STORIA DI UNA GOCCIA DI RUGIADA

“Sogno di Jeanie, dai chiari capelli nocciola
chs sulla soffice aria estiva, come vapore, vola”
- Stephen Foster

di A. Abrikosov

Il fenomeno dell’evaporazione ci viene incontro in ogni cosa che facciamo. E se qualcuno penserà immediatamente al bollitore per l’acqua, l’esempio più significativo del fenomeno è il ciclo dell’acqua in natura, senza il quale la vita sulla Terra sarebbe quantomeno diversa.

A causa del calore del Sole sulla superficie della Terra si forma il vapore, che poi correnti di diffusione e convezione trasportano verso gli strati superiori dell’atmosfera. Man mano che si sale, la temperatura dell’aria diminuisce, così il vapore si condensa e nascono le nubi. All’interno delle nubi si formano gocce d’acqua che diventano sempre più grandi, fino a diventare pioggia – e il ciclo ricomincia.

Noi ci occuperemo di un passaggio fondamentale di questo processo: la formazione delle gocce all’interno del vapore in fase di raffreddamento. Ma per prima cosa dobbiamo ricordare un principio importante.

Sappiamo che quando il vapore è in equilibrio con la fase liquida si dice che è saturo. Esiste un determinato valore per la pressione di questo vapore saturo $p^0(T)$ per ogni temperatura T (fig. 1). La linea $p^0(T)$ divide il piano p-T in regioni che corrispondono agli stati liquido e gassoso.

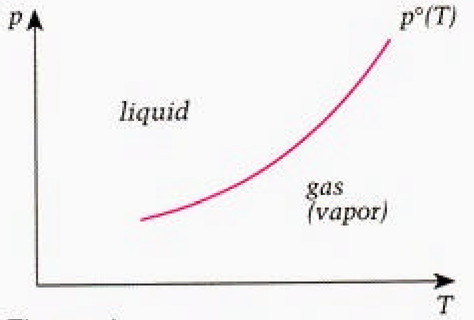

Figure 1
Phase diagram for the liquid–gas system.

L’equilibrio di liquido e gas è un esempio di *equilibrio dinamico*: le molecole nella transizione di fase da stato liquido e gassoso si scambiano continuamente – è come se il processo di evaporazione e condensazione si corressero incontro vicendevolmente. Se il vapore è saturo, il flusso di particelle risulta lo stesso in entrambe le direzioni e la quantità di sostanza in ciascuna fase rimane costante. La concentrazione del vapor saturo è determinata dal tasso d’evaporazione per superficie unitaria di liquido – cioè la densità del vapor saturo è l’indice di *volatilità* della sostanza in questione.

“Tele-cannibalismo” tra gocce: l’aspetto qualitativo.

Torniamo all’argomento principale dell’articolo, l’influenza della forma della superficie sulle fasi liquide e gassose. E’ stato osservato che la deformazione della superficie porta a un cambiamento nella pressione del vapor saturo. Facciamo un esempio.

Immaginiamo di avere due goccioline sferiche di ugual misura sotto una campana. Sappiamo che l’apparente immobilità di questo sistema è, appunto, ingannevole. In realtà c’è del vapore sotto la campana, e le molecole che hanno lasciato una delle due gocce possono facilmente raggiungere l’altra. In un caso del genere, l’equilibrio si può definire dinamico?

Per prima cosa, per capire la situazione tiriamo in ballo l’energia; la superficie libera delle gocce ha un’energia pari a:

$$E_s(r) = \sigma S = 4\pi r^2 \sigma$$

dove σ è il coefficiente di tensione superficiale e $S = 4\pi r^2$ è l’area della superficie di una sfera di raggio *r.* E’ facile dimostrare che l’energia minima sarebbe uguale a quella di una sola goccia con massa doppia, e nel nostro caso la superficie totale sarebbe di $\sqrt[3]{2}$ volte maggiore.

Teoricamente questo vorrebbe dire che l’equilibrio è instabile. E se ci fosse un meccanismo che produca lo scambio diretto della sostanza nel caso in cui, per una variazione, la simmetria viene meno e le gocce appaiono diverse anche solo di poco?

Ovviamente la risposta è sì. Andiamo a dimostrare che il tasso d’evaporazione dipende dalla forma della superficie coinvolta. Su un’area molto ricurva, che è quella di una gocciolina, il processo è più intenso. Il moto contrario delle molecole (condensazione) è a sua volta determinato solo dalla densità di vapore all’interno della campana di vetro, ed è la stessa per entrambe le gocce. Se avessero raggi diversi le gocce non potrebbero trovarsi simultaneamente in equilibrio con il vapore. La goccia più grande pian piano “fagociterebbe” la più piccola, anche senza toccarla. Questo modo di “predare” a distanza è detto telecannibalismo.

La base matematica: la formula di Kelvin

La legge della conservazione dell’energia ci consente di calcolare dei correttivi alla pressione di vapore resi necessari dalla deformazione della superficie. Guardiamo la macchina disegnata nella figura 2. E’ un “dispositivo di moto perpetuo”, la cui unica pecca (secondo l’inventore) è la sua limitata potenza.

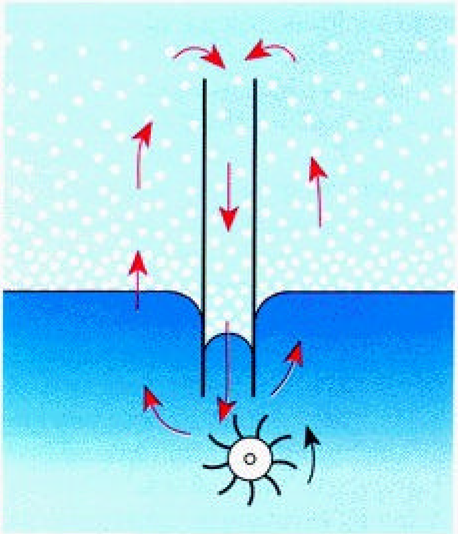

Figure 2
Proposed perpetual-motion machine.

L’Accademia delle Scienze di Parigi ha rifiutato simili dispositivi per oltre due secoli (dal 1775). La legge della conservazione dell’energia provava che non potevano funzionare. Eppure qualche volta è utile andare a vedere dov’è che l’inventore si è sbagliato – dove cioè non ha tenuto conto di un principio basilare della fisica. Sotto il profilo metodologico questa si chiama una prova indiretta, piuttosto comune nelle scienze matematiche.

Per sommi capi, l’idea di questa macchina per il moto perpetuo è la seguente: un condotto capillare composto di materiale non permeabile è immerso in un contenitore parzialmente riempito con un liquido volatile. Il livello del liquido nel condotto capillare sarà più basso che non nel contenitore di

$$h = \frac{2s}{r_1 g r}$$

dove ρ_1 è la densità del liquido, *r* è il raggio del condotto capillare e *g* è l'accelerazione di gravità. La pressione del vapore sulla superficie del liquido è $p°(T)$, mentre sul menisco nel tubo capillare la sua pressione sarà maggiore di

$$\Delta p = \rho° gh$$

dove $\rho°$ è la densità di vapore saturo (secondo l'equazione di Clausius-Clapeyron-Mendeleyev per cui $\rho° = p°(T)M/RT$ dove *M* è la massa molare del liquido e *R* è la costante universale del gas). Secondo l'idea dell'inventore, l'eccesso di vapore forma la condensa all'interno del tubo capillare, così il liquido inizia a circolare nel sistema.

Questa teoria ha un solo punto debole: l'inventore non ha preso in considerazione l'effetto di cui si accennava nella sezione precedente. Proviamo a paragonare le molecole vicine alla superficie del liquido all'interno del contenitore e del tubo capillare (fig. 3).

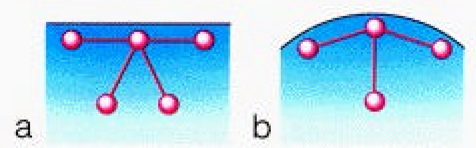

Figure 3
A molecule at a flat surface (a) is linked with more molecules than at a convex surface (b).

E' evidente che nel caso (a) ogni molecola è circondata da molte altre con cui è legata da forze intermolecolari. E ciò significa che nel caso (b) è più semplice per una molecola lasciare il liquido, il tasso d'evaporazione è più alto, e, per compensare, è necessario un afflusso di particelle maggiore.

La legge della conservazione dell'energia sostiene che non c'è circolazione diretta nel sistema. Arriviamo così alla conclusione per cui l'equilibrio della pressione del vapore sulla superficie convessa del liquido sarà:

$$p_{\cap}(r) = p°(T) + \Delta p = p°(T) + \frac{2\sigma}{r}\frac{\rho°(T)}{\rho_1} \quad (1)$$

(Notate che l'accelerazione di gravità *g* è scomparsa dall'ultimo passaggio, mentre figurava in quelli intermedi.)

L'analisi della macchina a moto perpetuo era la strada più semplice verso il nostro obiettivo. Ma la formula così ottenuta è universale in natura: per un dato liquido, la pressione del vapore dipende non solo dalla temperatura ma anche dalla curvatura della superficie.

Ora, supponiamo che quest'ultima sia concava. Dopo aver posto un tubo capillare, permeabile, nella nostra macchina a moto perpetuo, otteniamo immediatamente un risultato in cui Δp è di segno opposto:

$$p_{\cup}(r) = p^{\circ}(T) - \frac{2s}{r}\frac{r^{\circ}(T)}{r_1}$$

Se i raggi di curvatura non fossero troppo piccoli, le nostre espressioni equivarrebbero alla più esatta equazione:

$$p(r) = p^{\circ}(T)e^{\frac{2s}{r}\frac{M}{r_l RT}}$$

ottenuta da Lord Kelvin nel 1871. Il raggio di curvatura è indicato con un segno "+" per la superficie convessa e "-" per la superficie concava. Per un dato liquido possiamo ottenere il valore caratteristico del raggio di curvatura per il quale una variazione della pressione diventa paragonabile alla pressione del vapore su una superficie piana:

$$r_0(T) = \frac{2s}{p^{\circ}(T)}\frac{r^{\circ}}{r_1} = \frac{2sM}{r_1 RT} = \frac{2sV_1}{RT}$$

Qui V_1 è il volume molare della fase liquida. L'ampiezza di r_0 dipende solo dalla temperatura, in quanto sia s che V_1 sono funzioni della temperatura.

Le prime stime numeriche

Cerchiamo ora di capire l'ampiezza del risultato raggiunto e stabiliamo se, nella vita reale, esso giochi un ruolo importante o meno. Diamo nella tabella i valori di s, r_1, r°, p°, e r_0 per l'acqua a diverse temperature. A prima vista sembra che il raggio r_0 sia tristemente piccolo – è semplicemente invisibile (inferiore alla lunghezza d'onda della luce visibile di qualche centinaio di volte). Ma una massa di queste dimensioni contiene

$N(r_0) = \frac{4}{3} p_0^3 r_1 \frac{N_A}{m}$ ~10^2 molecole d'acqua

($N_A = 6.0 \cdot 10^{23}$ mole^{-1} è il numero di Avogadro e $m = 0.018$kg è la massa molare dell'acqua).

Table

T (K)	$\sigma \cdot 10^5$ (J/m^2)	$\rho_l \cdot 10^{-3}$ (kg/m^3)	$\rho^{\circ} \cdot 10^3$ (kg/m^3)	$p^{\circ} \cdot 10^{-3}$ (Pa)	$r_0 \cdot 10^9$ (m)
273	75.5	1.00	4.88	0.611	1.2
293	72.5	1.00	17.3	2.33	1.1
373	58.8	0.96	598	101.3	0.7

Non possiamo fare a meno di rallegrarci di fronte a questo risultato, ed ecco perché.

Derivando la formula di base, accettavamo implicitamente che il sistema fosse macroscopico. Possiamo parlare di tensione superficiale e di pressione del vapore solo se la porzione deformata della superficie contiene un sufficiente numero di molecole. Il valore di $N(r_0)$ che abbiamo ottenuto prova che ciò è vero praticamente per qualsiasi raggio $r > r_0$.

Ma dov'è che si manifestano le proprietà del menisco deformato? Non ha senso cercare di fabbricare un tubo capillare di raggio r_0, anche perché possiamo venirne a capo con una certa facilità.

Per prima cosa, non è assolutamente necessario avere una rete capillare particolare, quindi useremo una sostanza porosa. Il gel di silicio – materiale permeabile composto di granuli di SiO_2 - servirà da esempio. Le dimensioni dei granuli potranno variare da $2 \cdot 10^{-7}$ a 10^{-6} cm, e lo spazio tra di essi è ancora inferiore – nell'ordine di r_0 (fig. 4).

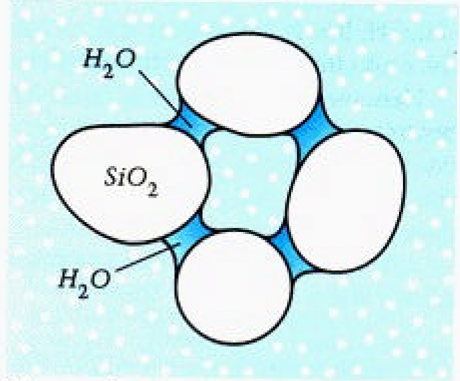

Figure 4
Silica gel (SiO_2) collects moisture in the spaces between granules.

Se il vapore acqueo può penetrare gli spazi tra i granuli, la pressione del vapore su questa sostanza dovrà diminuire drasticamente. Quindi, grazie al gel di silicio è possibile creare un'atmosfera asciutta per conservare sostanze igroscopiche, ad esempio, o per proteggere i metalli dalla corrosione. Il gel di silicio può essere usato per rimuovere gas e altre impurità dall'aria negli impianti industriali così come all'interno delle abitazioni.

La vera importanza della superficie immaginaria

Un altro esempio dell'influenza dell'interfaccia nelle proprietà di un sistema liquido-vapore, nel caso in cui tale interfaccia ancora non si sia formata – è il vapore ipersaturo.

Se il vapore ipersaturo viene a contatto con il liquido, sia il raffreddamento che la compressione provocano la condensazione. Gli stati di questo sistema sono descritti dai punti $p°(T)$ nel diagramma di fase (fig. 1). Ma se la fase liquida è assente, possiamo ipersaturare il vapore comprimendolo in modalità isotermica oppure raffreddandolo a volume costante. La formula (1) ci aiuta a capire di che si tratta.

Un vapore la cui pressione sia superiore a $p°(T)$ verrà saturato da gocce di raggio

$$r(p) = \frac{2\boldsymbol{s}}{p - p°(T)} \frac{\boldsymbol{r}°}{\boldsymbol{r}_1} = \frac{p°(T)}{p - p°(T)} r_0(T)$$

Simili gocce sono dette *embrioni critici* (ricordate che gocce più piccole evaporano istantaneamente).

Il numero di molecole all'interno dell'embrione sarà

$$N(r) = \left(\frac{p°}{p - p°}\right)^3 N(r_0)$$

Se la percentuale di saturazione è 100%, cioè se $(p - p°)/p° = 0.1$, allora $N(r)$ sarà nell'ordine di 10^5 molecole. Nella fase gassosa, lo stesso numero di molecole occupano un volume diverse migliaia di volte maggiore che nella fase liquida. Vedete che la formazione di un embrione critico è abbastanza complicata, perché le molecole del vapore non sono così ansiose di "fare gruppo". Quindi, il vapore ipersaturo può rimanere nel suo stato improduttivo da un punto di vista energetico, detto *metastabile,* per molto tempo.

La condensazione effettiva procede in modo leggermente diverso. Proviamo a trovare le dimensioni caratteristiche delle goccioline che formano la nebbia e la rugiada. Supponiamo che il tasso di umidità di ieri sera fosse del 100% - cioè la pressione parziale del vapore nell'aria era $p°(T_s)$, dove T_s indica la temperatura della sera. Al mattino, la temperatura è scesa di ΔT gradi. Alla temperatura $T_m = T_s - \Delta T$, il vapore con pressione $p°(T_s)$ è ipersaturo poiché la pressione del vapore saturo diminuisce con la temperatura e $p°(T_s) > p°(T_m)$. Per stabilire la dimensione dell'embrione nelle condizioni date, dobbiamo sapere quanto la pressione del vapore dipende dalle temperatura. La risposta sta nell'equazionedi Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dp°(T)}{dT} = \frac{q}{T(V_v - V_1)}$$

In cui q è il calore latente molare dell'evaporazione di un dato liquido, V_1 e V_v sono i volumi molari rispettivamente del liquido e del vapor saturo.

Questo significa che, dopo la diminuzione di temperatura ΔT, la pressione era maggiore rispetto all'equilibrio di

$$\Delta p = \frac{q}{T_s (V_v - V_l)} \Delta T$$

e il raggio dell'embrione critico sarà pari a:

$$r \cong \frac{2s}{q} V_l \left(\frac{T}{\Delta T} \right)$$

A una temperatura iniziale di 293K ($s = 72.5 \cdot 10^{-5} \mathrm{J/m^2}$, $q = 44.0 \cdot 10^2$ J/mole) con una diminuzione di temperatura di circa 5 gradi, otteniamo $r \cong 3r_0$.

Ora è chiaro il motivo per cui un embrione di $N \cong 6 \cdot 10^3$ molecole è improbabile che si formi solo ed esclusivamente per fluttuazione. Giungiamo quindi alla conclusione che dev'esserci qualche altro meccanismo che faciliti la condensazione.

Impariamo dagli antichi greci

Giasone, l'eroe del mito del Vello d'Oro, arò il campo di Ares con un dente di drago, così come aveva ordinato Eete, re di Colchide (Ares è il dio della guerra greco, meglio noto con il nome romano di Marte). Le losche trame di Eete vengono scoperte non appena Giasone inizia ad arare: da ogni solco spuntavano guerrieri armati, pronti ad attaccare chiunque avessero davanti. Giasone si salvò grazie a uno stratagemma suggeritogli dalla maga Medea. Una pietra, lanciata al centro del campo, attirò l'attenzione dei guerrieri che finirono per combattersi l'un l'altro.

Questa scena rappresenta benissimo il collasso della fase metastabile. Ogni mezzo reale contiene dei difetti di omogeneità. Il contenitore da laboratorio può presentare impurità sulle pareti, potrebbero esserci particelle microscopiche di polvere nell'atmosfera. Durante il raffreddamento, la condensazione inizia attorno a questi centri, che svolgono il ruolo di embrioni e stimolano la transizione alla fase stabile. Quindi gli stati metastabili si osservano raramente in natura. C'è bisogno di una scrupolosa preparazione per poterli creare in laboratorio, perché tanto più il sistema è lontano dall'equilibrio, tanto più piccole le inomogeneità e i difetti che complicano la prova.

Un passo indietro

Adesso però, ci allontaniamo dalla vita reale, troppo concreta, e guardiamo ai risultati ottenuti in un ottica più generale: essi si dimostrano in relazione non solo con la transizione di fase gassoso-liquida che abbiamo discusso, ma praticamente con tutte transizioni di fase di primo grado[1]. In effetti, stiamo parlando di effetti provocati da un'energia aggiuntiva nella superficie di separazione tra le fasi. Per un sistema in leggero squilibrio, la transizione di fase può iniziare solo nei pressi delle particelle d'impurità, e le dimensioni critiche dell'embrione sono inversamente proporzionali alla deviazioni dallo stato di equilibrio. Ecco perché non c'è polvere nell'aria rorida di rugiada di un mattino estivo, e perché anche i più piccoli rametti d'inverno si ricoprono di brina

La sensibilità degli stati metastabili alla presenza di embrioni ha trovato applicazione pratica. Per lungo tempo, le particelle elementari venivano individuate attraverso la camera di Wilson, che sfruttava il vapore iperraffreddato di un certo liquido. Quando una particella carica passava attraverso la camera, causava condensazione, rendendone visibile la traccia. Ora la camera di Wilson ha lasciato il posto alla camera a bolle, più sensibile. Nelle camere a bolle, si sfrutta un liquido iperriscaldato (per esempio, idrogeno liquido), che è un mezzo a maggiore densità. Le tracce della particella appaiono come una serie di bolle (le bollicine d'idrogeno).

Un altro esempio è la produzione di monocristalli d'alta qualità. Un granello di monocristallo è immerso in una massa fusa in quasi-equilibrio[2], dove diventa l'unico centro di cristallizzazione (se non ci fosse il granello, la massa fusa dovrebbe essere raffreddata fino a $T \cong 0.5 T_{fusione}$ prima che inizi il processo di cristallizzazione). Ma, ahinoi, l'alta qualità si paga con lunghi tempi di attesa. Perché si formi un monocristallo di grandi dimensioni ci vogliono svariate settimane, anche mesi.

Una conclusione, non un finale

Prima di chiudere l'articolo, vorrei chiarire un punto. Fino ad ora abbiamo visto come inizia la formazione delle gocce. Ma quand'è che finisce? Perché la rugiada del mattino sembra uguale giorno dopo giorno? Cos'è che interrompe la sua formazione? Abbiamo provato che maggiore diventa il raggio di una goccia, più avidamente questa "si nutre" di umidità. Dev'esserci un ulteriore fattore, quindi, che ne definisce le dimensioni massime. Non bisogna andare troppo lontano per scoprirlo: finora non abbiamo preso in considerazione

[1] Le transizioni di fase di "primo grado" sono quelle che registrano il passaggio da uno stato ad un altro in cui le caratteristiche di sostanza, come la densità e la concentrazione, cambiano drasticamente; durante il processo viene liberata o assorbita una certa quantità di calore per unità di massa. Esempi di questo tipo di transizione sono l'evaporazione e la condensazione, la fusione, la solidificazione, la sublimazione e la condensazione in stato solido e così via.

[2] Più vicina è la massa all'equilibrio, migliori saranno i cristalli ottenuti e maggiore la loro crescita

l'influenza della forza di gravità. Ma la forma appiattita delle gocce più grandi suggerisce che la gravità influisce eccome.

Cerchiamo di valutare fino a che punto possiamo non tener conto della gravità. Per una goccia sferica, l'energia gravitazionale E_g è

$$E_g = \frac{4}{3} \boldsymbol{p} r^3 \boldsymbol{r} g r$$

e poiché è proporzionale a r^4, dovrà inevitabilmente superare l'energia di superficie $E_s = 4\boldsymbol{p} r^2 \boldsymbol{s}$ man mano che *r* aumenta.

Per trovare il valore limite del raggio, uguagliamo l'energia di una goccia all'energia totale delle due "mezze gocce" in cui può essere divisa.

$$E(1) = 4\boldsymbol{p} r^2 \boldsymbol{s} + \frac{4}{3}\boldsymbol{p} r^4 \boldsymbol{r} g = 2\left[4\boldsymbol{p}\left(\frac{r}{\sqrt[3]{2}}\right)^2 \boldsymbol{s} + \frac{4}{3}\boldsymbol{p}\left(\frac{r}{\sqrt[3]{2}}\right)^4 \boldsymbol{r} g\right] = 2E\left(\frac{1}{2}\right)$$

($r/\sqrt[3]{2}$ è il raggio della mezza goccia). Così

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{3\sqrt[3]{2}\,\boldsymbol{s}}{\boldsymbol{r} g}} \cong 0.5\text{cm}$$

A prima vista sembrerebbe troppo grande per una goccia di rugiada. Ma non abbiamo tenuto conto di tutto: in particolare, le dimensioni di una goccia dipendono dalla permeabilità della superficie su cui si forma. Inoltre, gocce molto grandi non possono restare sulle foglie o sui fili d'erba – semplicemente, cadono. Ma le nostre valutazioni nel loro ordine di grandezza rimangono credibili.

Qui possiamo finire il discorso. Non perché sia esaurito, è solo la storia di una goccia che è finita. Anche se già con le gocce più piccole vediamo che nessun passo in scienza può essere considerato definitivo. Dopo ogni risposta, nasce la domanda: e poi?

Bella sognatrice, svegliati in me

Le stelle e la rugiada aspettano te

- Stephen Foster