

Cambiamenti di stato

Fusione e solidificazione di sostanze cristalline

Fino a questo momento ci siamo occupati di processi in cui fornendo calore ad un corpo la sua temperatura aumentava ma il corpo si manteneva nello stato di aggregazione di partenza, cioè se si aveva a che fare con un corpo solido esso rimaneva solido così pure se si trattava di un liquido, liquido restava.

D'altro canto sappiamo benissimo che se poniamo a contatto termico con l'ambiente un cubetto di ghiaccio preso dal congelatore al raggiungimento dell'equilibrio termico avremo dell'acqua liquida. Analogamente se riscaldiamo in una provetta un pezzettino di stagno a un certo punto esso fonderà diventando liquido. Oppure ancora facendo cadere in un recipiente contenente acqua gocce di piombo ottenute alla fiamma di una candela queste si solidificheranno.

Scopo di questo paragrafo è quello di analizzare ciò che capita durante il processo di fusione (e solidificazione) e di quantificare le grandezze in gioco.

L'esperienza che facciamo è la seguente: riscaldiamo una provetta di vetro di capacità termica conosciuta contenente una certa quantità di stagno e misuriamo la temperatura dello stagno stesso.

Il grafico a lato rappresenta come cambia la temperatura al passare del tempo. Quando la temperatura inizia a scendere significa che abbiamo levato la provetta dalla fonte di calore (fiamma di un becco Bunsen o fornellino che sia).

Da questo primo grafico possiamo ricavare alcune informazioni importanti.

La prima, e la più importante, è che a partire da un certo istante e per un certo intervallo di tempo la temperatura dello stagno non aumenta più nonostante si continui a riscaldarlo. Quello che si osserva è che lo stagno diventa liquido. Quando tutto lo stagno è diventato liquido allora la temperatura comincia di nuovo a salire.

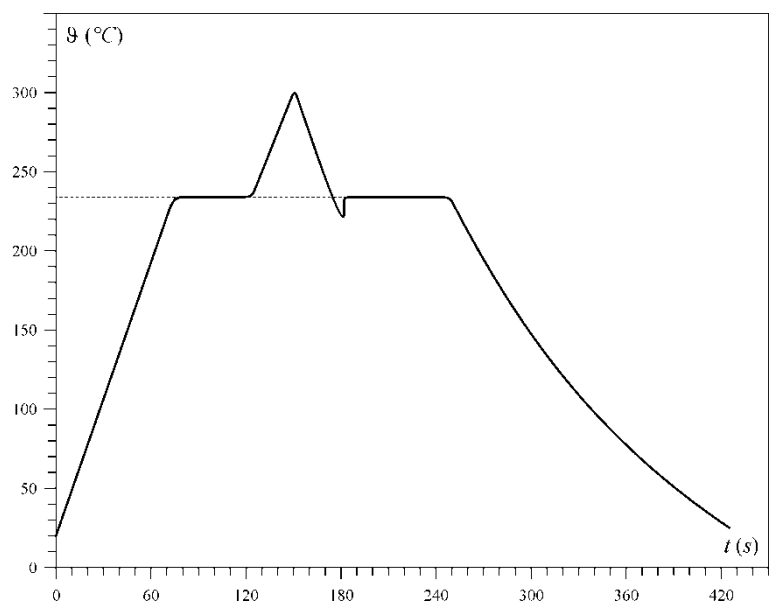
Durante il riscaldamento della fase solida come pure di quella liquida il grafico sale piuttosto linearmente; questo sta a indicare che la potenza di riscaldamento è stata abbastanza costante. Una analisi di dettaglio delle due fasi di riscaldamento prese separatamente mostrano pendenze leggermente diverse in perfetto accordo con il fatto che il calore specifico dello stagno nella fase solida è diverso di quello nella fase liquida.

Durante il raffreddamento, che avviene semplicemente lasciando la provetta all'aria, si assiste, simmetricamente al riscaldamento, alla diminuzione di temperatura dello stagno nella fase liquida, alla solidificazione, che avviene a temperatura costante che è la stessa temperatura alla quale avveniva la fusione, e alla diminuzione della temperatura della fase solida.

La temperatura alla quale avvengono i cambiamenti di stato è detta **temperatura o punto di fusione**.

Potendo costruire un grafico nel quale si sostituisce al tempo di riscaldamento o raffreddamento il calore acquisito o ceduto si può osservare che esso è perfettamente simmetrico.

La simmetria del grafico indica che l'energia necessaria per fondere lo stagno è esattamente la stessa che lo stagno cede durante il processo di solidificazione.

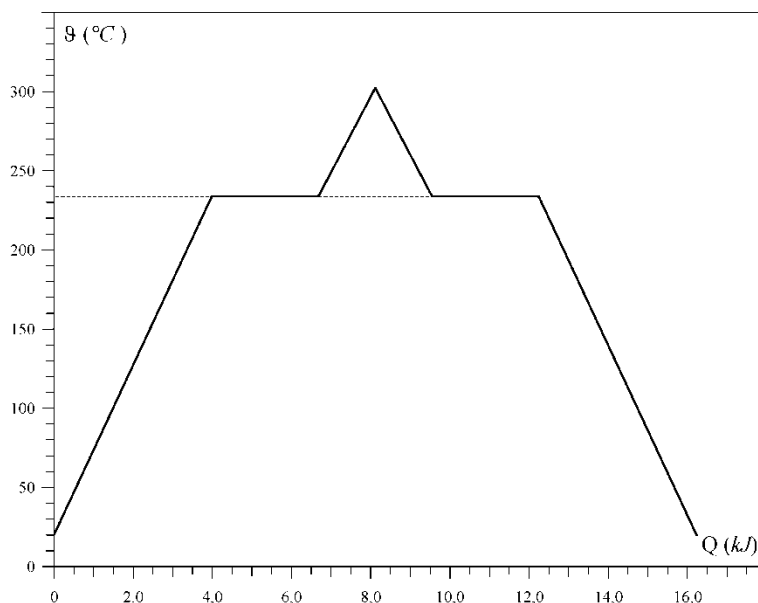


All'energia necessaria per fondere una massa unitaria di sostanza si dà il nome di **calore latente specifico di fusione** (spesso indicato semplicemente con calore latente), è una caratteristica specifica di ogni sostanza e la si indica col il simbolo L_f .

Il calore necessario per fondere un corpo di massa m lo si calcola con la relazione:

$$Q_{fus} = L_f \cdot m.$$

Come il calore latente anche il punto di fusione è una caratteristica di ogni sostanza ed è quasi costante indipendentemente dalla pressione alle quale avviene la fusione. Dobbiamo dire quasi perché in realtà esso di solito aumenta (anche se in misura normalmente trascurabile) all'aumentare della pressione. La spiegazione di questo fatto è abbastanza semplice: il cambiamento da solido a liquido implica (di solito) un aumento di volume; più la pressione è grande più questo aumento viene ostacolato, la fusione avviene perciò ad una temperatura più alta. Nel caso della sostanza acqua, dato che il volume del solido (ghiaccio) è maggiore di quello del liquido (l'acqua, intesa come liquido) all'aumentare della pressione il punto di fusione si abbassa (coerentemente con la spiegazione appena data). Anche in questo caso la diminuzione è minima; per abbassare il punto di fusione di $0,1^\circ\text{C}$ la pressione alla quale avviene il fenomeno deve valere più di 13 volte quella atmosferica.



La tabella seguente riporta il calore latente e il punto di fusione di alcune sostanze alla pressione atmosferica.

sostanza	$\vartheta_{fus}(^\circ\text{C})$	$L_f\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$	sostanza	$\vartheta_{fus}(^\circ\text{C})$	$L_f\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$
stagno	231,9	59,6	alcool etilico	-114	108
piombo	327,4	23,0	mercurio	-38,9	11,8
zinco	419,5	111	acqua (ghiaccio)	0,0	334
alluminio	660,1	397			
argento	960,8	104,5	idrogeno	-259,2	60
oro	1063,0	65,7	ossigeno	-218,4	13,9
rame	1083	205	azoto	-209,9	25,7
ferro	1535	277	propano	-187,7	
platino	1769,3	111	butano-n	-138,3	
tungsteno	3380	192	anidride carbonica	-56,7	

Nel primo grafico (quello della temperatura in funzione del tempo) viene riportato lo strano andamento della temperatura all'inizio della solidificazione. Il valore della temperatura scende inizialmente sotto il punto di solidificazione (che come visto è esattamente quello di fusione) prima di ritornare al suo valore e rimanere costante fino alla completa solidificazione. Questo fatto, la cui spiegazione va al di là degli scopi di questo corso, spiega lo "strano" fenomeno per il quale togliendo una bottiglia di acqua dal congelatore che è ancora completamente liquida di colpo gela in parte.

Non tutte le sostanze si comportano come lo stagno o l'acqua (solidi cristallini), per esse non esiste un punto di fusione né si può parlare di calore latente. All'aumentare della temperatura esse diventano sempre più molli e passano gradatamente da uno stato apparentemente solido ad uno liquido.

Presentano questo comportamento il vetro, la cera e tutte quelle sostanze che solidificando non cristallizzano cioè le sostanze dette amorfe. Pur apparendo solide alla temperatura ambiente sono da considerare dal punto di vista fisico come dei liquidi con viscosità molto alta.

L'evaporazione, l'ebollizione e la condensazione

Se prendiamo un cubetto di ghiaccio dal congelatore e cominciamo a riscaldarlo assistiamo ad una serie di processi che possiamo riassumere in questo modo: all'inizio il ghiaccio si riscalda (aumenta cioè la sua temperatura), fonde e diventa acqua che a sua volta si riscalda fino al momento in cui inizia a bollire diventando vapore acqueo. L'acqua è passata attraverso i tre stati di aggregazione (solido, liquido e aeriforme).

Lo studio del cambiamento di stato che porta una sostanza da liquido ad aeriforme è piuttosto complesso e richiede la conoscenza del concetto di pressione applicato ai gas. In questo paragrafo ci limiteremo ai concetti fondamentali.

Se si ripensa all'esempio dell'acqua che viene riscaldata per portarla all'ebollizione sicuramente ci si rende conto di aver dimenticato il processo che trasforma l'acqua in vapore acqueo prima che inizi a bollire: l'**evaporazione**.

L'evaporazione è quel fenomeno per il quale un liquido diventa vapore senza dover raggiungere la temperatura alla quale inizia il processo dell'ebollizione. Esso coinvolge unicamente la superficie libera del liquido ed è proporzionale all'area di questa superficie (evapora molto più lentamente dell'acqua contenuta in un bicchiere che la stessa quantità versata sul pavimento), avviene ad ogni temperatura ma cresce all'aumentare della stessa (gli asciugatoi per la biancheria sono locali riscaldati) e dipende dalla quantità di vapore acqueo già presente nell'aria (l'evaporazione è maggiore in ambienti secchi che non in quelli umidi).

Il fenomeno dell'**ebollizione** coinvolge invece il liquido nella sua totalità e avviene ad una temperatura ben determinata, temperatura che (contrariamente alla fusione che poco dipende dalla pressione) è fortemente influenzata dalla pressione alla quale avviene. Se in condizioni normali, cioè alla pressione di una atmosfera, l'acqua bolle ai canonici 100°C , è possibile vedere bollire l'acqua a temperature più basse (ad esempio in alta montagna dove la pressione è notoriamente minore) ma anche a temperatura ambiente e anche a temperature minori. Dipende unicamente dalla pressione, più è bassa più bassa è la **temperatura o punto di ebollizione**. D'altro canto si può avere acqua liquida a temperature superiori a 100°C addirittura fino a 374°C , basta comprimere l'acqua a valori elevati (per raggiungere la temperatura di 374°C , temperatura che per l'acqua rappresenta il valore massimo per mantenersi allo stato liquido ed è detta temperatura critica, è necessaria una pressione pari a 225 volte quella atmosferica).

Durante il cambiamento di stato, sia che avvenga per evaporazione che per ebollizione, è necessario fornire al liquido una certa quantità di energia. All'energia necessaria per portare allo stato aeriforme una massa unitaria di sostanza si dà il nome di **calore specifico di vaporizzazione** (o evaporazione) e la si indica col il simbolo L_v .

Il valore del calore di vaporizzazione dipende dalla temperatura a cui il processo avviene ed è per questo motivo che spesso viene indicato solo quello per la temperatura di ebollizione alla pressione di una atmosfera.

La tabella seguente riporta il valore del punto di ebollizione e il relativo calore di vaporizzazione di alcune sostanze alla pressione di 1 atm .

sostanza	$\vartheta_e(^{\circ}\text{C})$	$L_v\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$	sostanza	$\vartheta_e(^{\circ}\text{C})$	$L_v\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$
acqua	100,0	2256	anidride carbonica	-78,5	137
alcol etilico	78,5	840	ossigeno	-183,0	213
butano-n	-0,5	385	azoto	-195,8	198
ammoniaca	-33,4	1370	idrogeno	-252,7	454
propano	-42,1	426	elio	-268,9	21

Il cambiamento di stato che porta una sostanza dallo stato aeriforme a quello liquido prende il nome di **condensazione** e il calore che esse cede durante il processo è evidentemente lo stesso di quello che ha acquisito quando è passata allo stato aeriforme a condizione che i due processi siano avvenuti alla stessa temperatura.

In certe condizioni una sostanza passa direttamente dallo stato di solido a quello aeriforme in un processo simile all'evaporazione che coinvolge cioè solo la superficie. Si parla in questi casi di **sublimazione** mentre il processo contrario è detto **brinamento** (a volte con il termine di sublimazione si intendono entrambi i processi).

Processi di raggiungimento dell'equilibrio termico che presentano cambiamenti di stato si analizzano pure con la relazione che abbiamo chiamato di bilancio termico. Bisogna prestare maggiore attenzione a ciò che acquista calore e a ciò che cede calore.

Una tipica esperienza di laboratorio potrebbe essere quella per determinare sperimentalmente il calore latente del ghiaccio che si trasforma in acqua (oppure del vapore acqueo che condensa alla temperatura di 100°C).

Per determinare sperimentalmente il calore latente del ghiaccio si può procedere nel seguente modo: in un calorimetro di capacità termica conosciuta contenente acqua a temperatura ambiente (o di poco superiore) si versano uno o più cubetti di ghiaccio prelevati da un contenitore contenente acqua e ghiaccio (in questo modo si conosce esattamente la temperatura del ghiaccio che è quella di fusione pari a 0°C) asciugando molto bene il ghiaccio prima di versarlo nel calorimetro (si deve evitare di introdurre nel calorimetro acqua già allo stato liquido). La relazione di bilancio termico diventa:

$$Q_{\text{fus}} + Q_{\text{ghiaccio} \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{Cal}} + Q_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ vale a dire:}$$

$$m_{\text{ghiaccio}} \cdot L_f + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{ghiaccio}} \cdot (\vartheta_f - \vartheta_0) = C_{\text{Cal}} \cdot (\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} - \vartheta_f) + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} - \vartheta_f), \text{ da cui ricavare:}$$

$$L_f = \frac{C_{\text{Cal}} \cdot (\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} - \vartheta_f) + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} - \vartheta_f) - c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{ghiaccio}} \cdot (\vartheta_f - \vartheta_0)}{m_{\text{ghiaccio}}}.$$

Valori tipici per questa esperienza sono:

$$C_{\text{Cal}} = 52 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}}, m_{\text{ghiaccio}} = 20 \text{ g}, m_{\text{H}_2\text{O}} = 155 \text{ g}, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 28,0^{\circ}\text{C}, \vartheta_f = 16,5^{\circ}\text{C}.$$

Inserendo i dati nella formula si ottiene:

$$L_f = \frac{\left(52 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} + 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \cdot 155 \text{ g}\right) \cdot (28,0 - 16,5)^{\circ}\text{C} - 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \cdot 20 \text{ g} \cdot (16,5 - 0,0)^{\circ}\text{C}}{20 \text{ g}} = 334 \frac{\text{J}}{\text{g}}.$$

Più complesso il caso in cui si cerca la situazione all'equilibrio termico mescolando dell'acqua alla temperatura ambiente (ad esempio 22°C) con ghiaccio prelevato dal congelatore (per esempio -18°C). Appare evidente che la situazione all'equilibrio termico dipende dalle masse in gioco. Le possibilità sono: se ho poco ghiaccio esso fonde completamente e alla fine ho unicamente acqua a temperatura superiore a 0°C ; con un po' più di ghiaccio all'inizio, di ghiaccio ne fonde solo una parte e alla fine ho una miscela di acqua e ghiaccio a 0°C con una quantità d'acqua alla fine maggiore che all'inizio; con ancora più ghiaccio alla fine ho ancora una miscela di acqua e ghiaccio a 0°C ma con una parte d'acqua che è congelata; infine con molto ghiaccio all'equilibrio termico ho solo ghiaccio ad una temperatura inferiore a 0°C .

Lasciamo agli allievi di risolvere il caso in cui, alle temperature indicate, mescolo in un calorimetro di capacità termica trascurabile 350 g d'acqua con 650 g di ghiaccio.

Da ultimo un grafico in cui si descrive la variazione di temperatura in funzione del calore ceduto a $1,0\text{ g}$ di acqua a partire da temperature inferiori allo 0°C (quando l'acqua si trova sotto forma di ghiaccio) a temperature superiori a 100°C (quando si ha vapore acqueo); il processo di riscaldamento avviene alla pressione costante di 1 atm .

Da notare l'importanza del calore di vaporizzazione che da solo "occupa" più di metà del grafico.

