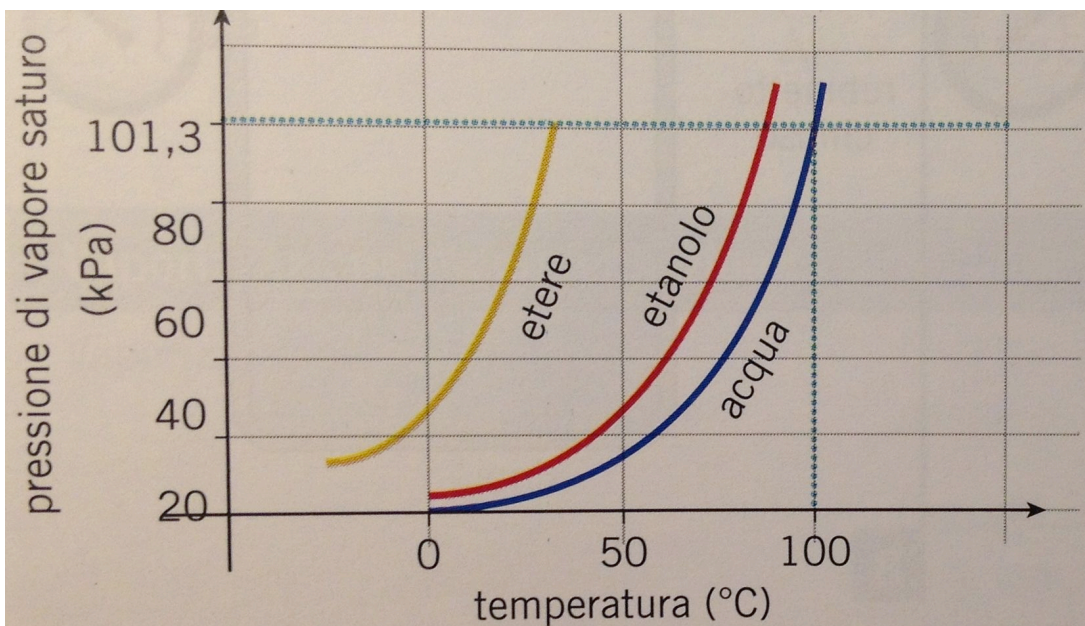
Quando aumentano le molecole di vapore, aumentano anche quelle che rientrano nel liquido: le molecole che evaporano sono quasi completamente compensate da quelle che rientrano.



Le molecole che evaporano sono compensate da quelle che rientrano: l'evaporazione è terminata.

Si chiama **pressione di vapore saturo** la pressione che il vapore esercita sulle pareti del recipiente che lo contiene quando l'evaporazione del liquido da cui esso proviene smette di avvenire.

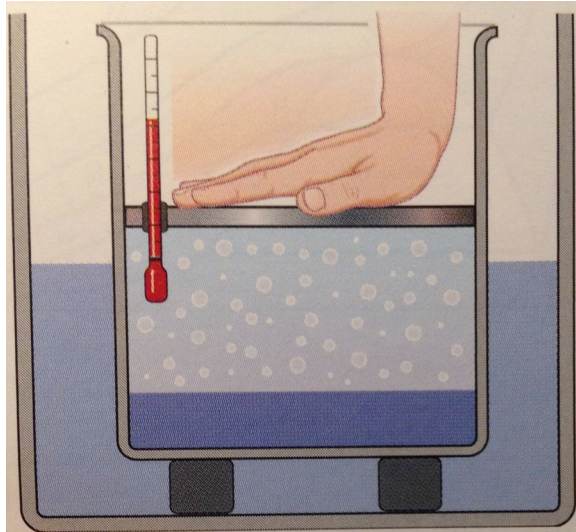
La pressione di vapore saturo è la massima pressione permessa per un vapore a una data temperatura: in questa situazione la sostanza in forma liquida è in equilibrio con il suo vapore indipendentemente dalla pressione dell'aria.



Alla pressione atmosferica, l'acqua bolle a 100 °C, mentre l'etanolo o l'etere bollono a temperature inferiori.

5. La condensazione e la temperatura critica

Per condensare (transizione vapore-liquido) un vapore si possono seguire due strade diverse:



Comprimere il vapore mantenendo costante la temperatura: la pressione che aumenta non può superare il valore della pressione del vapore saturo, in quanto parte del vapore diventa liquido incompressibile.

Raffreddare il vapore mantenendo costante la pressione: la pressione del vapore saturo diminuisce perché parte del vapore diventa liquido.



Non tutte le sostanze gassose condensano all'aumentare della pressione.

Ogni aeriforme è caratterizzato da una **temperatura critica** al di sopra della quale non è possibile ottenere la condensazione della sostanza tramite un aumento della pressione.

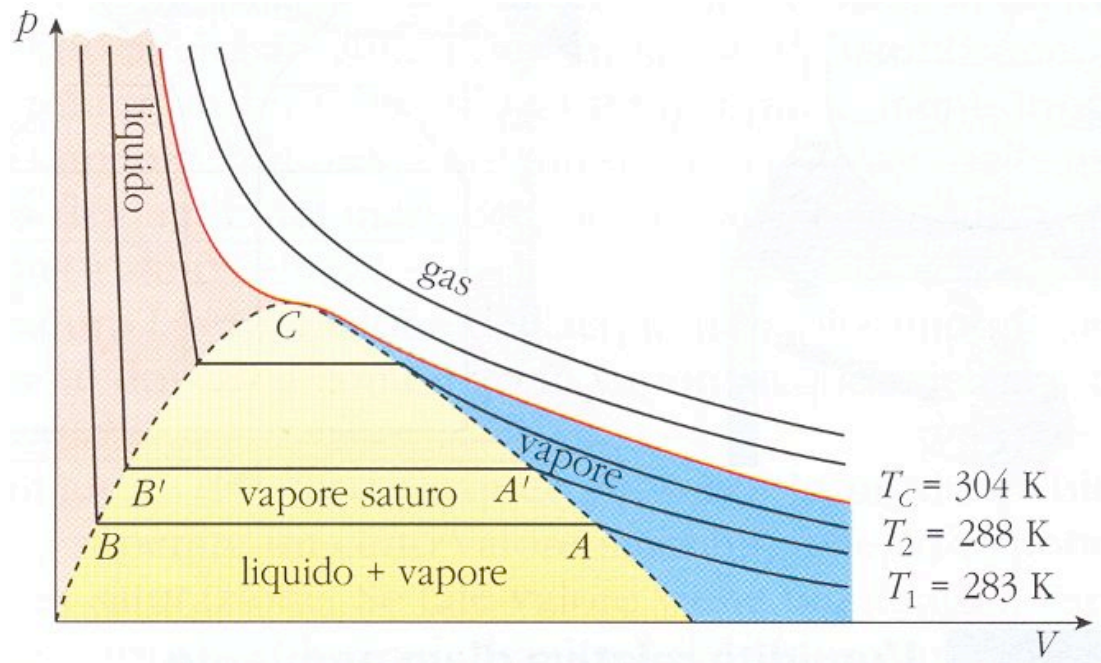
Temperatura critica	
Sostanza	°C
Acqua	374
Ammoniaca	132
Propano	97
Anidride carbonica	31
Metano	−82
Ossigeno	−119
Azoto	−147
Idrogeno	−240
Elio	−268

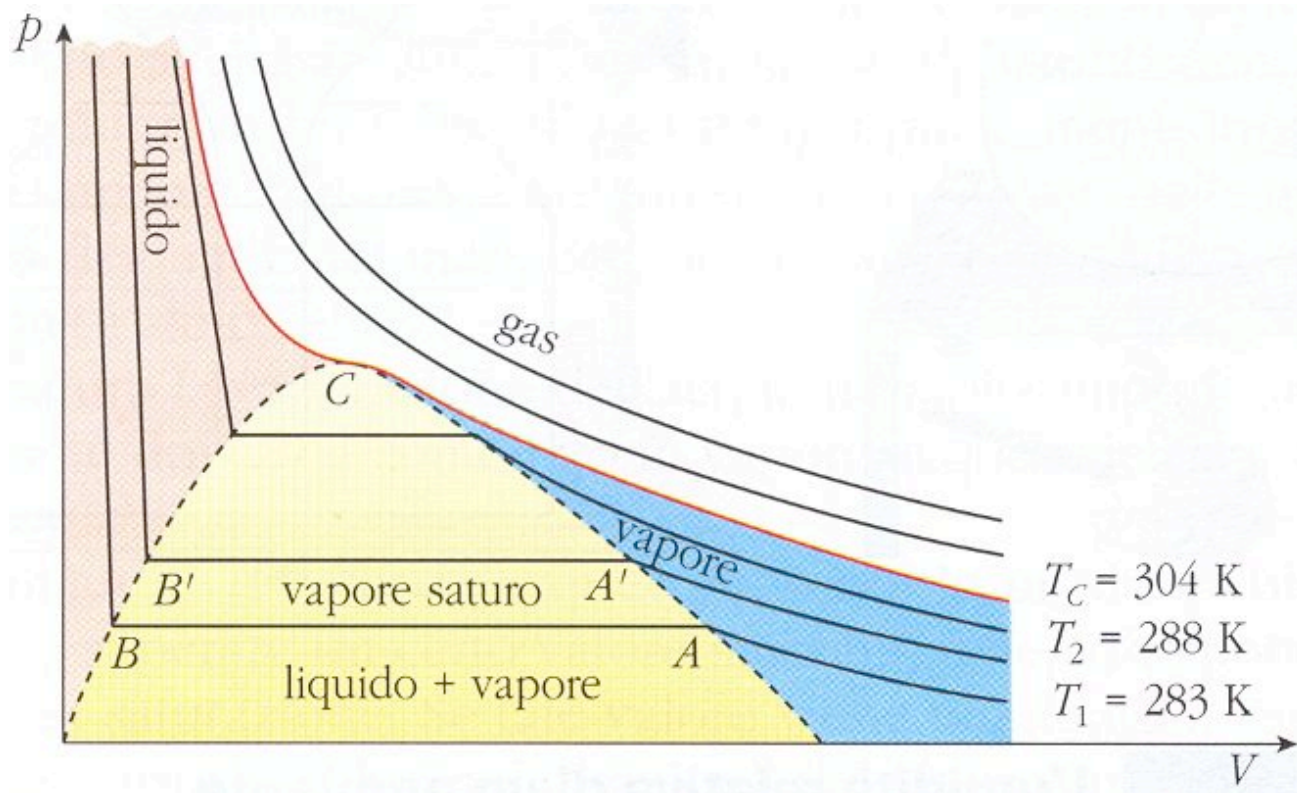
- ✓ Un vapore è una sostanza aeriforme che si trova al di sotto della sua temperatura critica e può condensare se viene compresso.
- ✓ Un gas è una sostanza aeriforme che si trova al di sopra della sua temperatura critica e quindi non può condensare se viene compresso.



Il propano ha una temperatura critica di $97\text{ }^{\circ}\text{C}$, quindi a temperatura ambiente (minore di quella critica) è un vapore e condensa se è sottoposto a pressione.

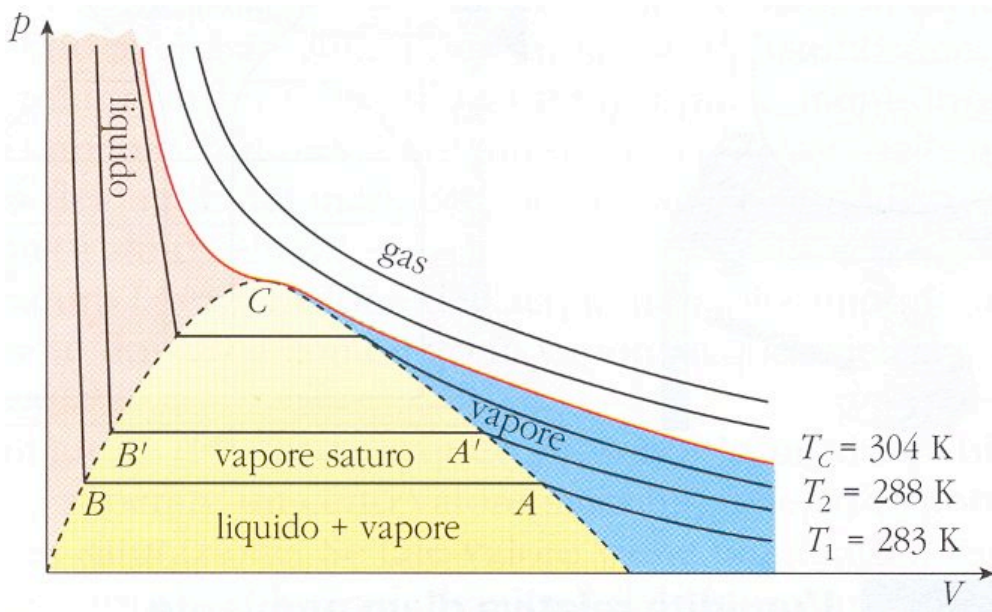
Le proprietà dei passaggi da liquido ad aeriforme, e viceversa, sono riassunte nel **diagramma di fase** (relativo a CO_2)





Sono rappresentate varie isoterme in corrispondenza di diversi valori della temperatura.

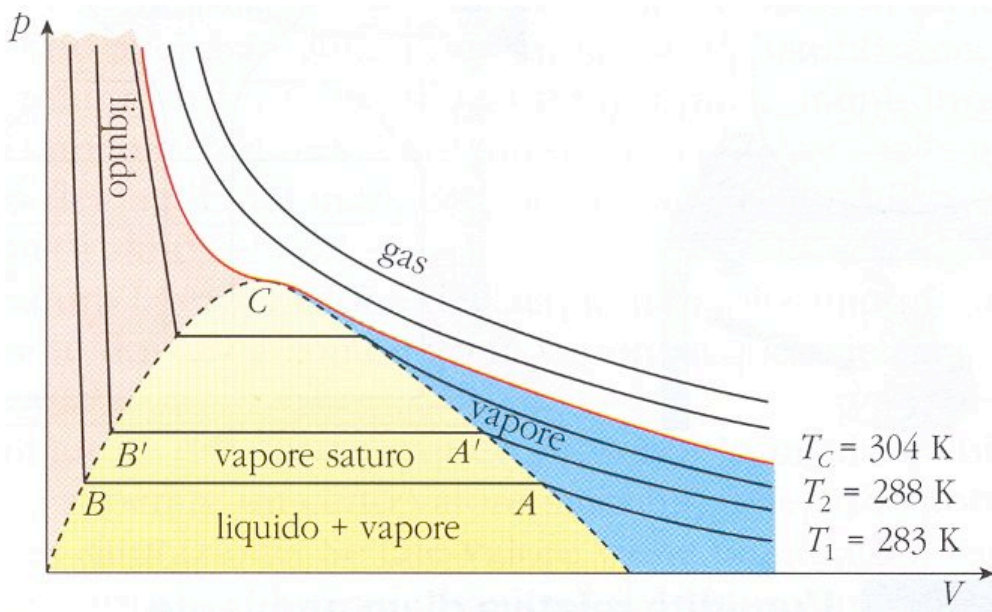
Nella zona al di sopra di 304 K, troviamo i gas perfetti, descritti dall'isoterma (iperbole equilatera); al di sotto di 304 K, troviamo i gas reali, dove le isoterme non hanno più la forma dell'iperbole equilatera.



Vediamo come e quando, mantenendo costante la temperatura e variando solo la pressione, è possibile far passare un gas reale dalla fase aeriforme a quella liquida.

Mantenendo la temperatura costante, per esempio al valore $T_1 = 283\text{ K}$, comprimiamo lentamente il gas e riportiamo i valori della pressione e del volume nel piano (p, V) in modo da ottenere la curva isoterma corrispondente alla temperatura considerata.

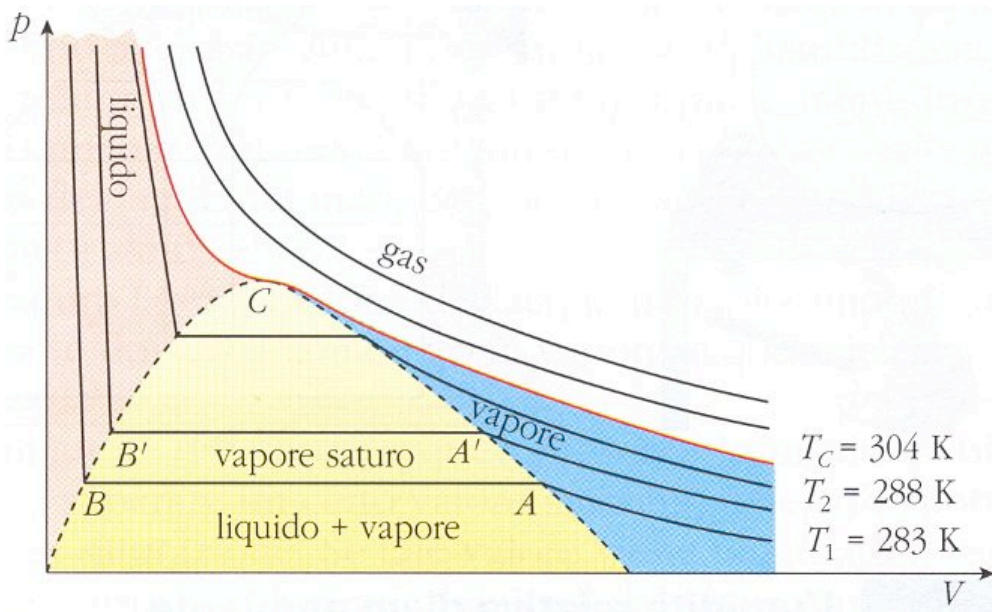
Dall'esame della curva si nota che fino al punto A l'andamento è analogo a quello del gas perfetto; da A a B , pur diminuendo il volume, la pressione rimane costante, mentre al di là di B si ha un tratto molto ripido, il che significa che per ottenere una piccola variazione di volume occorre un notevole aumento di pressione.



Nel punto A inizia a organizzarsi la fase liquida, mentre nel punto B c'è solo il liquido: da A a B avviene perciò la condensazione del vapore.

Il sistema liquido-vapore rappresenta lo stato del vapore saturo e la corrispondente pressione, costante al variare del volume, è la tensione del vapore saturo. L'andamento quasi verticale del tratto a sinistra del punto B riflette la scarsa comprimibilità del liquido.

Quando operiamo a una temperatura $T_2 > T_1$, per esempio a 288 K, il tratto orizzontale $A'B'$ relativo alla coesistenza liquido-vapore diventa più corto e l'ordinata dei suoi punti diventa più grande, il che significa che la tensione di vapore saturo aumenta con la temperatura.

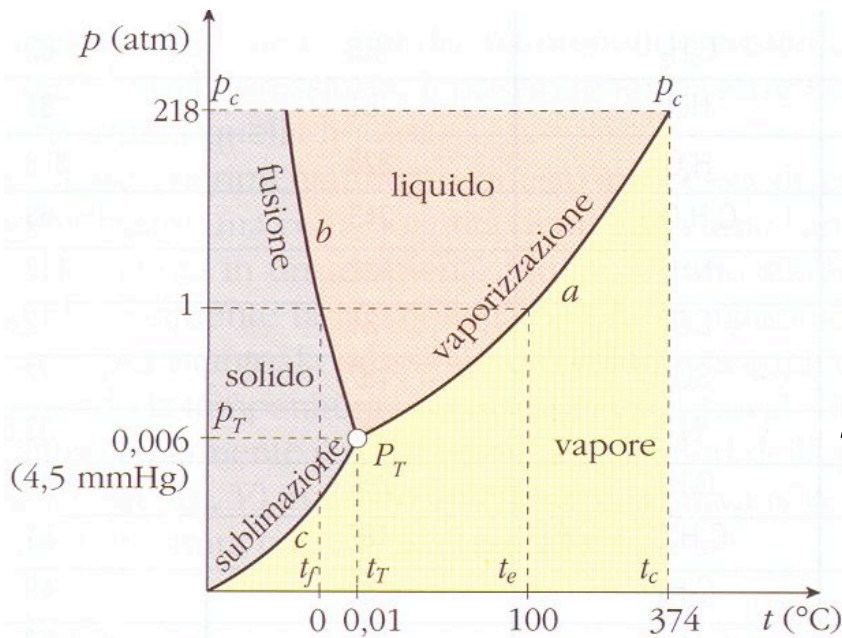


Per temperature via via crescenti il "pianerottolo" si restringe finché a una temperatura T_C , detta **temperatura critica**, si riduce a un unico punto C.

Tale punto è detto **punto critico** e in esso la condensazione avviene istantaneamente. L'isoterma corrispondente alla temperatura critica è chiamata **isoterma critica**.

Se si considerano temperature maggiori di T_C e via via crescenti, le isoterme sperimentali tendono a diventare rami di iperbole, come le isoterme dei gas perfetti. *Il sistema può presentarsi allora solo allo stato aeriforme, e in queste condizioni non può condensare.*

Le condizioni che determinano lo stato di aggregazione di una sostanza possono essere illustrate per mezzo di un caratteristico diagramma tracciato nel piano (p,t) , come quello, relativo all'acqua.



La curva *a* indica le condizioni di equilibrio liquido-vapore (*curva di vaporizzazione*), la *b* quelle di equilibrio solido-liquido (*curva di fusione*) e la *c* quelle di equilibrio solido-vapore (*curva di sublimazione*).

Le tre curve si incontrano in un punto P_T , chiamato **punto triplo**: *unico valore della temperatura della pressione per i quali le tre fasi, solida, liquida e aeriforme, possono coesistere in equilibrio.*

La sublimazione è quel fenomeno che determina il passaggio diretto dallo stato solido a quello aeriforme, e viceversa.