

FISICA

Termodinamica

CAMBIAMENTI
DI STATO

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

*docente di **Matematica e Fisica***

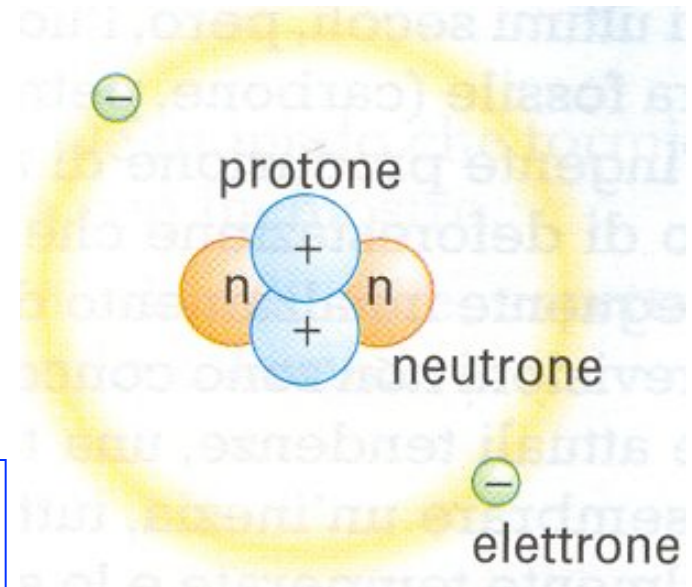


STRUTTURA DELLA MATERIA

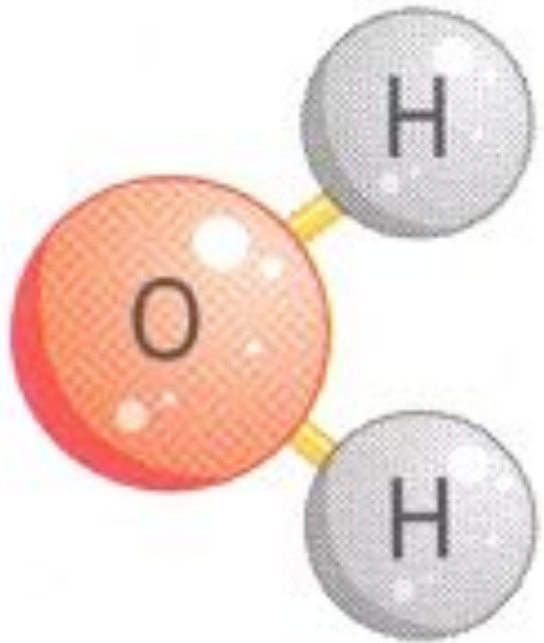
Le idee di **Democrito** (460 a.C.–370 a.C) sulla costituzione atomica della materia, non riuscirono a convincere gli uomini di cultura, sia perché influenzati dalle teorie aristoteliche, sia soprattutto perché non esistevano gli strumenti per poter realmente osservare ed evidenziare gli aspetti atomici della materia.

Il primo che usò in forma ufficiale il termine atomo, coniato dagli antichi greci, fu l'inglese **Dalton** (1766-1844).

Semplice (ma non vera)
rappresentazione della struttura atomica.



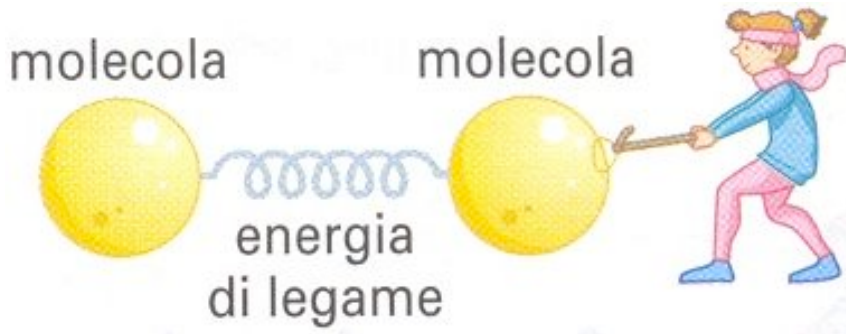
L'unione di più atomi della stessa specie o di specie diverse costituisce una **molecola**: rappresenta l'unità minima di cui è costituita una sostanza ed è il più piccolo aggregato di atomi capace di sussistere in modo indipendente dagli altri e che presenta, anche singolarmente, tutte le proprietà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

H_2O - in una molecola di acqua sono presenti due atomi di idrogeno per ogni atomo di ossigeno.

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



ENERGIA DI LEGAME

E' 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 (dipende dalla posizione reciproca delle molecole). Le molecole hanno la possibilità di compiere dei movimenti e sono, perciò, dotate anche di energia cinetica.

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

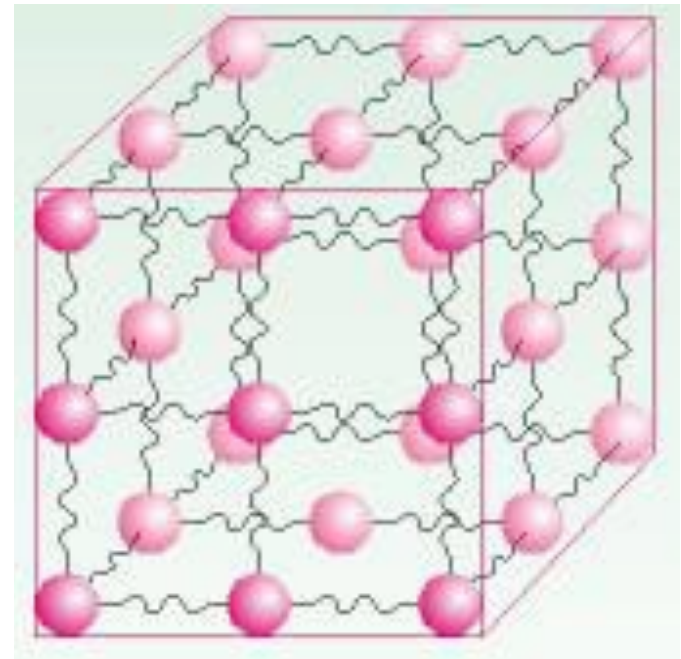
Per consuetudine nella materia si distinguono tre stati di aggregazione:

- ❑ **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

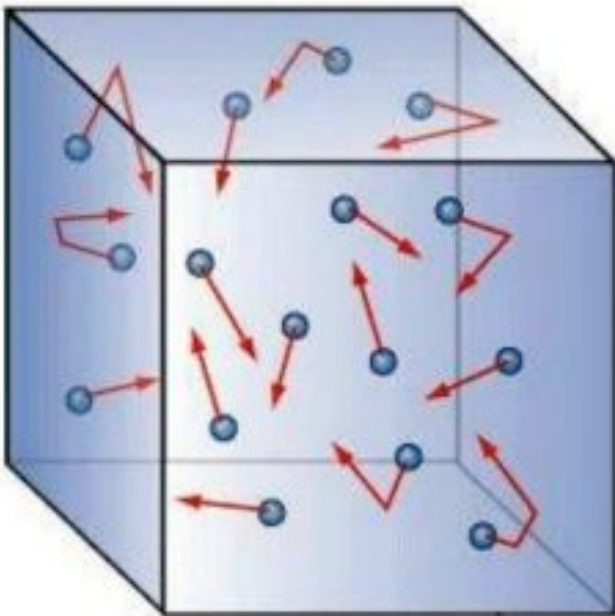
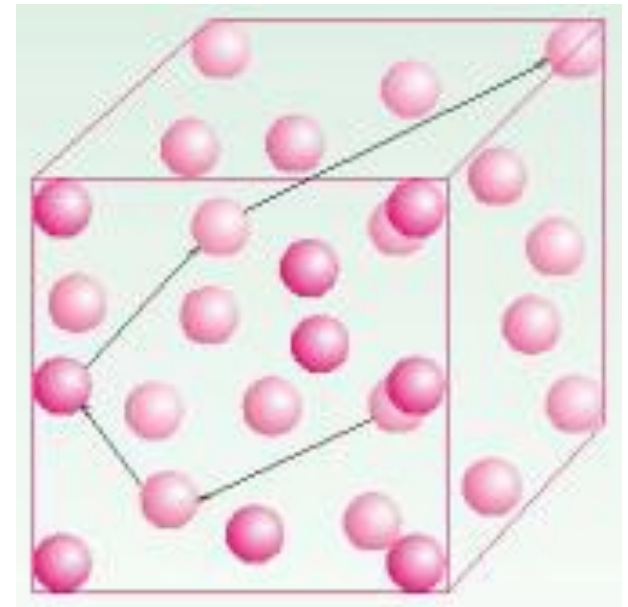
Diamante, legno, porcellana sono oggetti solidi, ma presentano caratteristiche strutturali differenti: per poter classificare gli stati di aggregazione in modo più preciso è necessaria un'analisi microscopica della struttura della materia.

Fra le proprietà microscopiche che differenziano uno stato di aggregazione dall'altro possiamo considerare la distanza media fra i componenti elementari della materia e la loro possibilità di movimento.

I solidi hanno una *struttura cristallina* in cui le unità materiali occupano posizioni ben determinate, con distanze e orientazioni fisse le une rispetto alle altre. Intorno a tali posizioni le particelle compiono rapide oscillazioni (schematizzate con molle elastiche).



Nei liquidi le molecole, mantenendo sensibilmente invariate le mutue distanze, possono scorrere a gruppi, mescolandosi continuamente.



Negli aeriformi le molecole sono fortemente distanziate fra loro e si muovono liberamente in tutte le direzioni, urtandosi l'una con l'altra e allontanandosi di nuovo in modo disordinato.

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.

Esistono sostanze che non si inquadrano nel tradizionale schema di aggregazione.

➤ **solido amorfo** (vetro) – può essere considerato un solido (ha caratteristiche macroscopiche di un solido) oppure un liquido dotato di una elevatissima viscosità (non è dotato di struttura cristallina).

➤ **cristalli liquidi** - aggregati di materia che si presentano in uno stato intermedio fra quello dei solidi cristallini e quello dei liquidi. Esempi: display di alcuni orologi, i colori brillanti di molti coleotteri, le molecole lipidiche delle membrane cellulari, parte del nostro cervello.

In definitiva, in base a quali caratteristiche possiamo stabilire se una sostanza è solida, liquida o gassosa?

L'argomento è stato già affrontato nel capitolo sulla teoria cinetica dei gas, e che adesso riassumiamo.

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

Se $K \gg E_{pot}$, quando cioè le molecole della sostanza sono praticamente libere, le condizioni fisiche del sistema sono quelle caratteristiche di un **gas perfetto**.

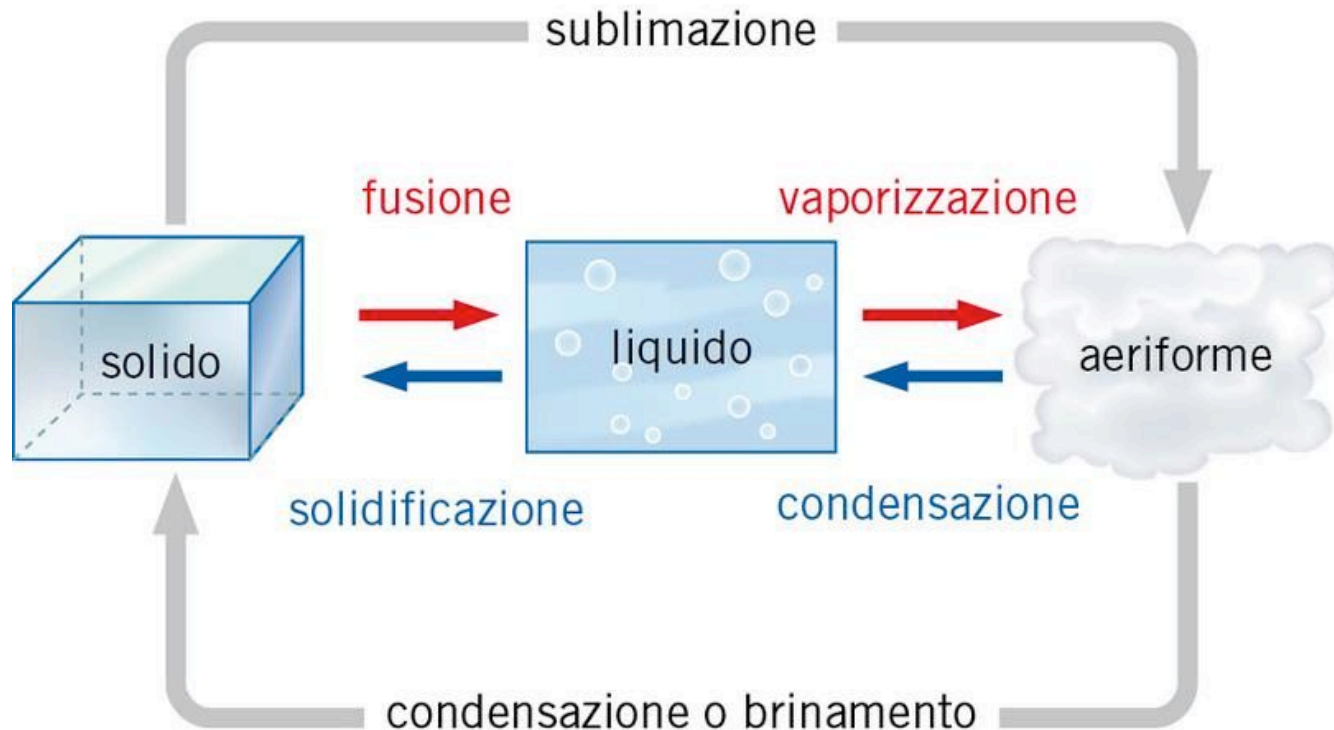
Se $K > E_{pot}$, ma l'energia potenziale non è del tutto trascurabile, il sistema si trova nelle condizioni che caratterizzano un **gas reale**.

Se $K \approx U$, e cioè l'effetto perturbativo associato all'energia cinetica tende a bilanciare l'effetto attrattivo delle forze intermolecolari, si realizzano le condizioni dello **stato liquido**.

Se $E_{pot} > K$, la materia si presenta nello **stato solido**, nel quale le molecole possono solo vibrare intorno alle loro posizioni di equilibrio.

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.

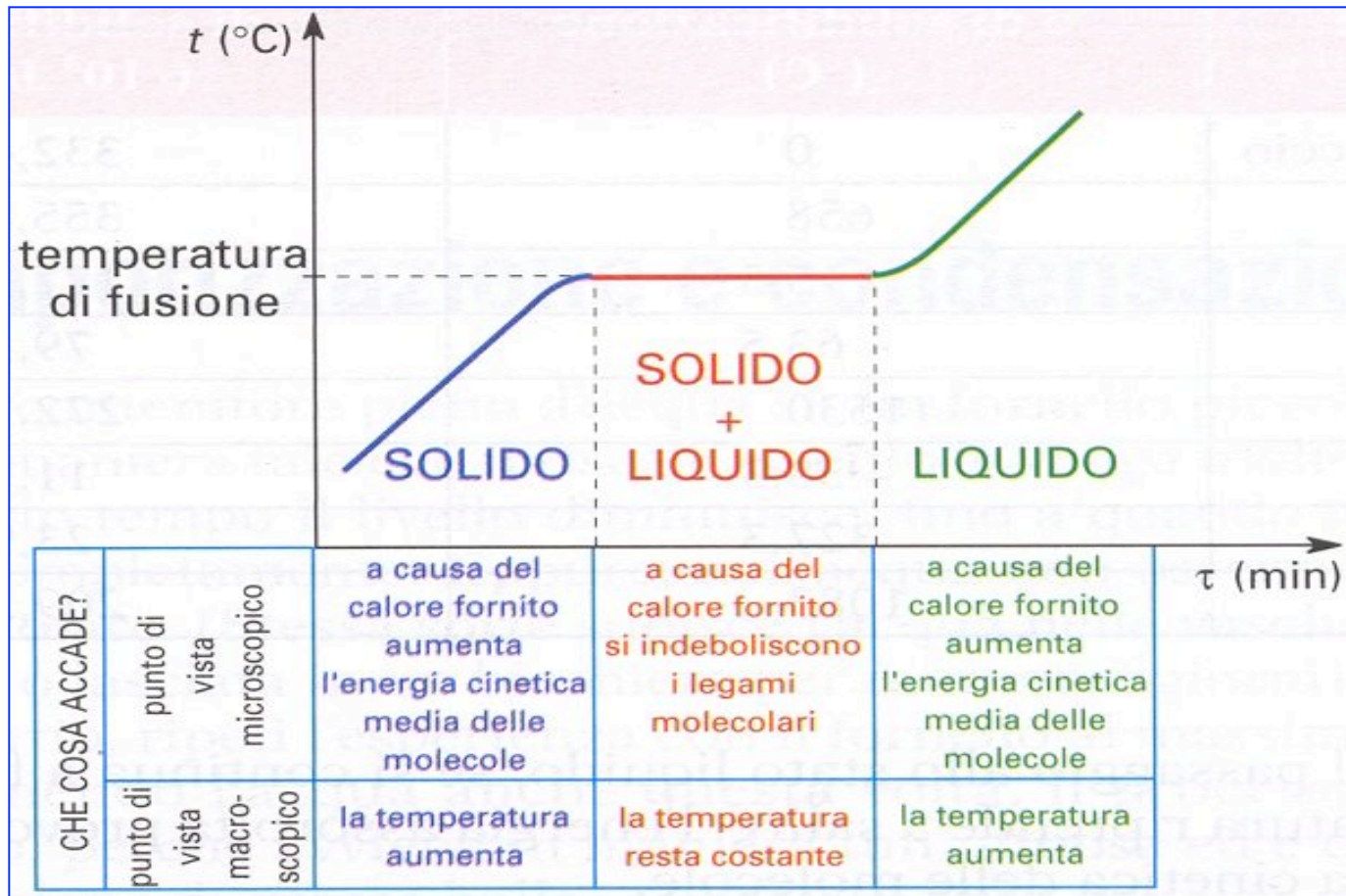


Il passaggio da uno stato della materia all'altro si chiama **cambiamento di stato**. La condizione perché ciò avvenga è fornire o sottrarre energia alla sostanza.

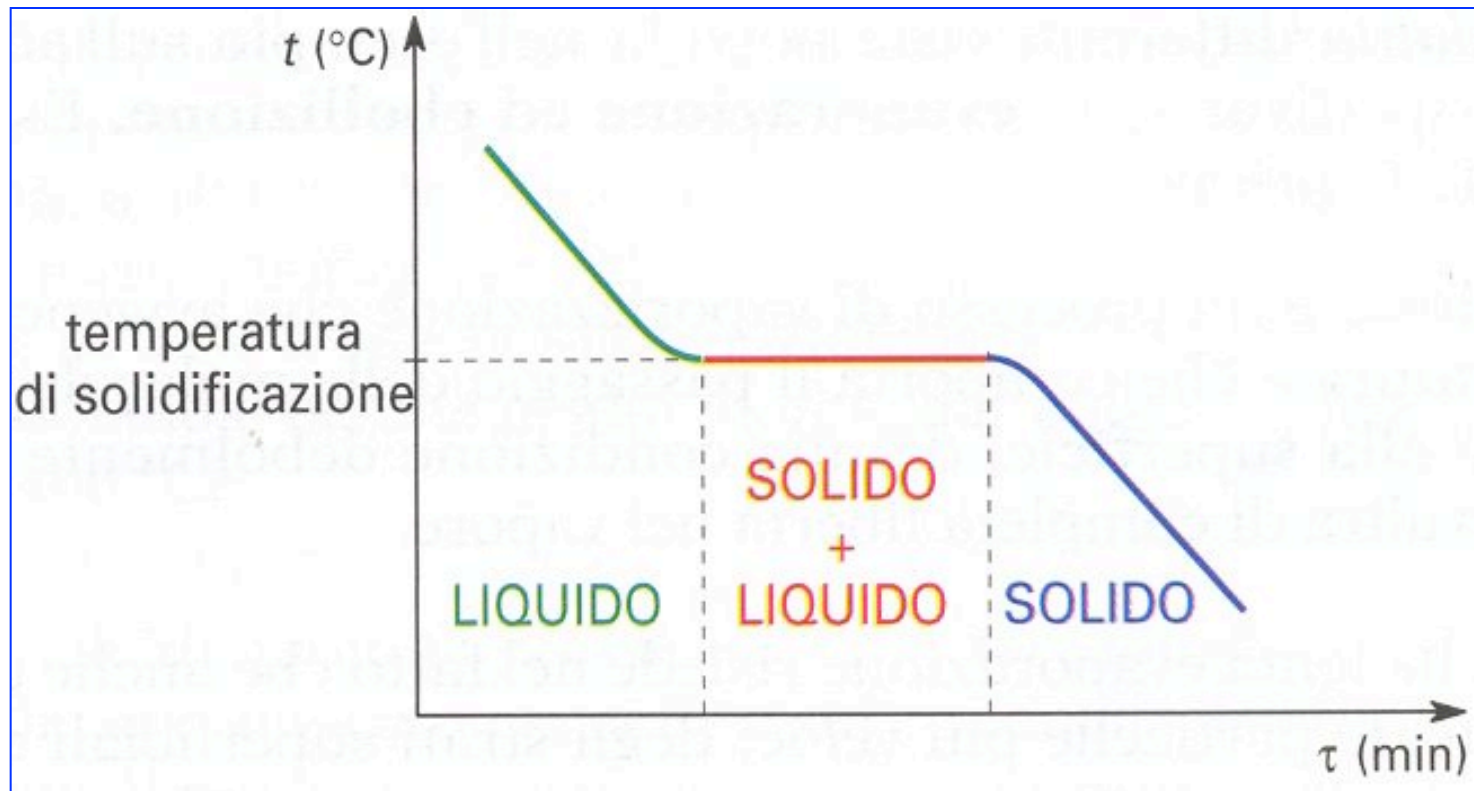
I passaggi di stato dipendono soprattutto dalla temperatura, ma anche dalla pressione. Per esempio, in condizioni normali l'acqua bolle a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; però sul Monte Bianco (4810 m), dove la pressione atmosferica è circa il 55% di quella normale, l'acqua bolle attorno agli $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

FUSIONE E SOLIDIFICAZIONE

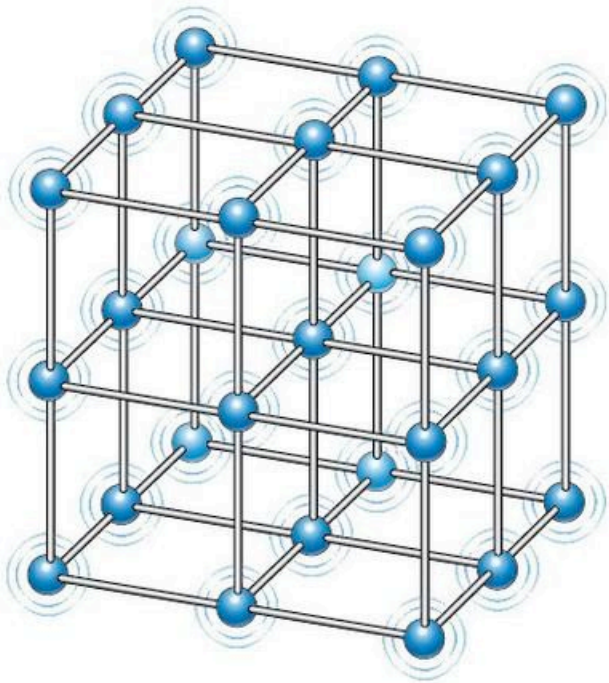
Si chiama **fusione** il passaggio dallo stato solido allo stato liquido che avviene a temperatura costante (**temperatura di fusione**).



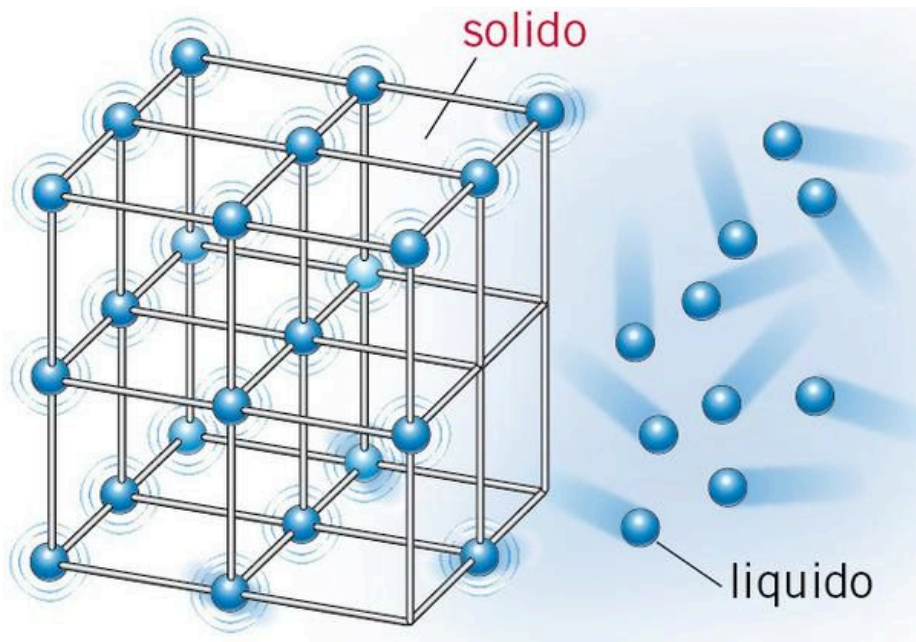
La trasformazione inversa della fusione, che avviene a temperatura costante (temperatura di solidificazione) è detta invece **solidificazione**.



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.



Se forniamo calore al solido, aumentiamo l'energia cinetica media degli atomi (o molecole) che lo compongono e, quindi, la sua temperatura.



Quando il moto di agitazione termica è ampio e veloce, comincia a demolire il reticolo cristallino (ci troviamo alla temperatura di fusione).

Nel processo inverso (**solidificazione**) viene sottratto calore o, comunque, il calore assorbito dalla sostanza durante la fusione viene ceduto all'ambiente. Durante la solidificazione, l'energia ceduta ha l'effetto di ricostruire il reticolo cristallino e non di abbassare l'energia cinetica media, e quindi la temperatura, dei suoi costituenti.

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 (solidificazione), 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).

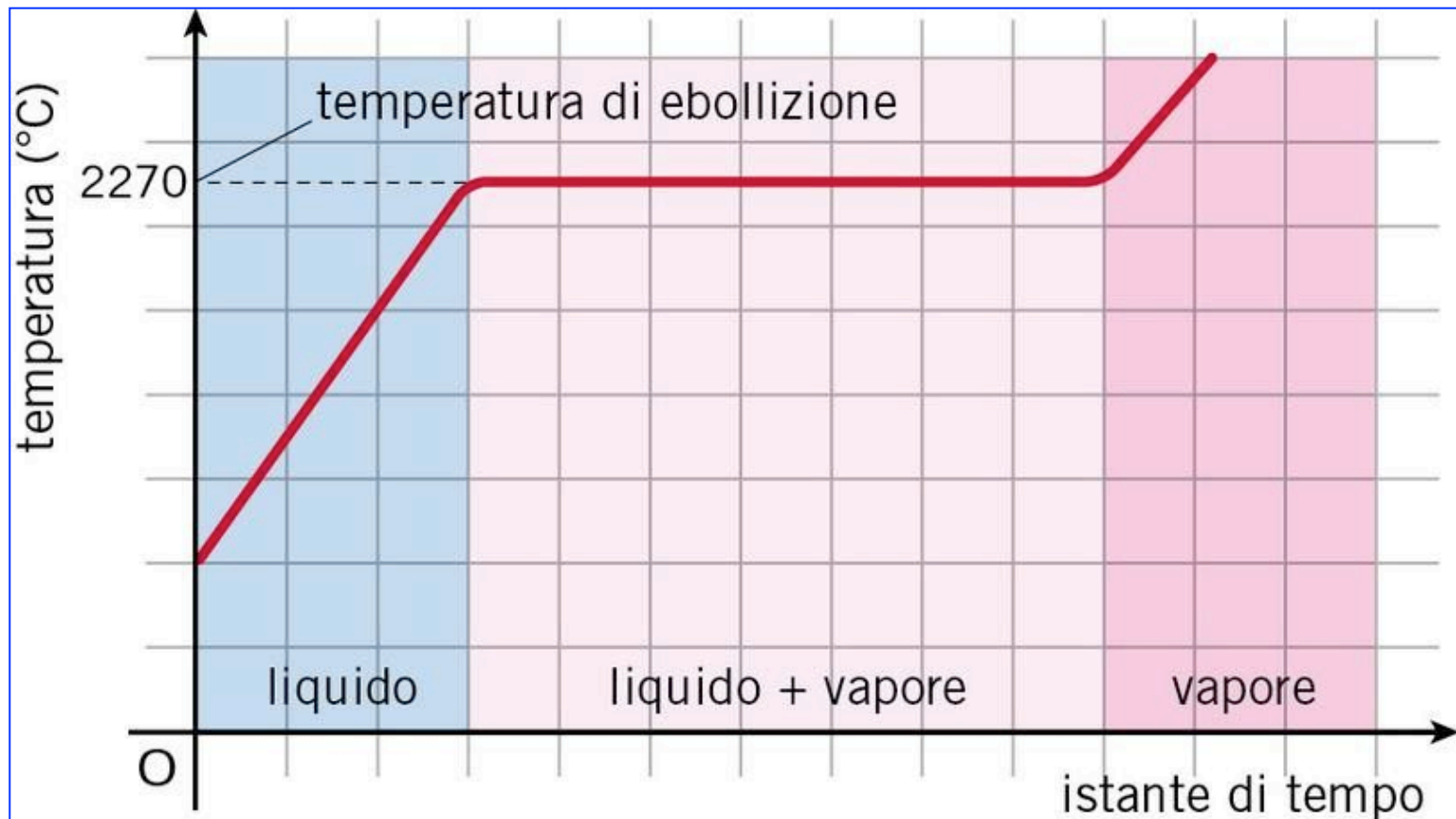
definizione – Il **calore latente di fusione** rappresenta la quantità di calore che occorre fornire, a pressione costante, alla massa unitaria di un solido, portato alla temperatura di fusione, per ottenere il suo passaggio completo allo stato liquido (senza alterare la temperatura); inversamente, rappresenta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

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 calore latente del ghiaccio è elevato rispetto alle altre sostanze: se fosse piccolo, 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**.



Per l'ebollizione di un liquido si ricavano le seguenti tre leggi sperimentali:

1. a una data pressione, per ogni liquido l'ebollizione avviene a una ben definita temperatura (*temperatura di ebollizione*);
2. durante l'ebollizione di un liquido, la sua temperatura rimane costante;
3. l'energia necessaria per trasformare in vapore l'intera massa m di liquido, che si trova già alla temperatura di ebollizione, è direttamente proporzionale a m .

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:

$$Q = mL_v$$

L_v è il calore latente di vaporizzazione (condensazione), 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.

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

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.

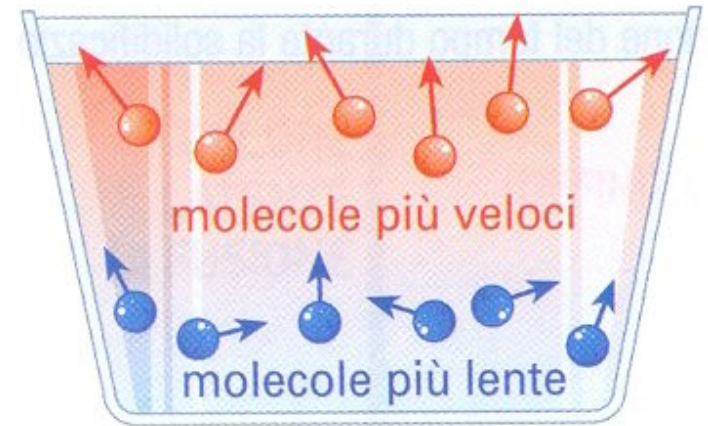


Un altro meccanismo di vaporizzazione è:

l'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.

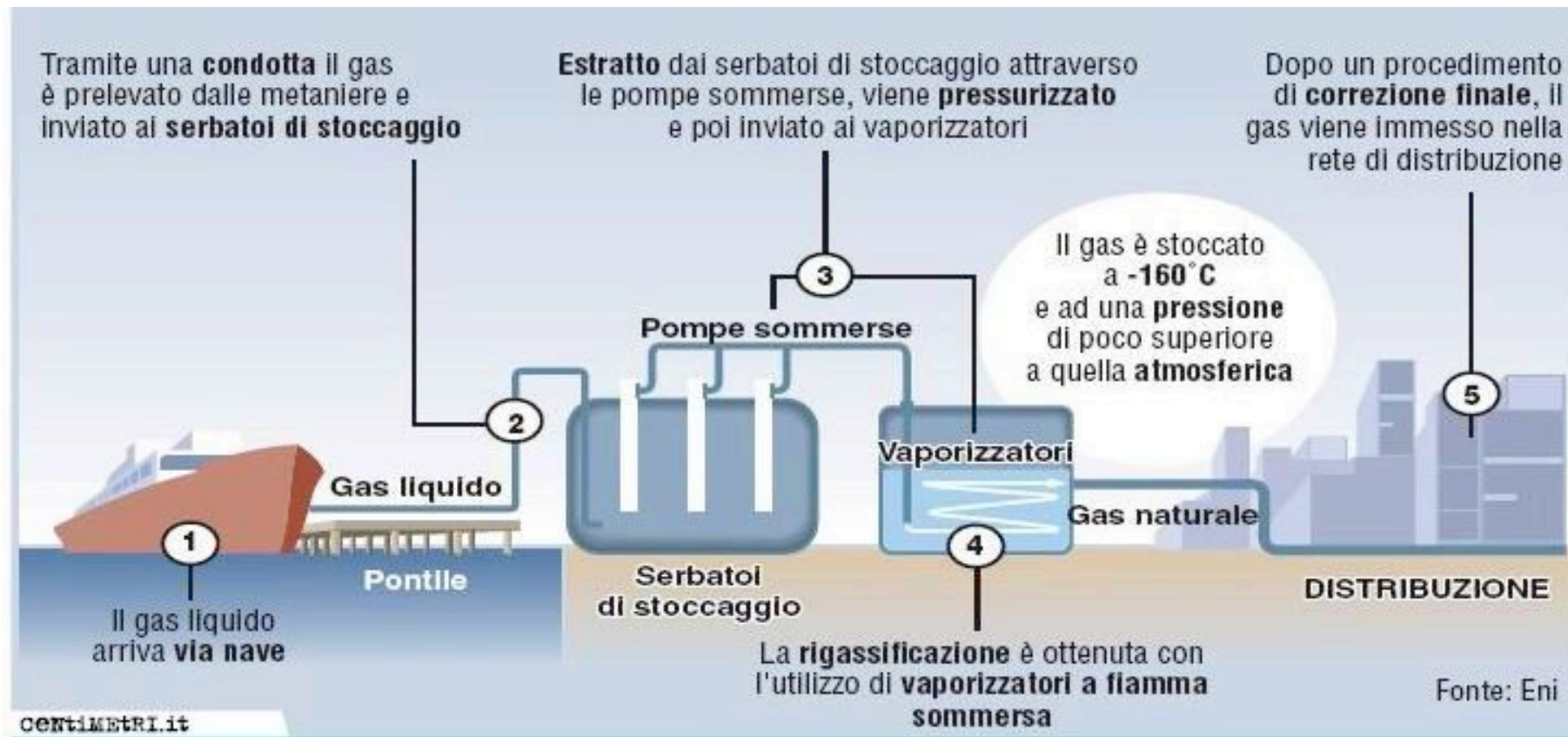
SPIEGAZIONE

Questo cambiamento di stato è provocato dalla tendenza delle molecole superficiali di un liquido a sfuggire verso l'esterno, vincendo la forza attrattiva esercitata dalle molecole vicine, grazie all'energia cinetica posseduta.



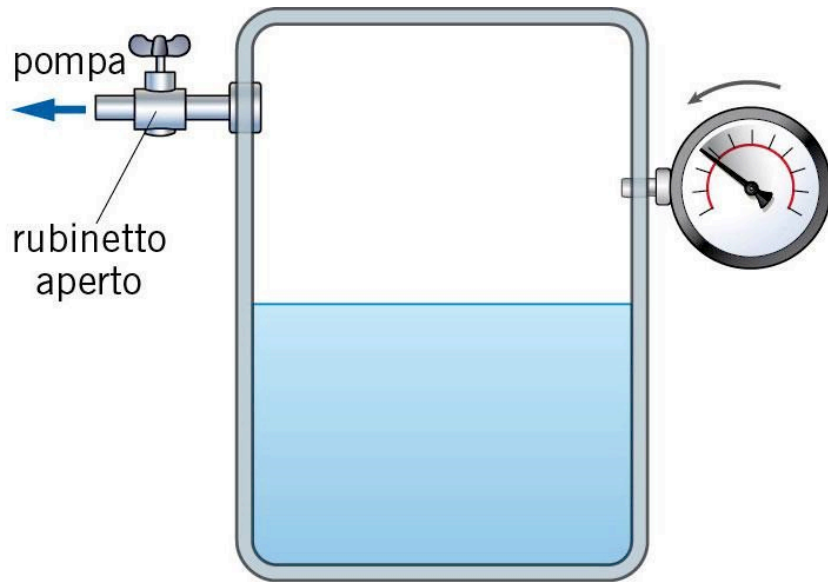
Poiché nella fase liquida rimangono le molecole con velocità più bassa, l'energia cinetica media tende a diminuire per effetto dell'evaporazione e conseguentemente anche la temperatura del liquido **diminuisce**. Ciò spiega perché si sente freddo quando il sudore evapora.

Funzionamento di un rigassificatore



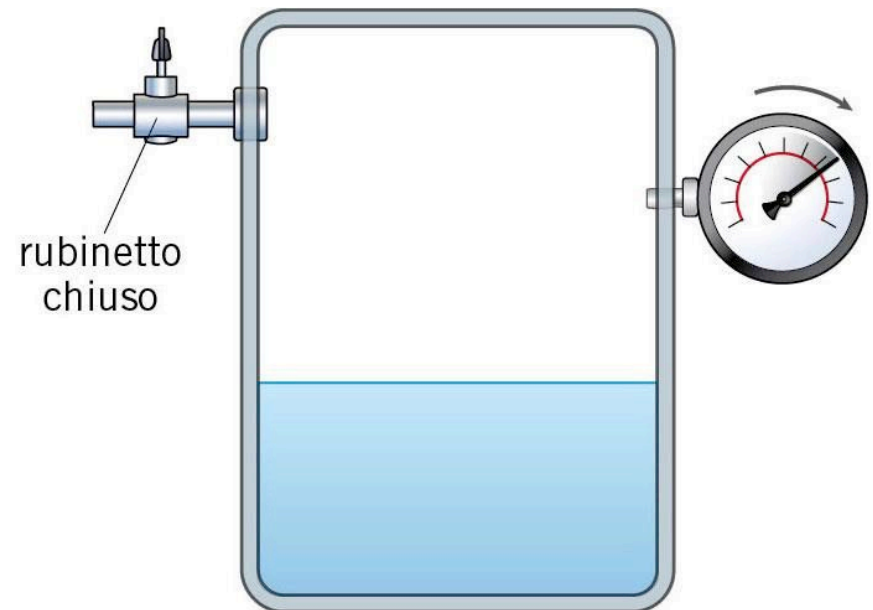
$1 \text{ m}^3 \text{ metano liquido} = 600 \text{ m}^3 \text{ metano gassoso}$

IL VAPORE SATURO

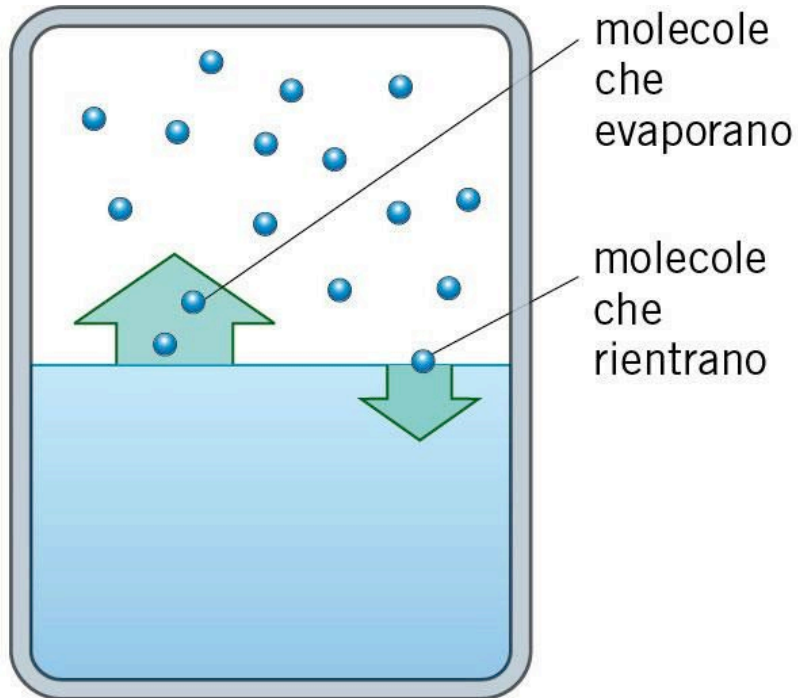


La pompa fa diminuire la pressione perché viene rimossa l'aria che sovrasta l'acqua.

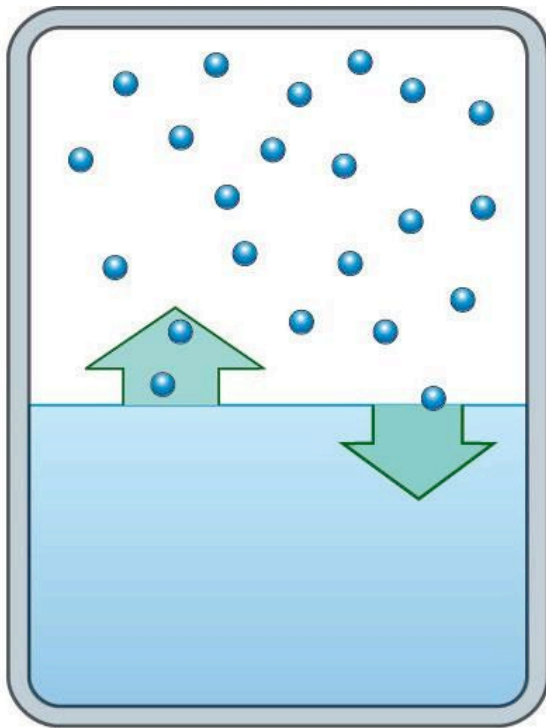
Chiuso il rubinetto, l'acqua evapora e la pressione aumenta fino a raggiungere un livello che dipende dalla temperatura.



Spieghiamo il fenomeno

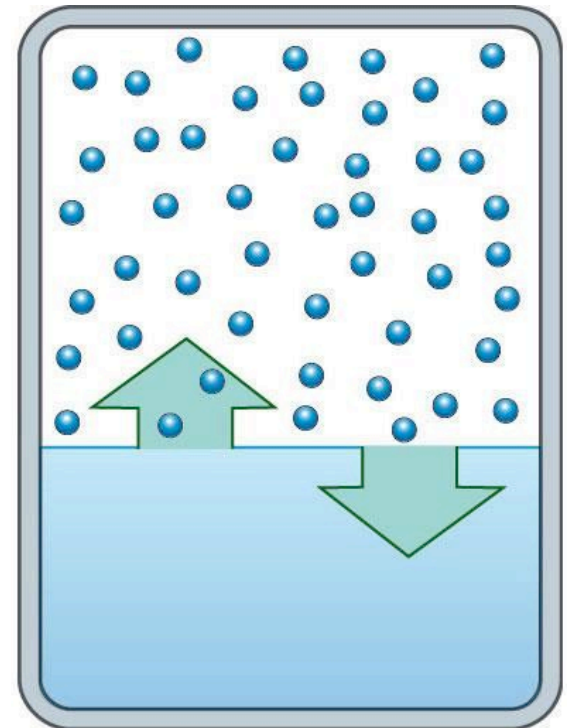


Quando ci sono poche molecole di vapore d'acqua, le molecole che escono dall'acqua sono molto più numerose di quelle che rientrano: l'evaporazione avviene lentamente.



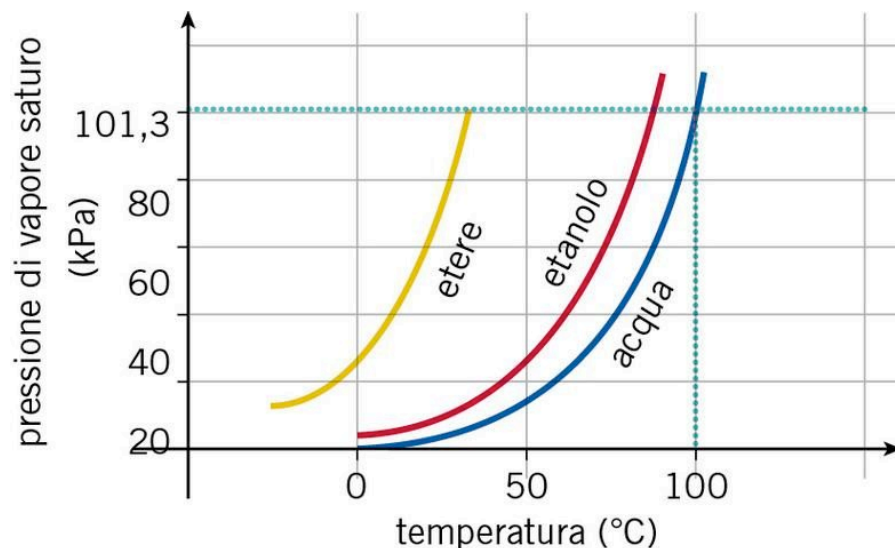
Quando aumentano le molecole di vapore, aumentano anche quelle che rientrano nel liquido: le molecole che evaporano sono quasi completamente compensate da quelle che rientrano.

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.

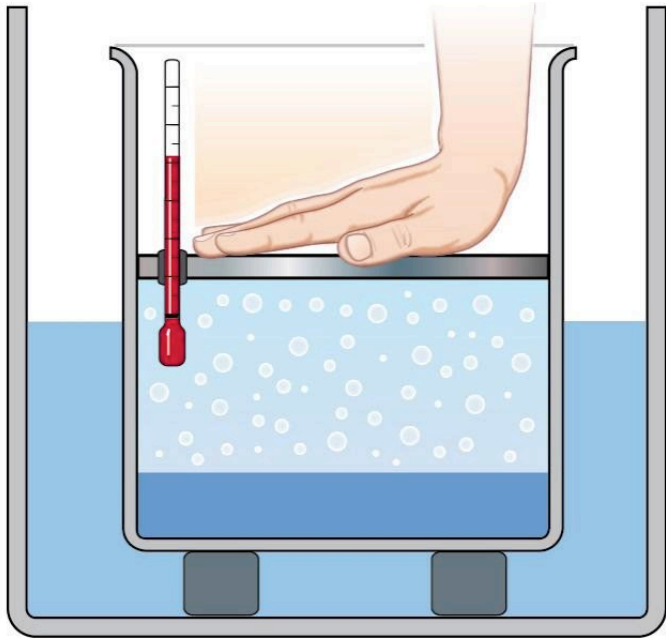
La pressione di vapore saturo è la massima pressione permessa per un vapore a una data temperatura: in questa situazione la sostanza in forma liquida è in equilibrio con il suo vapore indipendentemente dalla pressione dell'aria.



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

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.

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

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.

L'esistenza della temperatura critica permette di distinguere un gas da un vapore:

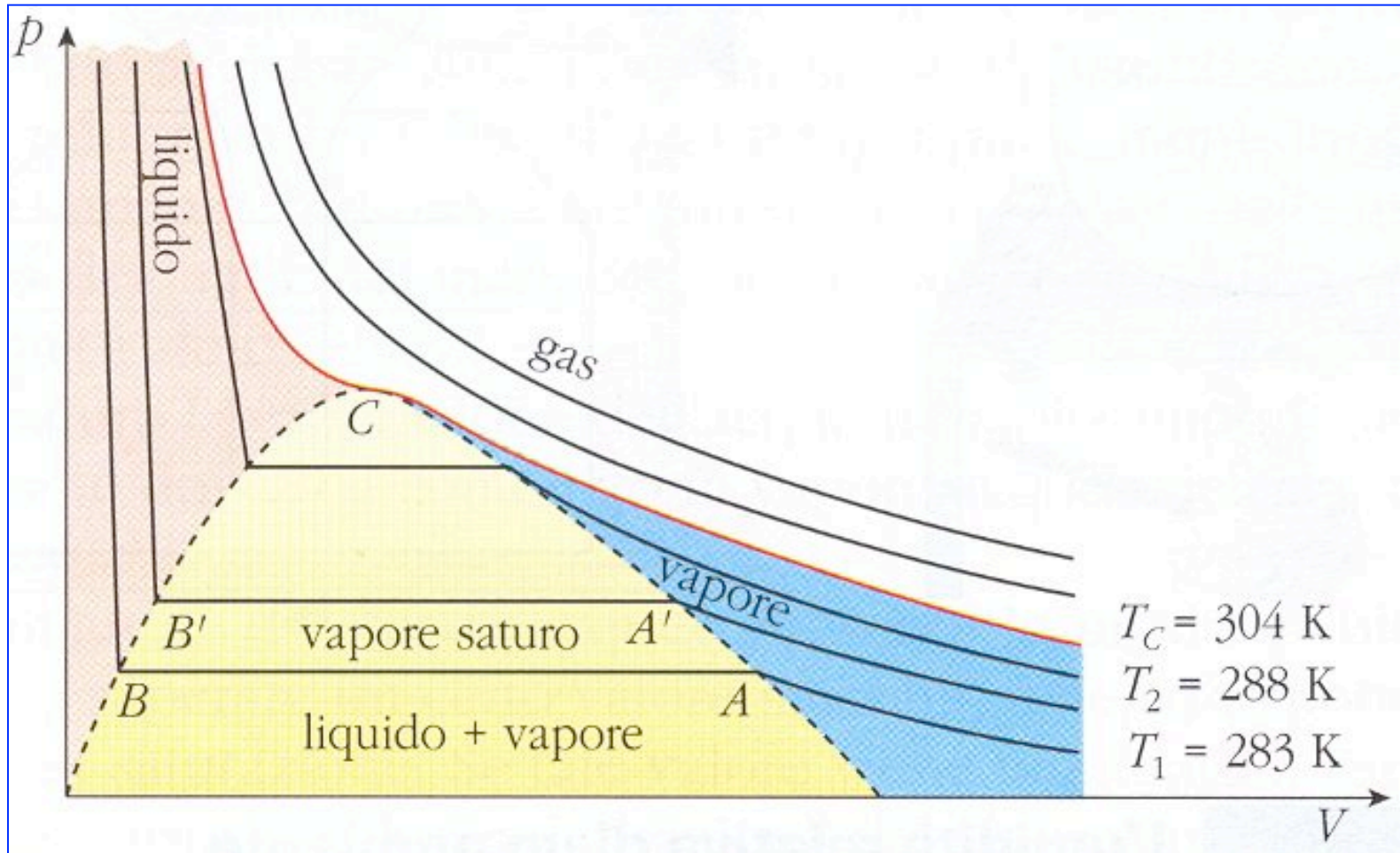
Un **vapore** è una sostanza aeriforme che si trova al di sotto della sua temperatura critica e può condensare se viene compresso.

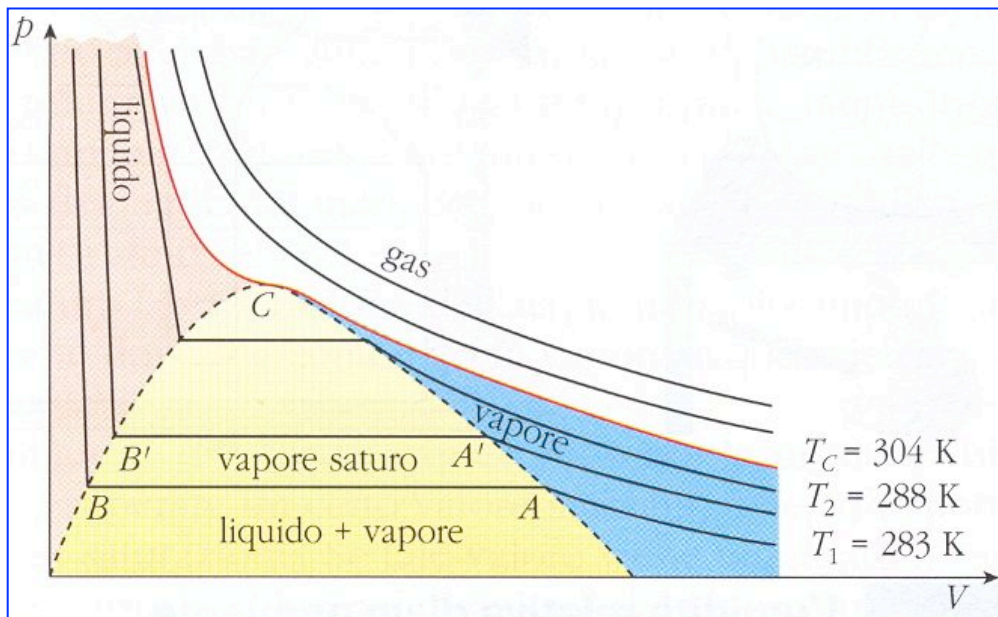
Un **gas** è una sostanza aeriforme che si trova al di sopra della sua temperatura critica e quindi non può condensare se viene compresso.



Il propano ha una temperatura critica di 97 °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)

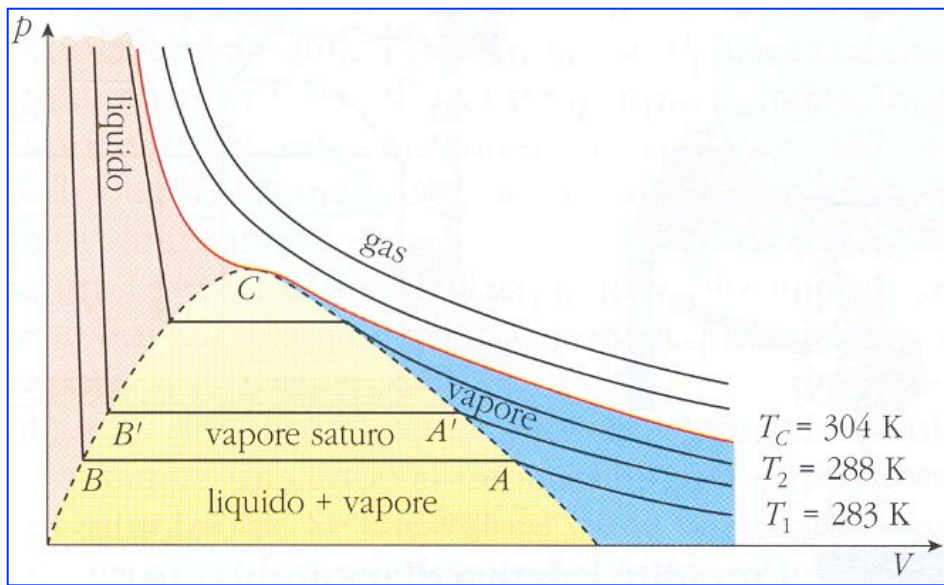




Sono rappresentate
varie isoterme in
corrispondenza di
diversi valori della
temperatura.

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.

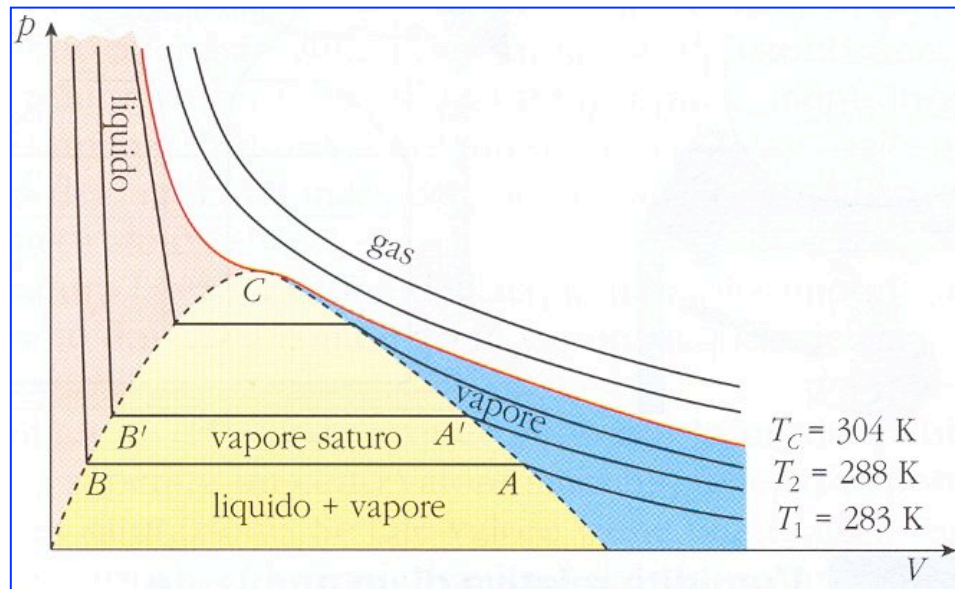
Vediamo come e quando, mantenendo costante la temperatura e variando solo la pressione, è possibile far passare un gas reale dalla fase aeriforme a quella liquida.



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.

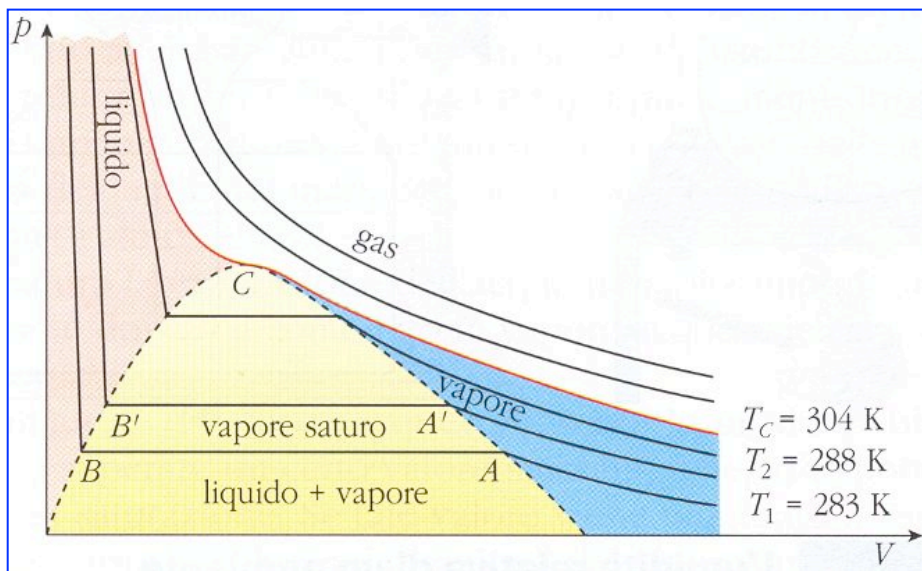
Dall'esame della curva si nota che fino al punto A l'andamento è analogo a quello del gas perfetto; da A a B, pur diminuendo il volume, la pressione rimane costante, mentre al di là di B si ha un tratto molto ripido, il che significa che per ottenere una piccola variazione di volume occorre un notevole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



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.

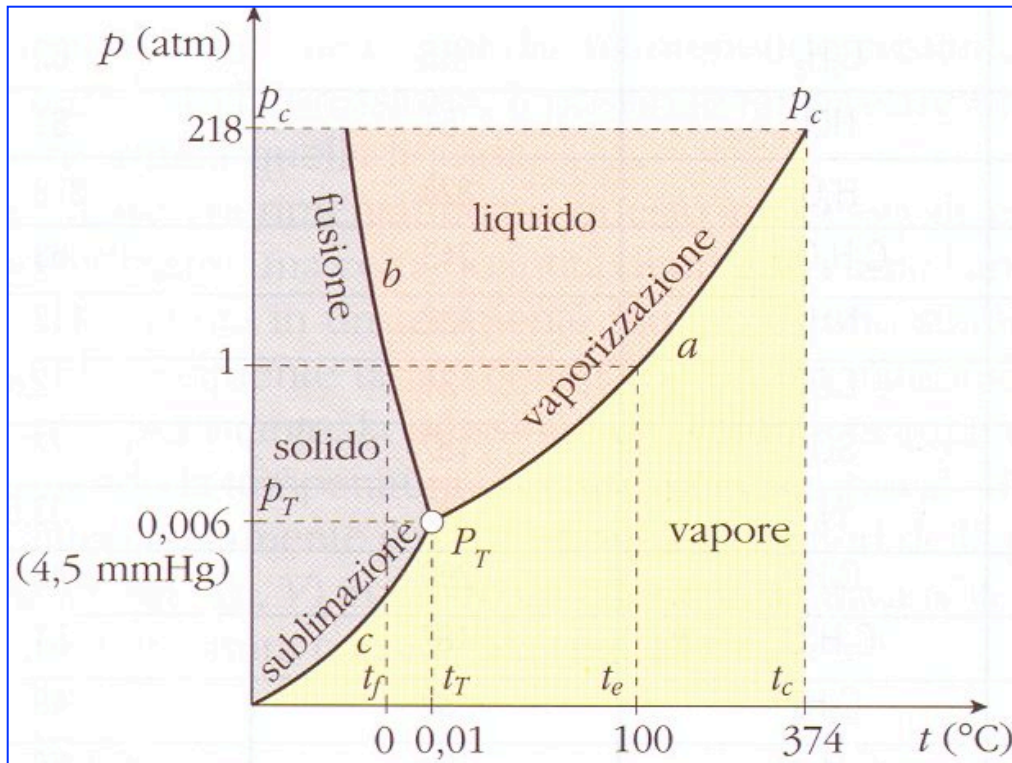


Per temperature crescenti il "pianerottolo" si restringe finché a una temperatura T_C (**temperatura critica**), si riduce a un unico punto C (**punto critico**).

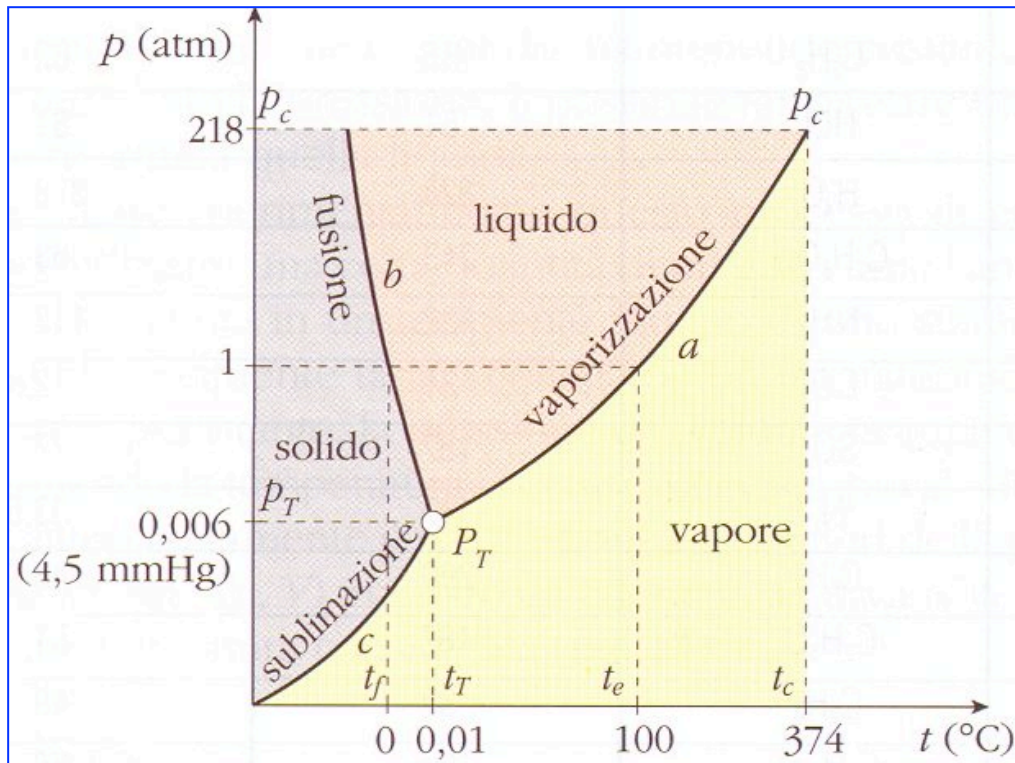
In C la condensazione avviene istantaneamente. L'isoterma corrispondente alla temperatura critica è chiamata **isoterma critica**.

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).

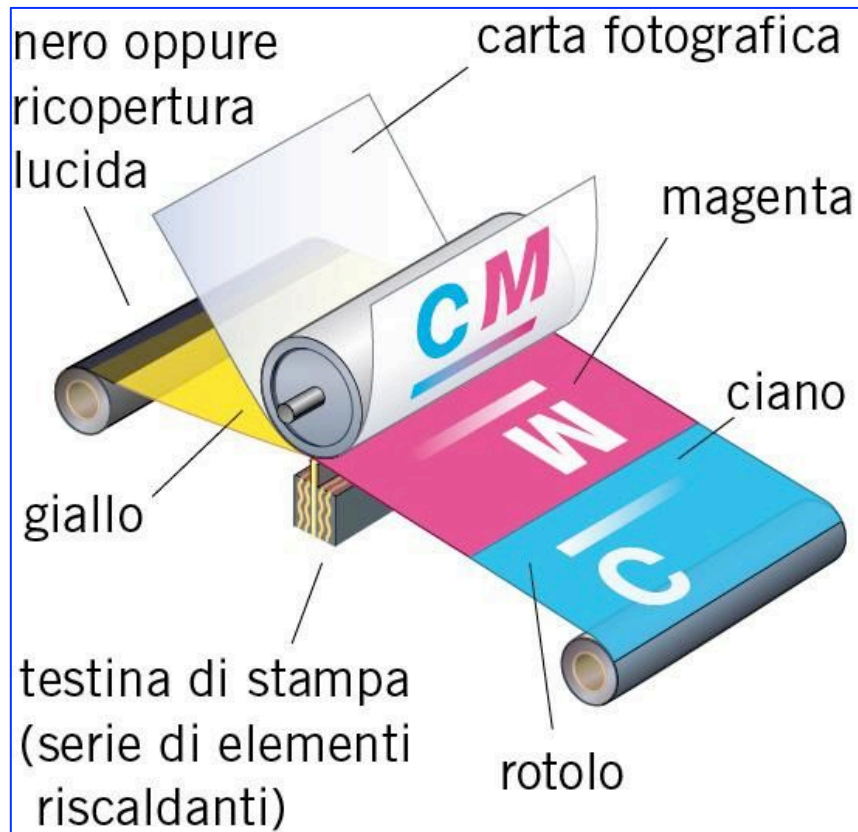


Le tre curve si incontrano in un punto P_T , chiamato **punto triplo**

Il **punto triplo** è l'unico valore della temperatura e della pressione per i quali le tre fasi, solida, liquida e aeriforme, possono coesistere in equilibrio.

LA SUBLIMAZIONE

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



Le stampanti a sublimazione, che producono immagini di qualità fotografica, funzionano sfruttando sia la sublimazione che il brinamento.