

Storia di una goccia di rugiada

(Traduzione da 'Quantum', sett.-ott. 1992, di Silvano Sgrignoli, ITIS "G. Natta", Bergamo)

*I dream of Jeanie with the light brown hair,
Floating, like a vapor, on the soft summer air**
— Stephen Foster

ABSTRACT

This article deals with the very familiar phenomena in which vapour condenses, clouds are formed and, finally, it rains. It explains how this happens and why surface shape and not only temperature plays an important role in the process.

Ci imbattiamo nei fenomeni di evaporazione e condensazione letteralmente ad ogni passo e, sebbene alla maggioranza di noi venga subito in mente un kettle che bolle, l'esempio più importante di questi processi è il ciclo dell'acqua nel mondo naturale: senza di esso la vita sulla Terra sarebbe, quantomeno, diversa.

Il calore del sole fa evaporare l'umidità alla superficie della Terra e quindi la diffusione e le correnti di convezione trasportano il vapor d'acqua negli strati superiori dell'atmosfera. Mentre il vapore si muove verso l'alto la temperatura dell'aria diminuisce, il vapore condensa e si formano le nuvole. All'interno delle nuvole le goccioline si uniscono per coalescenza e crescono, il che porta alla pioggia (e ciò completa il ciclo).

Noi considereremo uno dei più importanti anelli della catena, cioè la formazione della goccia nel vapor d'acqua che si raffredda; ma prima dobbiamo richiamare una nozione importante. È noto che si dice *vapore saturo* il vapore in equilibrio con la fase liquida; c'è un preciso valore della pressione $p^o(T)$ di questo vapore saturo per ogni valore della temperatura T (fig. 1); la linea $p^o(T)$ divide il piano p, T in regioni corrispondenti agli stati liquido e gassoso.

L'equilibrio tra liquido e gas è un esempio di *equilibrio dinamico*. Le molecole vengono continuamente scambiate tra le due fasi nell'interfaccia liquido-vapore — è come se i due processi di evaporazione e condensazione procedessero l'uno in

senso opposto all'altro. Se il vapore è saturo, il flusso di particelle è uguale in entrambe le direzioni e il quantitativo della sostanza in ciascuna fase rimane costante. Dunque la concentrazione del vapore saturo è determinata dalla velocità di evaporazione (per unità di superficie) del liquido: in altre parole la densità del vapore saturo è una misura della *volatilità* della sostanza.

"Telecannibalismo" tra gocce: l'aspetto qualitativo

Ora possiamo passare all'argomento principale di questo articolo: l'influenza che ha la forma della superficie sull'equilibrio tra le fasi di liquido e di gas. In sostanza risulta che la deformazione della superficie conduce ad un cambiamento nella pressione del vapor saturo: vediamo subito un esempio.

Immaginiamo di avere due goccioline, praticamente sferiche, della stessa sostanza sotto una campana di vetro. Sappiamo già che l'apparente immutabilità di questo sistema è ingannevole; in realtà c'è del vapore sotto la campana e le molecole, dopo aver lasciato una goccia possono facilmente raggiungere l'altra. L'equilibrio dinamico è stabile in questa situazione?

In primo luogo facciamo pesare le considerazioni energetiche relative a questa situazione. La superficie libera della goccia ha energia

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

dove σ è il coefficiente di tensione superficiale e $S = 4\pi r^2$ è l'area della superficie per una sfera di raggio r . È facile mostrare che l'energia minima sarebbe quella di una singola goccia di massa doppia e, nel nostro caso, l'area della superficie totale risulta $\sqrt[3]{2}$ volte più grande.

In teoria ciò potrebbe significare che l'equilibrio sia instabile; ma c'è un meccanismo che potrebbe

(*) 'Sogno Jeanie dai chiari capelli castani, che fluttuano come vapore nella mite aria d'estate'. Sono versi di una canzone, *Jeanie with the Light Brown Hair* - 1854, composta da Stephen Collins Foster, autore americano folk del secolo scorso, conosciuto soprattutto per aver scritto la notissima *O Susanna*. [N.d.T.]

condurre ad un trasferimento diretto della sostanza se, a causa delle fluttuazioni, la simmetria fosse rotta e le due gocce divenissero anche di poco differenti?

Sì, un meccanismo siffatto esiste. Vogliamo dimostrare che la velocità di evaporazione dipende dalla forma della superficie di evaporazione: su una superficie molto incurvata, come nel caso di una piccola goccia, questo processo è più intenso. Il flusso molecolare contrario (la condensazione) è, viceversa, determinato solo dalla densità del vapore sotto il recipiente a campana ed è il medesimo per entrambe le gocce. Se i raggi delle gocce sono diversi, le gocce non possono essere entrambe simultaneamente in equilibrio col vapore: la goccia più grande sarà più stabile e sarà in grado di divorare progressivamente la più piccola, anche senza toccarla. Un tale festino a grande distanza potrebbe essere denominato: "telecannibalismo".

Le basi matematiche: la relazione di Kelvin

La legge di conservazione dell'energia ci consente di determinare la correzione per la pressione di vapore, richiesta dalla deformazione della superficie. Analizziamo la macchina rappresentata nella figura 2. È una "macchina per il moto perpetuo" e il suo unico svantaggio (almeno così pensava il suo inventore) sta nella bassa potenza.

L'Accademia Parigina delle Scienze ha decretato di respingere simili progetti da più di duecent'anni (dal 1775): la legge di conservazione dell'energia garantisce che non possono funzionare. Talvolta, tuttavia, risulta utile individuare dove l'autore ha commesso un errore, quale sia il principio fisico che, in concreto, non è stato preso in considerazione; dal punto di vista matematico ciò assomiglia ad una dimostrazione per assurdo, procedura comune in matematica.

L'idea generale alla base di questa macchina per il moto perpetuo è la seguente. Un tubo capillare, costituito di un materiale non bagnabile, è immerso in un contenitore parzialmente riempito con un liquido volatile. Il livello del liquido nel tubo capillare sarà più basso di quello nel contenitore di

$$h = \frac{2\sigma}{\rho_1 g r}$$

dove ρ_1 è la densità del liquido, r è il raggio capillare e g è l'accelerazione di gravità. Il vapore al di sopra della superficie del liquido ha la pressione $p^0(T)$, mentre sopra il menisco nel tubo capillare la pressione sarà più alta della quantità

$$\Delta p = \rho^0 g h$$

in cui ρ^0 è la densità del vapore saturo (secondo

l'equazione di Clausius-Clapeyron-Mendeleyev $\rho^0 = p^0(T)M/RT$, dove M è la massa molare del liquido e R è la costante universale dei gas). Secondo l'idea dell'inventore, il vapore in eccesso produrrà una condensazione nel tubo capillare e, di conseguenza, il liquido inizierà a circolare nel sistema.

Questa linea di ragionamento ha un solo punto debole: l'inventore non ha tenuto in considerazione l'effetto menzionato nella sezione precedente. Confrontiamo, infatti, le molecole vicino alla superficie del liquido, nel recipiente e nel tubo capillare (fig. 3). È evidente che nel caso (a) ogni molecola ha più vicini, legati ad essa da forze intermolecolari, e ciò significa che nel caso (b) è più facile per una molecola lasciare il liquido: il tasso di evaporazione è maggiore e, per compensarne gli effetti, è necessario un maggiore flusso contrario di particelle.

La legge di conservazione dell'energia afferma che non viene indotta alcuna circolazione di fluido nel sistema. Giungiamo così alla conclusione che la pressione d'equilibrio del vapore al disopra della superficie convessa del liquido sia

$$p_o(r) = p^0(T) + \Delta p = p^0(T) + \frac{2\sigma p^0(T)}{r\rho_1} \quad (1)$$

(Si noti che l'accelerazione gravitazionale g si è cancellata nel risultato finale, sebbene fosse presente nei calcoli intermedi).

L'analisi della macchina per il moto perpetuo è stata il cammino più breve per raggiungere il nostro obiettivo, ma la formula ottenuta ha valore generale: per un dato liquido la pressione di vapore non dipende solo dalla temperatura, ma anche dalla curvatura della superficie.

Supponiamo ora che l'interfaccia sia concava. Se introduciamo un capillare bagnabile nella nostra macchina per il moto perpetuo otteniamo subito un risultato in cui l'elemento aggiunto Δp ha il segno opposto:

$$p_o(r) = p^0(T) + \Delta p = p^0(T) - \frac{2\sigma p^0(T)}{r\rho_1} \quad (1)$$

Se i raggi di curvatura non sono troppo piccoli, le nostre equazioni risultano equivalenti all'equazione più esatta

$$p(r) = p^0(T) e^{\frac{2\sigma \cdot M}{r \rho_1 RT}}$$

ottenuta da Lord Kelvin nel 1871. Il raggio di curvatura è preso con il segno "+" per una superficie convessa e con il segno "-" per una superficie concava.

Per il dato liquido considerato si può ricavare il valore caratteristico del raggio di curvatura per il quale la correzione alla pressione diventa confron-

tabile con la pressione di vapore di una superficie piana:

$$r_o(T) = \frac{2\sigma}{p^o(T)} \frac{q^o}{q_1} = \frac{2\sigma M}{q_1 RT} = \frac{2\sigma V_1}{RT}$$

(dove V_1 è il volume molare della fase liquida). Il valore di r_o dipende solamente dalla temperatura, dato che σ e V_1 sono funzioni della temperatura.

Le prime stime numeriche

Discutiamo ora della grandezza dell'effetto scoperto e vediamo se gioca un ruolo in qualche modo apprezzabile all'atto pratico. I valori di σ , q_1 , q^o , p^o e r_o per l'acqua a varie temperature sono forniti nella tabella seguente.

T (K)	$\sigma \cdot 10^5$ (J/m ²)	$q_1 \cdot 10^{-3}$ (kg/m ³)	$q^o \cdot 10^3$ (kg/m ³)	$p^o \cdot 10^{-3}$ (Pa)	$r_o \cdot 10^9$ (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

A prima vista sembra che il raggio r_o sia terribilmente piccolo - è semplicemente inosservabile (risulta più piccolo della lunghezza d'onda della luce visibile per un fattore di parecchie centinaia). Ma una sfera di queste dimensioni contiene

$$N(r_o) = \frac{4}{3} \pi r_o^3 q_1 \frac{N_A}{\mu} \sim 10^2 \text{ molecole d'acqua}$$

($N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ è il numero di Avogadro e $\mu = 0,018 \text{ kg}$ è la massa molare dell'acqua).

Nel ricavare la formula fondamentale abbiamo implicitamente assunto che il sistema fosse macroscopico. È possibile parlare di tensione superficiale e pressione di vapore solamente se la porzione di superficie che viene deformata contiene un numero sufficiente di molecole e il valore ottenuto per $N(r_o)$ dimostra che questo è vero praticamente per tutti i valori di $r > r_o$.

Ma dove mai potrebbero essere messe in evidenza le proprietà dei menischi deformati? È certamente poco sensato cercare di costruire anche un solo tubo capillare di raggio r_o , tuttavia è possibile cavarsela senza ricorrere a mezzi così inconsueti.

In primo luogo non è necessario avere una vera e propria struttura capillare e quindi si può provare ad usare una sostanza porosa. Il gel di silice, un materiale bagnabile formato da granuli sinterizzati di SiO_2 , può servire da esempio. La dimensione dei granuli può variare da $2 \cdot 10^{-7}$ a 10^{-6} cm e gli spazi tra di essi sono ancor più piccoli - dell'ordine di

r_o . Se il vapor d'acqua può penetrare negli spazi tra i granuli, la pressione di vapore al di sopra di questa sostanza deve diminuire in modo significativo. Così per mezzo del gel di silice si può creare un'atmosfera secca, ad esempio per conservare sostanze igroscopiche o per proteggere i metalli dalla corrosione. Il gel di silice può anche essere impiegato per rimuovere sostanze gassose e altre impurità dall'aria, sia negli impianti industriali che nelle abitazioni.

La reale importanza della superficie immaginaria

C'è un altro esempio dell'influenza dell'interfaccia sulle proprietà del sistema liquido-vapore, in un caso in cui quest'interfaccia non è ancora formata: il vapore soprassaturo.

Quando un vapore saturo è a contatto col liquido, il raffreddamento o la compressione ne causano la condensazione. Gli stati di questo sistema sono descritti dai punti $p^o(T)$ nel diagramma di fase (fig. 1). Ma se la fase liquida è assente, è possibile rendere soprassaturo il vapore attraverso una compressione isoterma o un raffreddamento a volume costante.

La formula (1) ci aiuta a comprendere cosa ciò significhi.

Il vapore la cui pressione superi $p^o(T)$ risulterà saturo rispetto ad una goccia di raggio

$$r(p) = \frac{2\sigma}{p - p^o(T)} \frac{q^o}{q_1} = \frac{p^o(T)}{p - p^o(T)} r_o(T).$$

Gocce siffatte sono dette *embrioni critici*. (Ricordate che le gocce più piccole evaporano in fretta.)

Il numero di molecole all'interno di un embrione è

$$N(r) = \left(\frac{p^o}{p - p^o} \right)^3 N(r_o).$$

Se il grado di soprassaturazione è del 10% - vale a dire $(p - p^o)/p^o = 0,1$ - allora $N(r)$ è dell'ordine di 10^5 molecole. Nella fase gassosa lo stesso numero di molecole occupa un volume parecchie migliaia di volte maggiore che nella fase liquida: si capisce, allora, che la formazione di un embrione critico risulta assai problematica, dato che è poco verosimile che le molecole di vapore sentano un desiderio improvviso di "raggrupparsi tutte insieme". Perciò il vapore soprassaturo può rimanere a lungo nel suo stato energeticamente sfavorito, cosiddetto *metastabile*.

La vera condensazione, tuttavia, si sviluppa in un modo un po' diverso. Proviamo a stimare la dimensione tipica delle goccioline che portano alla formazione della nebbia e della rugiada. Suppo-

niamo che l'umidità della sera precedente fosse del 100%, vale a dire che la pressione parziale di vapore nell'aria fosse $p^{\circ}(T_s)$ dove T_s è la temperatura serale. Or di mattina la temperatura sia calata di ΔT gradi. Ad una temperatura $T_m = T_s - \Delta T$ il vapore che si trova alla pressione $p^{\circ}(T_s)$ è soprassaturo, dato che la pressione di vapor saturo decresce con la temperatura e $p^{\circ}(T_s) > p^{\circ}(T_m)$.

Per determinare le dimensioni dell'embrione in queste condizioni è necessario sapere in che modo la pressione di vapor saturo dipenda dalla temperatura. Ciò è determinato dall'equazione di Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dp^{\circ}(T)}{dT} = \frac{q}{T(V_v - V_l)}$$

Qui q è il calore molare latente di evaporazione del liquido in esame, mentre V_l e V_v sono i volumi molari del liquido e del vapore saturo.

Ciò significa che, dopo il calo di temperatura ΔT , la pressione era maggiore della pressione di equilibrio di

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

e che il raggio dell'embrione critico è

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

Per una temperatura iniziale di 239 K ($\sigma = 72,5 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$, $q = 44,0 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$), con una diminuzione di temperatura nel corso della notte di 5 gradi si ottiene $r \cong 3r_0$.

Si capisce quindi che la formazione puramente per via di fluttuazioni di un embrione contenente $N \cong 6 \cdot 10^3$ molecole risulta piuttosto irrealistica: si giunge così alla conclusione che debba esserci un meccanismo che faciliti la condensazione.

L'insegnamento degli antichi greci

Giasone, l'eroe mitico della leggenda del Vello d'oro, aveva seminato il campo di Ares con denti di drago, seguendo un ordine di Eete, re della Colchide. (Ares era l'antico dio greco della guerra, meglio conosciuto col nome romano di Marte.) Il piano truffaldino di Eete divenne evidente non appena apparvero i primi germogli: i semi producevano guerrieri armati, pronti a dar battaglia a chiunque vedessero. Giasone si salvò grazie ad uno stratagemma suggeritogli dalla maga Medea: una pietra gettata al centro del campo attirò l'at-

tenzione dei guerrieri ed essi rivolsero le armi gli uni contro gli altri.

Questa è in realtà una descrizione abbastanza buona del collassare della fase metastabile. Tutti i mezzi reali contengono alcune disomogeneità: il contenitore di laboratorio può avere qualche difetto o impurità sulle pareti, l'atmosfera contiene microscopici granelli di polvere. Durante il raffreddamento, la condensazione ha inizio attorno a questi centri, che assumono il ruolo di embrioni e stimolano la transizione alla fase stabile. Perciò in natura si osservano raramente stati metastabili: è necessaria una faticosa preparazione per studiarli in laboratorio, perché tanto più il sistema è lontano dall'equilibrio, tanto più piccoli sono i difetti e le disomogeneità che possono dar luogo a problemi.

Un passo indietro

Proviamo ora a distaccarci dall'esempio relativo alla vita di tutti i giorni, che è però eccessivamente concreto, e a generalizzare i nostri risultati. Risulta che essi riguardano non solo la transizione gas-liquido che abbiamo discusso, bensì praticamente tutte le transizioni di fase del primo ordine¹. In effetti abbiamo discusso delle conseguenze causate dalla presenza di energia addizionale all'interfaccia di fase. Per un sistema poco distante dall'equilibrio, la transizione di fase può aver inizio solamente in prossimità di difetti esterni e la dimensione critica del nucleo di condensazione è inversamente proporzionale alla distanza dall'equilibrio. Ecco perché non c'è un granello di polvere nell'aria di un umido mattino d'estate, e in inverno anche i più esili rametti sono decorati dalla brina.

Questa sensibilità degli stati metastabili alla presenza di nuclei di condensazione ha trovato un'applicazione pratica. Per molto tempo si è fatto uso, per il rilevamento delle particelle elementari, della camera a nebbia di Wilson, la quale conteneva come mezzo di lavoro il vapore superraffreddato di qualche liquido. Quando una particella carica attraversava la camera causava la condensazione, che ne rendeva visibile la traccia. Ora le camere a nebbia di Wilson sono state sostituite dalle più sensibili camere a bolle. Nelle camere a bolle si usa per la rivelazione un liquido superriscaldato (ad esempio l'idrogeno liquido), che è un mezzo

¹ Le transizioni di fase "del primo ordine" sono quelle che avvengono da uno stato delle fasi ad un altro, in cui alcune grandezze caratteristiche della sostanza - come la densità o la concentrazione - cambiano repentinamente; durante questo processo si libera o viene assorbita una quantità definita di calore per unità di massa. Alcuni esempi di queste transizioni sono l'evaporazione e la condensazione, la fusione e la solidificazione, la sublimazione e la condensazione alla fase solida e così via.

più denso; le tracce delle particelle si manifestano come sequenze di bollicine (l'idrogeno bolle).

Un altro esempio è la coltivazione di monocristalli di elevata qualità. Un piccolo seme monocristallino viene immerso nella sostanza fusa, prossima all'equilibrio², nella quale viene a costituire l'unico centro di cristallizzazione. (In assenza del seme, la sostanza fusa potrebbe essere raffreddata fino a $T \cong 0,5 T_{\text{fusione}}$ prima che iniziasse a cristallizzare.) Ma, ahimé, il prezzo per la qualità elevata sono i lunghi tempi di accrescimento: ci vogliono parecchie settimane e perfino mesi per far crescere un grosso monocristallo.

Conclusione (ma non la fine della storia)

Prima di scrivere l'ultima frase di questo articolo, vorrei chiarire una cosa. Finora abbiamo discusso di come inizia la formazione delle gocce: ma quando ha termine? Perché tutte le gocce si assomigliano così tanto nella rugiada del mattino? Che cosa arresta la loro crescita? Ci siamo chiariti che tanto più grande il raggio di una goccia, tanto più volentieri questa "beve" - quindi deve esserci qualche fattore ulteriore che determina la dimensione massima.

Non c'è bisogno di andare molto lontano a cercare la risposta. Finora non abbiamo preso in considerazione l'influsso della gravità sulle gocce di rugiada, ma la forma appiattita delle gocce più grandi ci suggerisce che questo non sia sempre lecito.

Proviamo a stimare fino a qual punto sia possibile trascurare l'energia gravitazionale. Per una goccia sferica, l'energia gravitazionale è

$$E_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g r$$

² Tanto più vicina all'equilibrio sarà la sostanza fusa, tanto più perfetti saranno i cristalli e più prolungato l'accrescimento ottenibile.

e, dal momento che risulta proporzionale a r^4 , è inevitabile che al crescere di r debba superare l'energia di superficie $E_s = 4\pi r^2 \sigma$.

Per trovare il valore limite del raggio, uguagliamo l'energia di una goccia di rugiada all'energia totale delle due "semigocce" nella quale potrebbe essere divisa:

$$\begin{aligned} E(1) &= 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g = \\ &= 2 \left[4\pi \left(\frac{r}{\sqrt[3]{2}} \right)^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r}{\sqrt[3]{2}} \right)^3 \rho g \right] = 2E(1/2) \end{aligned}$$

($r/\sqrt[3]{2}$ è il raggio della semigoccia). Quindi

$$r_{\text{max}} = \sqrt{\frac{3\sqrt[3]{2}\sigma}{\rho g}} \cong 0,5 \text{ cm.}$$

A prima vista sembra troppo per una goccia di rugiada, ma naturalmente, non abbiamo considerato tutti i fattori. In particolare la grandezza della goccia dipende dalla bagnabilità della superficie sulla quale si forma. Inoltre, banalmente, le gocce molto grandi non possono rimanere sulle foglie e gli steli d'erba - scivolano semplicemente via. Tuttavia la stima che abbiamo fatto è del tutto credibile per ordine di grandezza.

Qui possiamo interrompere la nostra storia: non perché sia finita - è solo la storia di una singola goccia che è finita. Ma anche con questa gocciolina si vede che nella scienza non si può mai giungere al passo finale.

Ad ogni risposta nasce la domanda: e poi?

*Beautiful dreamer, wake unto me,
Starlight and dewdrop are waiting for thee**,
Stephen Foster

* "Dolce sognatrice, accorgiti di me: la luce delle stelle e lo scintillio della rugiada aspettano te". Dalla canzone: *Beautiful Dreamer* - 1864 [N.d.T.]

Tardi, molto tardi, ho scoperto la vera natura della scienza, del suo cammino, degli uomini che la producono. Ho capito che contrariamente a quanto avevo potuto credere, il cammino della scienza non consiste in un susseguirsi di conquiste ineluttabili; che essa non avanza sulla via maestra della ragione umana; non è risultato necessario, il prodotto inevitabile di osservazioni irrefutabili imposte dalla sperimentazione e dal ragionamento. Ho scoperto, invece, un mondo di gioco e di fantasia, di manie e di fissazioni. Con mia grande sorpresa, coloro che raggiungevano l'imprevisto e inventavano il possibile, non erano semplicemente uomini sapienti e metodici. Erano soprattutto spiriti bizzarri, amanti del difficile, creature visionarie. E in quelli che erano un po' i protagonisti della scienza si osservavano spesso strani miscugli di indifferenza e di passione, di rigore e di capriccio, di volontà di potenza e di candore. Era il trionfo della stravaganza.

FRANÇOIS JACOB
La statua interiore - Il Saggiatore 1988