

17. TRASFORMAZIONI DI STATO FISICO

17.1. Sistemi omogenei ed eterogenei

D. Lo stato fisico di un sistema è definito dal valore di certe grandezze (parametri o *variabili di stato* del sistema). Un sistema è *omogeneo* se i parametri che lo caratterizzano sono uguali in tutti i suoi punti; è *eterogeneo* nel caso contrario.

Un sistema eterogeneo si può considerare un insieme di *fasi*, sistemi omogenei fisicamente distinti tra loro da superfici di separazione.

Un sistema, omogeneo o eterogeneo, può essere costituito da una sola sostanza o da più sostanze e i parametri principali che lo definiscono sono: *temperatura, pressione, volume e concentrazione*. In casi particolari interessano i parametri differenza di potenziale, intensità del campo magnetico, tensione superficiale e altri.

Esempi di sistemi omogenei. a) Acqua che riempie completamente un recipiente: un solo componente, una sola fase liquida.

b) Zucchero in cristalli: un solo componente, una sola fase solida.

c) Miscela di acqua e alcole che riempie completamente un recipiente: due componenti, una sola fase liquida.

d) Soluzione acquosa di zucchero che riempie completamente un recipiente: due componenti, una sola fase liquida.

e) Elio in un palloncino di gomma: un solo componente, una sola fase gassosa.

f) Aria in una bombola: molti componenti (azoto, ossigeno, diossido di carbonio, vapore d'acqua ecc.), una sola fase gassosa.

Esempi di sistemi eterogenei. a) Acqua in un recipiente chiuso non completamente riempito e privo di aria: un solo componente e due fasi, liquida e vapore acqueo sovrastante.

b) Soluzione acquosa di zucchero in un recipiente chiuso non completamente riempito e privo di aria: due componenti e due fasi, liquida e vapore d'acqua.

c) Soluzione satura di zucchero in acqua con cristalli di zucchero sul fondo, in un recipiente chiuso non completamente riempito e privo di aria: due componenti e tre fasi, solida, liquida e vapore d'acqua.

d) Acqua in presenza di ghiaccio in un recipiente chiuso riempito completamente: un componente e due fasi: solida e liquida.

e) Acqua e benzene in recipiente chiuso riempito totalmente: due componenti, due fasi liquide (il benzene non è miscibile con l'acqua e galleggia su questa).

f) Granito, una roccia: tre componenti (quarzo, mica, feldspato) e tre fasi solide, visibili ad occhio nudo.

Ora provi lei a stabilire se i sistemi seguenti sono omogenei o eterogenei, indicando i componenti e le fasi: a) Miscela di alcole e acqua in un recipiente chiuso ma non riempito completamente e privo di aria. b) Un aperitivo contenente cubetti di ghiaccio contenuto in un recipiente chiuso ma non riempito completamente. c) Miscela di acqua e benzina in recipiente non riempito completamente e privo di aria. d) Una miscela di vari gas.

R. a) Eterogeneo: due componenti, due fasi (liquida e vapore di acqua e alcole). b) Eterogeneo: più componenti (acqua, alcole, aromi, coloranti) e tre fasi (solida, liquida, vapore). c) Eterogeneo: più componenti (acqua, svariate sostanze), tre fasi (due liquide e una vapore). d) Omogeneo: più componenti, una sola fase.

Quando si variano uno o più parametri di un sistema avviene una *trasformazione* che può essere *irreversibile* o *reversibile*. Nel caso delle trasformazioni reversibili, cioè che possono avvenire in un senso quanto nel senso inverso, si raggiunge uno stato di *equilibrio* quando i parametri non cambiano nel tempo. Non si tratta però di un equilibrio statico ma *statistico*.

Esempi. a) Un oggetto appoggiato su un tavolo è in equilibrio statico, non verificandosi nessuna trasformazione.

b) L'acqua contenuta in un recipiente chiuso, in presenza del suo vapore, a temperatura costante, è in equilibrio statistico perchè il numero di molecole che passano dalla fase liquida alla fase gassosa è uguale al numero di molecole che dalla fase gassosa passano alla fase liquida.

17.2. Regola delle fasi di Gibbs

D. Si chiama *varianza* (o *grado di libertà*) di un sistema il numero dei fattori variabili (temperatura, pressione, concentrazione) necessari per definire esattamente il sistema stesso. La varianza v è data dall'equazione

$$v = n + 2 - f$$

dove n è il numero dei componenti e f il numero delle fasi.

E questa l'equazione della *regola delle fasi*, dovuta al chimico statunitense Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Quando $v = 2$ il sistema è *bivariante*; quando $v = 1$ è *monovariante* e quando $v = 0$ è *invariante*.

Per una sostanza solida, o liquida, o gassosa, $n = 1$ e $f = 1$ per cui $v = 1 + 2 - 1 = 2$ (*bivarianza*). Ciò significa che l'esistenza di una fase solida, liquida o gassosa di una sostanza è definita da due variabili.

Esempio. Per una certa massa di gas si può assegnare ad arbitrio un valore a due variabili, per esempio volume e temperatura: la terza variabile, la pressione, risulta determinata e dipendente dai due valori della temperatura e del volume e ricavabile dalla equazione di stato dei gas. In altre parole, fissati i valori della temperatura e della pressione, il volume è automaticamente determinato.

Per la fase solida di una sostanza in equilibrio con la fase liquida (e per la fase liquida di una sostanza in equilibrio con la fase gassosa), $n = 1, f = 2$ per cui $v = 1 + 2 - 2 = 1$ (*monovarianza*). Ciò significa che la coesistenza di due fasi in equilibrio è definita da una variabile.

Esempio. Per l'acqua in equilibrio con il suo vapore (e per il ghiaccio in equilibrio con l'acqua liquida), $n = 1, f = 2, v = 1$: ad ogni temperatura corrisponde un certo valore della tensione di vapore.

Calcoli la varianza di: a) Una soluzione acquosa satura di un sale, in presenza di sale sul fondo e vapore d'acqua;
b) La soluzione precedente a cui è stato aggiunto un eccesso di un secondo sale che in parte si scioglie e in parte rimane sul fondo.

R. a) $n = 2$ (acqua e sale), $f = 3$ (fase solida, liquida e vapore), $v = 2 + 2 - 3 = 1$.
b) $n = 3$ (acqua + due sali), $f = 4$ (due fasi solide, liquida e vapore), $v = 3 + 2 - 4 = 1$.

D. Per le tre fasi solida, liquida e gassosa di una sostanza in equilibrio tra loro, $n = 1$ e $f = 3$ per cui $v = 1 + 2 - 3 = 0$ (*invarianza*). In questo caso il sistema non ha nulla di arbitrario: le tre fasi possono coesistere soltanto ad una temperatura e ad una pressione che dipendono dalla natura della sostanza, chiamato *punto triplo*.

Esempi. a) Per l'acqua in equilibrio con ghiaccio e con il vapore d'acqua, le tre fasi possono coesistere soltanto alla temperatura di 273,16 K (0,01 °C) e alla pressione di 0,6112 kPa (4,584 torr).

b) Per il diossido di carbonio, le condizioni in cui possono coesistere ghiaccio secco, CO₂ liquido e CO₂ solido sono 216,6 K e 517 kPa.

- Calcoli la varianza dei sistemi: a) Lega di zinco e cadmio in parte fusa.
 b) Miscela di acqua e benzina e loro vapori.
 c) Soluzione salina satura in presenza di sale indisciolto, ghiaccio e vapor d'acqua.

R. a) $v = 2 + 2 - 2 = 2$. b) $v = 2 + 2 - 2 = 2$. c) $v = 2 + 2 - 4 = 0$.

D. Le più importanti trasformazioni fisiche sono le *trasformazioni di stato fisico*, in cui le variazioni dell' entalpia ΔH sono più modeste di quelle che si verificano in una reazione chimica.

Tab. 17/1. Trasformazioni di stato fisico.

<i>da</i>	<i>a</i>		<i>da</i>	<i>a</i>	
solido	liquido	<i> fusione</i>	liquido	solido	<i> solidificazione</i>
liquido	vapore	<i> vaporizzazione</i>	vapore	liquido	<i> condensazione</i>
solido	vapore	<i> sublimazione</i>	vapore	solido	<i> brinamento</i>

17.3. Fusione e solidificazione

La *fusione* è la trasformazione *endotermica* da solido a liquido; la *solidificazione* la trasformazione inversa, *esotermica*



Quando si riscalda progressivamente una sostanza solida, a pressione costante, l'energia interna della sostanza aumenta e la temperatura sale. Ad una certa temperatura, caratteristica per ogni sostanza (*punto di fusione*), durante un certo intervallo di tempo la temperatura rimane stazionaria perchè il calore somministrato viene impiegato per «sfasciare» il reticolo cristallino: la sostanza diventa liquida, *fonde*. Quando tutta la massa della sostanza è diventata liquida, continuando a riscaldare, la temperatura riprende a salire.

R. Si dice comunemente che la neve *si scioglie* al sole. Il termine è corretto?

D. No, la neve *fonde* al sole; il verbo sciogliere ha un altro significato, come vedremo. Ma questa è una pedanteria. Continuiamo.

Quando si raffredda progressivamente una sostanza liquida, a pressione costante, l'energia interna e la temperatura della sostanza diminuiscono. Alla *temperatura di solidificazione*, che coincide con la temperatura di fusione, per un certo periodo, anche se il liquido continua a cedere calore all'intorno, la temperatura non diminuisce: la sostanza «restituisce» l'energia ricevuta durante la fusione. Quando tutta la massa della sostanza è solidificata, la temperatura riprende a scendere.

Nei diagrammi temperatura-tempo sono illustrati i comportamenti delle sostanze fuse progressivamente raffreddate; in ascisse sono riportati i tempi e il ordinate le temperature. Le curve hanno la forma di una sedia; lungo il tratto orizzontale, corrispondente al punto di fusione della sostanza, la temperatura rimane stazionaria per un certo tempo, indi riprende la discesa.

La fusione e la solidificazione sono poco influenzate dalla pressione; torneremo sull'argomento parlando della sublimazione.

Esempi. a) Per il ghiaccio, una pressione di 10 atm provoca una diminuzione del punto di fusione di soli 0,0125 °C; per abbassare di 1 °C il punto di fusione del ghiaccio occorre applicare una pressione di ben 136 atm.

b) Un ghiacciaio, nel suo movimento, quando incontra uno spuntone di roccia, non lo copre ma lo aggira. L'alta pressione con la quale il ghiaccio è spinto contro la roccia ne provoca la fusione anche se la temperatura è inferiore a 0 °C; l'acqua prodotta scorre intorno alla roccia e poi risolidifica. Lo stesso fenomeno si verifica quando si pattina sul ghiaccio: l'acqua formata nella fusione localizzata del ghiaccio (dovuta alla pressione del pattinatore ed al calore dell' attrito dei pattini) agisce come lubrificante.

Si definisce *punto normale di fusione* (p.f. oppure t_f) la temperatura alla quale la fase solida e la fase liquida di una sostanza sono in equilibrio, alla pressione di 101,325 kPa (1 atm).

Il *calore di fusione* (H_f) è la quantità di calore necessaria per fondere una quantità unitaria (1 mol o 1 kg) di sostanza solida (e restituito

dalla sostanza liquida durante la solidificazione), al punto di fusione normale.

Calcoli la quantità di calore, in kilocalorie, necessaria per portare 2 kg di piombo da 20 °C a 400 °C. Il punto di fusione del piombo è 327 °C; il calore di fusione è $H_f = 63$ kcal/kg; i calori specifici standard c_p del piombo solido e del piombo liquido si considerino arrotondati a 0,03 kcal/kg·K.

R. Si devono sommare il calore necessario per portare il piombo da 20°C al punto di fusione, il calore di fusione e il calore necessario per portare il piombo fuso dal punto di fusione a 400 °C

$$\begin{aligned} Q_1 &= 0,03 \times 2 (327 - 20) \text{ °C} = 18,4 \text{ kcal} & Q_2 &= 2 \text{ kg} \times 63 \text{ kcal/kg} = 126 \text{ kcal} \\ Q_3 &= 0,03 \times 2 (400 - 327) = 4,4 \text{ kcal} & Q_{tot} &= 18,4 + 126 + 4,4 = 149 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Perchè il rivestimento delle padelle antiaderenti non rammollisce quando si frigge una bistecca?

D. Questa domanda fu posta ad uno studente, durante un esame, da Enrico Fermi, relativamente alle padelle di rame rivestito con stagno (punto di fusione 232 °C) usate in quel tempo. Lo studente non seppe rispondere e lo scienziato spiegò: quando la bistecca frigge non bolle l'olio ma l'acqua della carne. Ciò vale anche per il PTFE, usato come rivestimento antiaderente dell'attuale pentolame, avente alta temperatura di rammollimento rispetto alle altre resine sintetiche ma pur sempre inferiore alla temperatura di ebollizione degli oli commestibili.

17.4. Evaporazione

D. Le particelle che si trovano alla superficie di un liquido, e anche di un solido, hanno una maggiore libertà di movimento di quelle che si trovano all'interno e possono staccarsi lentamente dal liquido, o dal solido, passando allo stato di vapore. Noi sentiamo il profumo di un fiore perché dalla sua superficie si staccano molecole di sostanze odorose allo stato di vapore. Il fenomeno, che avviene a *qualsiasi temperatura* ma che diventa più vistoso aumentando la temperatura, si chiama *evaporazione*.

Un vapore saturo, cioè in equilibrio con la fase liquida, costituisce un sistema monovariante; ad ogni temperatura corrisponde una pressione chiamata *tensione di vapore*.

I liquidi aventi alta tensione di vapore anche a bassa temperatura, sono detti *volatili*, evaporando molto facilmente.

Esempi. a) Nella stagione estiva, durante il rifornimento del serbatoio degli autoveicoli, una sensibile quantità di benzina, molto volatile, va perduta per evaporazione.

b) L'etere etilico, un liquido ancor più volatile della benzina, deve essere conservato in recipienti ben chiusi; nella stagione estiva, i contenitori devono essere conservati in frigorifero.

Quando si versa dell'etere etilico (p.e. = 35 °C) nel cavo della mano il liquido evapora rapidamente e la mano si raffredda sensibilmente. Come spiegherebbe i due fenomeni?

R. Alla temperatura corporea l'etere etilico bolle; la sensazione di freddo è dovuta al calore sottratto dal liquido alla mano per passare allo stato di vapore.

17.5. Vaporizzazione e condensazione

D. La *vaporizzazione* o *ebollizione* è la trasformazione *endotermica* da liquido a vapore e la *condensazione* la trasformazione inversa, *esotermica*

liquido \rightarrow vapore (+ ΔH) vapore \rightarrow liquido (- ΔH)

L'ebollizione di un liquido seguita dalla condensazione dei vapori emessi si chiama *distillazione*.

Quando si riscalda un liquido a pressione costante, l'energia interna del liquido aumenta ed aumentano la temperatura e la tensione di vapore; ad un certa temperatura, caratteristica per ogni sostanza (*punto di ebollizione*) la temperatura rimane stazionaria fino a che tutto il liquido è vaporizzato.

Esempio. Quando si riscalda l'acqua in una pentola, le prime bolle di vapore si formano sul fondo ma, risalendo, incontrano acqua ancora fredda in cui il vapore si condensa, producendo i rumori caratteristici dell'incipiente ebollizione. Con l'aumentare della temperatura l'evaporazione si intensifica ma soltanto al punto di ebollizione il liquido inizia a bollire tumultuosamente.

Il punto di ebollizione si raggiunge quando la tensione di vapore del liquido riesce a vincere la pressione esterna. A differenza del punto di fusione, il punto di ebollizione di un liquido è molto influenzato dalla pressione esterna.

La temperatura del liquido in ebollizione non varia durante tutto il processo.

Esempio. Operando in una pentola aperta è inutile, per accelerare la cottura del «bollito», alzare la fiamma del gas: raggiunta l'ebollizione, la temperatura dell'acqua rimane costante.

Tab. 17/2. Tensione di vapore d'acqua a temperature superiori a 100 °C.

atm	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0	15,0	20,0
MPa	0,101	0,152	0,203	0,304	0,405	0,507	1,013	1,520	2,026
°C	100	111,7	120,6	133,9	144,0	152,2	180,3	198,8	213,0

Esempi. a) Nelle pentole a pressione la cottura dei cibi è più rapida perchè si raggiungono temperature più alte che alla pressione atmosferica. Anche nelle macchinette casalinghe per il caffè espresso la pressione raggiunge valori tali da innalzare la temperatura dell'acqua ad oltre 120 °C.

b) Il glicerolo, alla pressione atmosferica, bolle a 290 °C ma subisce una decomposizione prima ancora di arrivare a questa temperatura. Per evitare la decomposizione si può abbassare la temperatura di ebollizione operando in una apparecchiatura a pressione ridotta o, come si usa dire, «sotto vuoto». Alla pressione di 10 torr il glicerolo bolle a 162 °C senza alterarsi. La *distillazione sotto vuoto* non è quindi la produzione di alcolici da parte di un astronauta in una navicella spaziale.

Si definisce *punto di ebollizione normale* (p.e. o t_e) la temperatura alla quale la fase liquida e la fase vapore di una sostanza sono in equilibrio, alla pressione di 1 atm.

Il *calore di vaporizzazione* (H_v), è la quantità di calore necessaria per vaporizzare una quantità unitaria (1 mol o 1 kg) di sostanza liquida (e

restituita dal vapore durante la condensazione), al punto di ebollizione normale.

Esempi. a) Quando la temperatura ambiente è alta, la sudorazione e l' evaporazione del sudore (endotermica) mitiga il riscaldamento del corpo, raffreddando la pelle.

b) Quando l'aria è secca il caldo è sopportabile poichè il sudore può evaporare facilmente; quando l'aria è umida si stabilisce un equilibrio tra l'acqua del sudore e l'umidità atmosferica ed il sudore tende a rimanere sulla pelle. Un ventilatore favorisce l'evaporazione del sudore rimuovendo dalla pelle l'aria satura di vapor d'acqua.

R. Ho trovato da qualche parte tabelle relative ai calori latenti di fusione e ai calori latenti di vaporizzazione di alcune sostanze. Che significa *latente*?

D. Si parla di calore latente perché una sostanza, avendo acquistato calore per fondere o vaporizzare, lo restituisce nei passaggi inversi (solidificazione e condensazione).

Esempio. Si vogliono calcolare l'energia liberata nella condensazione, alla pressione di 1 atm, di 65 l di vapori di etossietano ($H_v^0 = 27$ kJ/mol) considerato come gas ideale, e la diminuzione dell'energia interna del sistema.

$$65 / 22,4 = 2,9 \text{ mol} \quad 2,9 \times 27 = 78,3 \text{ kJ}$$

Nella condensazione il volume del vapore diminuisce fortemente, il sistema assorbe lavoro dall'intorno e la diminuzione dell'energia interna è minore di 78,3 kJ.

Considerando trascurabile il volume del liquido, $\Delta V = 65$ l per cui

$$W = p \Delta V = 101\,325 \text{ Pa} \times 0,065 \text{ m}^3 = 6,6 \text{ kJ} \quad \Delta U = - 78,3 + 6,6 = - 71,7 \text{ kJ}$$

17.6. Diagrammi di stato

Fusione ed evaporazione possono essere rappresentate con diagrammi che riportano sulle ascisse la temperatura e sulle ordinate la pressione. Per ogni sostanza esistono tre curve che si incontrano nel punto triplo in cui, come abbiamo visto, possono coesistere le tre fasi della sostanza; le curve delimitano i campi di esistenza delle fasi solida, liquida e vapore. Nei punti giacenti sulle curve due fasi sono in equilibrio.

Esempi. a) Per l'acqua, il punto triplo si trova ad una temperatura poco inferiore a 0 °C ma ad una pressione (4,58 torr) molto più bassa della pressione atmosferica normale (760 torr). La curva solido-liquido pende a sinistra: ciò significa che il *punto di congelamento dell'acqua si abbassa aumentando la pressione*. Questo comportamento è caratteristico delle sostanze che, come il ghiaccio, il piombo, l'oro, il rame, *fondendo diminuiscono di volume*; per la legge di Le Chatelier (la incontreremo più avanti) la pressione provoca un diminuzione del punto di fusione; in altre parole la pressione facilita la fusione e ostacola la solidificazione. Il ghiaccio fonde a 0 °C alla pressione di 1 atm; ad una pressione di 500 atm fonde a - 4 °C e a 1 000 atm fonde a - 8,7 °C . Come vede, occorrono pressioni molto alte per modificare il punto di fusione.

b) Per il diossido di carbonio il punto triplo si trova ad una temperatura molto bassa (- 56,6 °C) e ad una pressione (5,1 atm) superiore alla pressione atmosferica normale (1 atm). A differenza di quanto avviene per l'acqua, la curva solido-liquido è orientata verso destra: aumentando la temperatura aumenta anche la pressione. Questo comportamento è condiviso dalla maggioranza delle sostanze le quali, fondendo, si dilatano mentre la solidificazione è accompagnata da contrazione del volume. La pressione ostacola la fusione e facilita la solidificazione.

17.7. Sublimazione e sbrinamento

D. La maggioranza delle sostanze allo stato solido possiede bassa tensione di vapore: riscaldate, prima fondono e poi bollono. Per alcune sostanze solide, alla temperatura ambiente, la tensione di vapore è invece piuttosto alta. Così ad esempio, già ad una temperatura molto bassa (- 78 °C) la tensione di vapore del ghiaccio secco è 101,3 kPa. Di conseguenza, alla pressione atmosferica, il ghiaccio secco, per un aumento della temperatura, non diventa liquido ma passa direttamente allo stato di vapore, cioè sublima.

La *sublimazione* è la trasformazione *endotermica* da solido a vapore; il *brinamento* è il passaggio inverso, *esotermico*

solido → vapore (+ ΔH) vapore → solido (- ΔH)

Tab. 17/3. Tensione di vapore del ghiaccio.

°C	- 20	- 10	- 8	- 4	- 2	0
kPa	100	260	310	440	520	610
torr	0,75	1,95	2,32	3,30	3,90	4,57

Tab. 17/4. Tensione di vapore del ghiaccio secco (CO₂).

°C	- 134	- 119	- 108	- 100	- 86	- 78
kPa	0,1333	1,333	5,33	13,33	53,3	101,3
torr	1	10	40	100	400	760

R. Perché il diossido di carbonio solido viene detto ghiaccio secco o neve carbonica?

Perché alla pressione ambiente vaporizza senza passare prima allo stato liquido, cioè sublima.

Esempi. a) Ad una temperatura molto bassa (- 78 °C) la tensione di vapore del ghiaccio secco è 760 torr. Di conseguenza, riscaldato alla pressione atmosferica, *non diventa liquido* ma passa direttamente allo stato di vapore, cioè sublima.

b) La tensione di vapore del ghiaccio a 0 °C è bassa (4,57 torr). Di conseguenza, quando è riscaldato, il ghiaccio sublima poco tendendo invece a passare allo stato liquido. E' possibile sublimare il ghiaccio anziché fonderlo riscaldandolo in depressione.

c) La disidratazione, cioè l'allontanamento dell'acqua di imbibizione (umidità) di una sostanza o di un materiale, si realizza di solito per riscaldamento ad una temperatura superiore a 100 °C. Per sostanze e preparati termicamente labili, in particolare alimenti e farmaci, si ricorre alla *liofilizzazione*, che consiste nel raffreddare la sostanza fino a congelamento dell'acqua; segue un debole riscaldamento ad una pressione inferiore a 0,01 torr (punto triplo): in tal modo l'acqua si allontana per sublimazione.

R. Quindi non è possibile ottenere il diossido di carbonio liquido?

D. E' possibile raffreddando il diossido di carbonio gassoso ad una pressione superiore a quella del punto triplo, 5,1 atm.

Il *calore di sublimazione* è la quantità di calore necessaria per sublimare una quantità unitaria di sostanza solida (e che viene restituita durante il brinamento). Il calore di sublimazione H_s^0 di una sostanza è la somma del calore di fusione e del calore di vaporizzazione alla stessa temperatura

$$H_s^0 = H_v^0 + H_f^0$$

Esempio. Per lo iodio, il calore molare standard di fusione è 16 kJ/mol; quello di vaporizzazione è 46 kJ/mol e quello di sublimazione $16 + 46 = 62$ kJ/mol.