

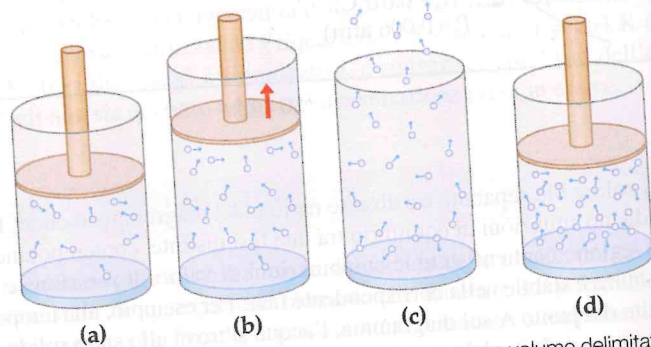
ebollizione), rispettivamente. In altri termini, il progressivo riscaldamento di un pezzo di ghiaccio, a pressione ambiente, determina il graduale passaggio di  $H_2O$  da solido a liquido e quindi a gas. L'assenza dell'acqua liquida sul pianeta Marte è una conseguenza di una pressione atmosferica pari a meno dell'1% di quella terrestre (passaggio diretto da solido a gas).

La curva che separa la regione del liquido da quella del gas termina in un punto detto **punto critico** (nel caso di  $H_2O$ :  $t_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 218\text{ atm}$ , **Figura 7.18**). A pressioni e temperature maggiori di  $t_c$  e  $P_c$ , la sostanza assume il comportamento di un fluido supercritico, il quale possiede proprietà intermedie tra quelle del liquido e quelle del gas; in particolare, un fluido supercritico abbina il buon potere solvente tipico della fase liquida a una bassa viscosità tipica della fase gassosa, risultando pertanto utile in una serie di applicazioni.

Infine, le tre curve di separazione solido/gas, solido/liquido e liquido/gas si intersecano in un punto detto **punto triplo** (nel caso di  $H_2O$ :  $t_t = 0.01\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_t = 0.006\text{ atm}$ ), in cui le tre fasi (solido, liquido, gas) coesistono in equilibrio.

La **liofilizzazione** è un processo realizzato mediante iniziale congelamento degli alimenti tritati (solitamente, a una temperatura inferiore a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ); in seguito (per esempio, a partire dal punto D in **Figura 7.18**) si porta il sistema a una pressione inferiore a quella del punto triplo, quindi viene allontanata l'acqua per sublimazione. Gli alimenti sono così ridotti in polveri disidratate le quali, per aggiunta di  $H_2O$ , acquisiscono nuovamente le caratteristiche precedenti al trattamento.

Consideriamo un recipiente contenente acqua, il cui volume è regolato da un pistone mantenuto a una temperatura  $< 100\text{ }^\circ\text{C}$  (per esempio,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Supponiamo che il pistone venga fissato e che, attraverso una pompa meccanica, il recipiente venga svuotato dell'aria in esso contenuta. Un certo numero di molecole di acqua, a livello della superficie del liquido e aventi un'energia cinetica sufficiente, potrà passare in fase gassosa. La fase gassosa in contatto con il liquido dal quale si origina è detta **vapore** (**Figura 7.19a**). La vaporizzazione delle molecole di acqua sarà progressivamente accompagnata dal passaggio inverso (condensazione), fino allo stabilirsi di una situazione di equilibrio dinamico, in cui la velocità di vaporizzazione e quella di condensazione si eguagliano (cioè, il numero di molecole che evaporano è uguale al numero di molecole che condensano, nell'unità di tempo). Una volta raggiunto l'equilibrio dinamico, il vapore esercita sul liquido una pressione costante, chiamata **tensione di vapore** (o pressione di vapore saturo). In generale, la tensione di vapore ha un valore univoco per una data sostanza a una certa temperatura, è indipendente dalla quantità di sostanza e aumenta all'aumentare della temperatura. Pertanto, il semplice innalzamento del pistone nella **Figura 7.19b** non determina alcuna variazione in termini di pressione esercitata dal vapore sul liquido.



**Figura 7.19** (a) Un liquido, all'interno di un recipiente svuotato e con volume delimitato da un pistone, raggiunge una situazione di equilibrio dinamico con la propria fase vapore. (b) L'innalzamento del pistone (aumento del volume a  $T$  costante) determina, in base all'Equazione 7.1, un aumento del numero di molecole presenti in fase vapore, cosicché la tensione di vapore rimane invariata. (c) La rimozione del pistone causa la progressiva, completa evaporazione del liquido. (d) Un aumento di temperatura rispetto alla situazione (a) ( $T_D > T_A$ ) comporta un aumento del numero medio di molecole presenti in fase vapore, e quindi un aumento della tensione di vapore.

In un sistema aperto (rimozione del pistone), il liquido ha a disposizione un volume praticamente infinito, e il "tentativo" di raggiungere il valore di equilibrio della tensione di vapore provoca la progressiva, completa evaporazione del liquido stesso (**Figura 7.19c**); in base a questo principio, è possibile per esempio asciugare il bucato anche a temperatura ambiente, esponendolo in uno spazio aperto.

Supponiamo ora di aumentare la temperatura del recipiente mantenendo fissa la posizione del pistone: a causa dell'aumento di energia termica, il numero relativo di molecole di acqua in grado di transitare nella fase vapore è maggiore, determinando così un aumento della tensione di vapore (**Figura 7.19d**); ciò equivale a spostarsi verso un punto più in alto lungo la curva blu di equilibrio liquido/gas nel diagramma di stato.

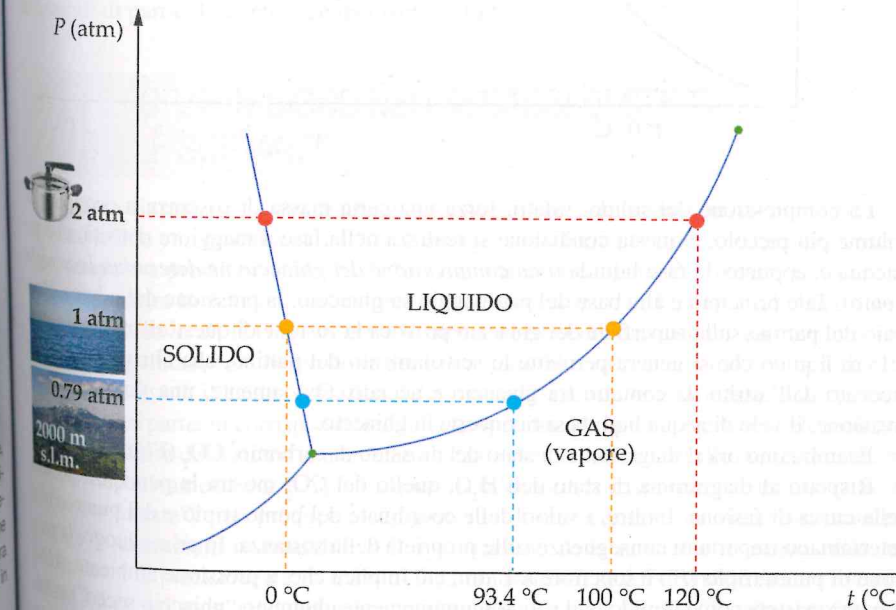
Il valore della tensione di vapore può essere letto, nel diagramma di stato, sulla curva blu di equilibrio liquido/gas in corrispondenza della temperatura considerata; per esempio, per l'acqua, la tensione di vapore a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  vale  $0.468\text{ atm}$  (punto giallo in **Figura 7.18**). Si definisce **umidità relativa** il rapporto (solitamente espresso come valore percentuale) tra la pressione parziale dell'acqua nell'atmosfera e la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura considerata.

La temperatura alla quale la tensione di vapore eguaglia la pressione dell'ambiente è detta **temperatura di ebollizione**. La **temperatura standard di ebollizione**, alla quale comunemente si fa riferimento (anche in questo testo), è associata alla pressione atmosferica standard ( $1\text{ atm}$ ).

L'ebollizione si distingue dall'evaporazione per il fatto che la seconda riguarda esclusivamente le molecole che si trovano sulla superficie del liquido, mentre la prima coinvolge l'intera massa di liquido, con la formazione di bolle di gas che, a causa della minore densità, fuoriescono velocemente dal liquido.

Il coperchio di una pentola contenente acqua alla temperatura di ebollizione "salta" perché la pressione totale esercitata dal vapore riscaldato, dall'interno contro il coperchio, vince la pressione dei gas dell'atmosfera esercitata dall'esterno sul coperchio.

Come si può evincere dalla lettura del diagramma di stato, un abbassamento della pressione atmosferica provoca una diminuzione della temperatura di ebollizione e un aumento della temperatura di fusione; al contrario, un aumento della pressione atmosferica provoca un aumento della temperatura di ebollizione e una diminuzione della temperatura di fusione (**Figura 7.20**). Il possibile peggioramento della qualità di cottura dei cibi in acqua, in alta



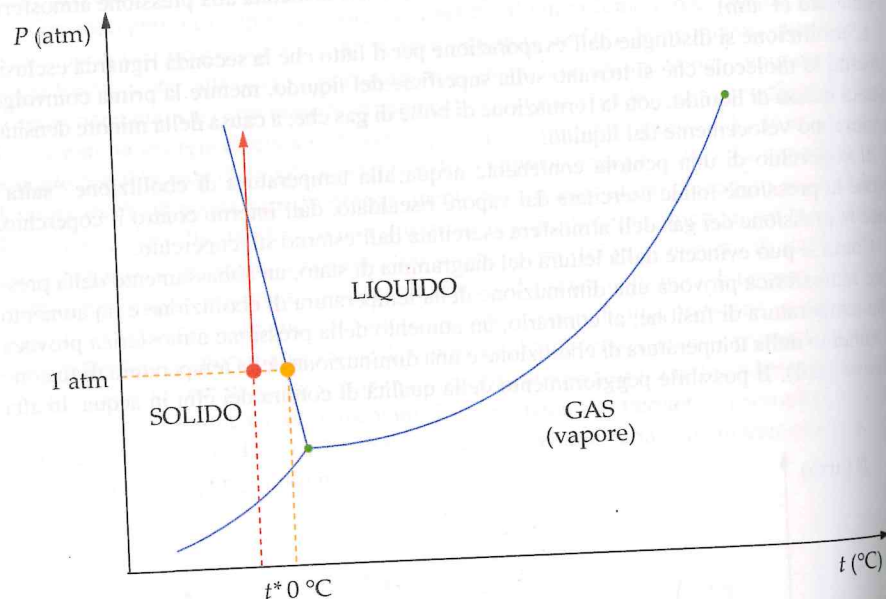
**Figura 7.20** Variazione delle temperature dei passaggi di stato dell'acqua al variare della pressione esterna. La pressione atmosferica è approssimativamente pari a  $1\text{ atm}$  al livello del mare; ad alte quote, la pressione dell'atmosfera diminuisce, provocando un aumento della temperatura di fusione e una diminuzione della temperatura di ebollizione (l'acqua bolle a  $t < 100\text{ }^\circ\text{C}$ ); in una pentola a pressione, si raggiungono pressioni interne di circa  $2\text{ atm}$ , che consentono il riscaldamento del liquido fino a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .



montagna, è una conseguenza del fatto che la pressione atmosferica, e quindi le temperature di ebollizione dei liquidi, diminuiscono all'aumentare dell'altitudine (per esempio, a 2000 metri sul livello del mare la temperatura di ebollizione dell'acqua è 93.4 °C anziché 100 °C, come mediamente si registra a livello del mare). La pentola a pressione (in cui il coperchio è fissato) permette di raggiungere pressioni interne di circa 2 atm, e quindi temperature di cottura intorno a 120 °C (comunque, una valvola "di sfogo", tarata su un valore limite di pressione, impedisce alla pentola di scoppiare).

Da un punto di vista qualitativo, gli aspetti salienti del diagramma di stato dell'acqua sono comunemente riscontrabili anche nei diagrammi di stato di altre sostanze. Tuttavia, il diagramma di stato dell'acqua presenta una rara peculiarità, ossia l'orientamento della curva solido/liquido (curva di fusione), che è sostanzialmente una retta con pendenza negativa. Nel Sottoparagrafo 7.6.2, scopriremo che questa caratteristica è una diretta conseguenza della formazione di legami idrogeno, che diminuiscono la densità del ghiaccio rispetto all'acqua liquida. Supponiamo di disporre di un pezzo di ghiaccio, a pressione ambiente e a una temperatura inferiore a 0 °C (temperatura  $t^*$  in Figura 7.21). Applicare una pressione crescente sul solido equivale a muoversi, all'interno del diagramma di stato, verso l'alto lungo una retta parallela all'asse delle ordinate, fino a entrare nella regione del liquido.

Figura 7.21 Un pezzo di ghiaccio, sottoposto a  $P = 1$  atm e a una temperatura  $t^* < 0$  °C, viene sottoposto a una pressione crescente dall'esterno (movimento lungo la linea rossa verso l'alto); si osserva il passaggio dallo stato solido allo stato liquido, come conseguenza della pendenza negativa della retta solido-liquido.



La compressione del solido, infatti, forza una certa massa di sostanza a occupare un volume più piccolo, e questa condizione si realizza nella fase a maggiore densità, che per l'acqua è, appunto, la fase liquida (una compressione del ghiaccio ne determina lo scioglimento). Tale principio è alla base del pattinaggio su ghiaccio: la pressione della lama di acciaio del pattino sulla superficie del ghiaccio provoca la fusione di quest'ultima, e il sottile velo di liquido che si genera permette lo scivolamento del pattino, che altrimenti sarebbe bloccato dall'attrito da contatto tra ghiaccio e acciaio. Ovviamente, una volta cessata la pressione, il velo di acqua liquida si riconverte in ghiaccio.

Esaminiamo ora il diagramma di stato del diossido di carbonio, CO<sub>2</sub> (Figura 7.22). Rispetto al diagramma di stato dell'H<sub>2</sub>O, quello del CO<sub>2</sub> mostra la pendenza positiva della curva di fusione. Inoltre, i valori delle coordinate del punto triplo e del punto critico determinano importanti conseguenze sulle proprietà della sostanza. In primo luogo, la pressione di punto triplo ( $P_t$ ) è superiore a 1 atm: ciò implica che, a pressione ambiente, il CO<sub>2</sub> non può esistere come liquido, e il solido (comunemente chiamato "ghiaccio secco") transita direttamente allo stato gassoso (sublima) alla temperatura di -78.5 °C. Come il diagram-

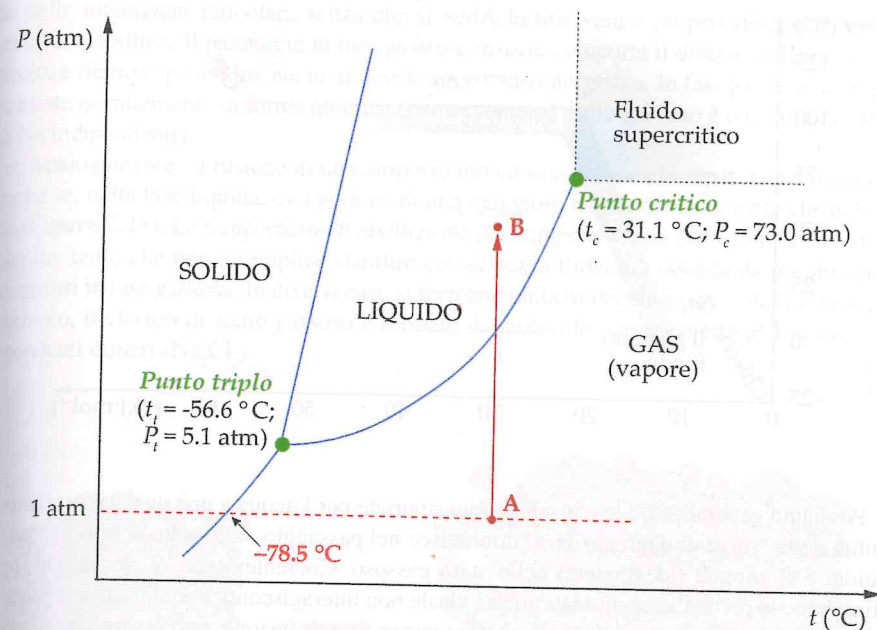


Figura 7.22 Diagramma di stato del diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), con i riferimenti ai concetti espressi nel testo (valori numerici non in scala).

ma di stato suggerisce, l'applicazione di elevate pressioni (circa 60 atm, a 25 °C) permette di convertire il gas in liquido (transizione da A a B in Figura 7.22), il quale viene quindi trasportato nelle bombole e contenuto negli estintori (estintori a CO<sub>2</sub>). Analogamente, la produzione del ghiaccio secco avviene attraverso un processo di pressurizzazione del gas e successivo raffreddamento del liquido. Una volta lasciato a temperatura e pressione ambiente, il solido sublima generando l'"effetto nebbia" sfruttato nei concerti e negli spettacoli.

Il secondo aspetto rilevante del diagramma di stato del diossido di carbonio è la relativa accessibilità della zona supercritica ( $P_c = 72.8$  atm e  $t_c = 31.0$  °C). Il CO<sub>2</sub> supercritico (economico e non tossico) viene largamente utilizzato come solvente nelle lavanderie e industrialmente come agente di estrazione della caffeina dal caffè, in entrambi i casi avendo soppiantato l'uso tradizionale di solventi organici tossici. Inoltre, il CO<sub>2</sub> supercritico trova applicazione nella rimozione di fitofarmaci da acque di scarico e nell'estrazione di molecole naturali di particolare interesse da piante o frutti.

## 7.6 LE FORZE IN GIOCO NEI PASSAGGI DI STATO DELLE SOSTANZE

Supponiamo di trasferire, a una determinata sostanza che supporremo inizialmente presente allo stato solido e in quantità pari a 1 mol, energia sotto forma di calore, in quantità costante nel tempo e a pressione costante. Il "diagramma di riscaldamento" mostra l'evoluzione della temperatura in funzione del calore; a titolo di esempio, in Figura 7.23 è riportato il diagramma relativo all'H<sub>2</sub>O. Si osserva, in alcune regioni del diagramma, un aumento lineare della temperatura ( $\Delta t$ ) in funzione del calore assorbito ( $q$ ), in accordo con la legge  $q = c \cdot m \cdot \Delta t$  (dove  $c$  è il calore specifico della sostanza, mentre  $m$  è la massa di sostanza in gioco). D'altra parte, in corrispondenza della temperatura di fusione e di quella di ebollizione, la temperatura del sistema si mantiene costante per un certo intervallo  $\Delta q$  (differenti nei due casi, rispettivamente  $\Delta q_1$  e  $\Delta q_2$ ). La quantità di energia corrispondente a un tale intervallo ("calore latente") non produce alcun aumento di temperatura, ma viene utilizzata per rompere le interazioni responsabili dell'aggregazione delle molecole di acqua nelle fasi condensate. Più precisamente, si tratta di legami idrogeno, di cui discuteremo nel Sottoparagrafo 7.6.2: essi sono parzialmente rimossi nel passaggio da solido a liquido, mentre quelli residui sono (idealmente) tutti rimossi nel passaggio da liquido a gas.