

# TRANSIZIONI DI FASE

## *introduzione*

La Soft Matter in equilibrio termodinamico si presenta in fasi e mesofasi diverse che danno luogo ad una grande varietà di strutture. Il passaggio fra fasi diverse rappresenta una **transizione di fase**.

Ve ne sono di molti tipi diversi e guidate da differenti parametri di controllo ( $T, p, \mathbf{H}, \dots$ ).

La teoria classica delle transizioni di fase caratterizza termodinamicamente i passaggi di stato (Ehrenfest, 1933), definendo le variazioni subite dalle *funzioni di stato* termodinamiche nella transizione :

Energia interna  $U(V,T)$       Entropia  $S(V,T)$     e conseguenti potenziali termodinamici:

Energia libera (di Helmholtz)  $F(V,T) = U - TS$

Energia libera di Gibbs  $G(p,T) = H - TS = U + pV - TS = F + pV$

Queste funzioni caratterizzano anche lo stato di *equilibrio termodinamico* di un sistema (indipendentemente dalla sua fase). In particolare, stati di equilibrio corrispondono a:

Massimizzazione dell'entropia  $S(V,T)$  per sistemi isolati (assenza di scambio di massa e energia)

Minimizzazione dell'energia libera  $F(V,T)$  per sistemi chiusi (assenza di scambio di massa, ma non di energia)

# Classificazione di Ehrenfest

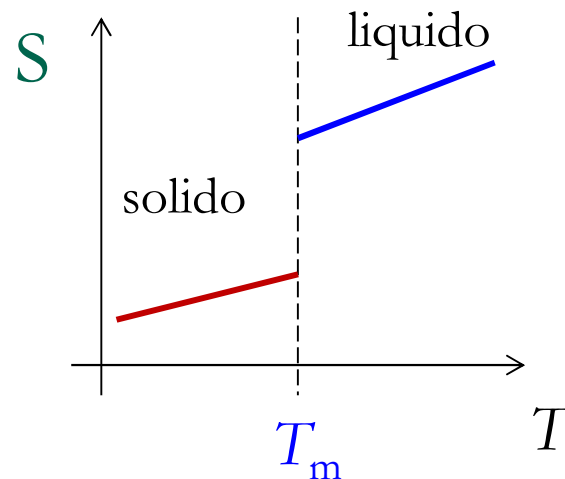
Classificazione basata sulle variazioni delle funzioni di stato con le coordinate termodinamiche.

Relazioni utili:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad c_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

Una transizione di fase è del **I ordine** se presenta una discontinuità nelle **derivate prime** di  $F(V,T)$ . Dunque anche una discontinuità nell'entropia, fatto che comporta l'esistenza di un calore latente associato alla transizione. ( $\Delta S = \Delta Q / T_m$ )

Esempio tipico: **transizione solido-liquido** al crescere di  $T$



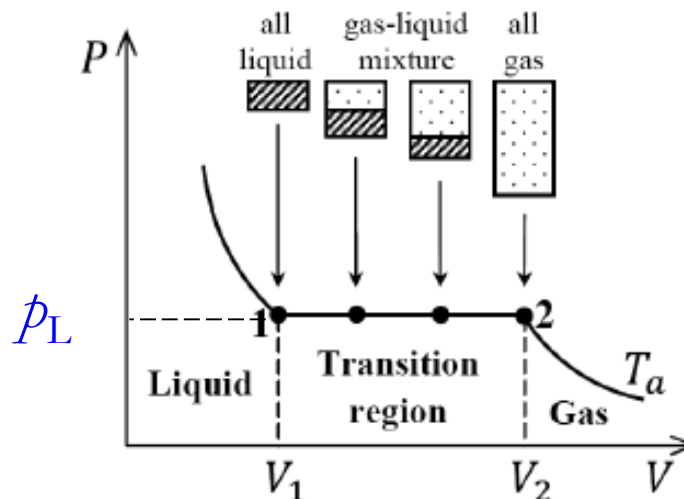
# Classificazione di Ehrenfest

Altre relazioni utili:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$$

Una transizione di fase del **I ordine** presenta una discontinuità nelle **derivate prime** di  $G(p,T)$ .  
Dunque anche una discontinuità di volume  $V$ .

Esempio tipico: **transizione gas-liquido** guidata dalla pressione  $p$  (a  $T$  costante)



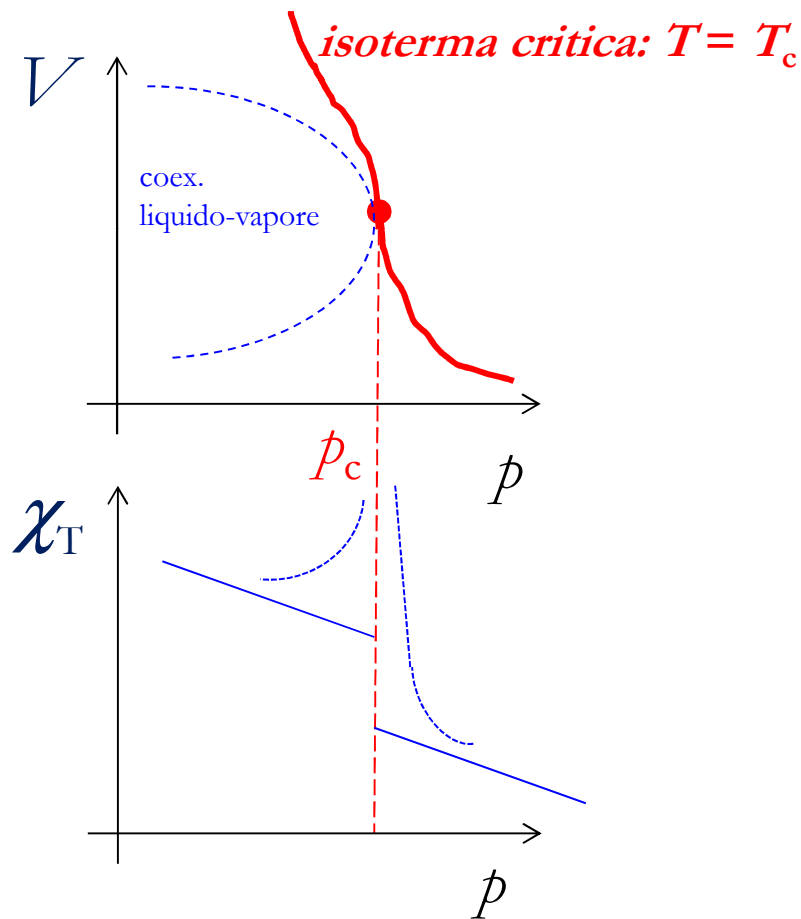
All'aumentare di  $p$  l'isoterma viene percorsa da destra verso sinistra. Inizialmente il sistema è gassoso.

La pressione  $p_L$  è quella a cui si ha il passaggio da gas a liquido, e in corrispondenza della quale c'è il salto in volume.

# Classificazione di Ehrenfest

Una transizione di fase del **II ordine** non presenta discontinuità nelle derivate prime di  $F(V,T)$  e  $G(p,T)$ , bensì nelle **derivate seconde**.

Esempio tipico: **comportamento di un fluido alla temperatura critica**, guidata dalla pressione



Anche la transizione dell'elio da fluido a superfluido è del II ordine. L'entropia varia in modo continuo, ma vi è un salto nel calore specifico a volume costante: il noto punto  $\lambda$  dell'He alla temperatura di circa 2 K.

Esistono transizioni che non presentano discontinuità e vengono dette di *ordine infinito*.

# Equazione di Clapeyron

La variazione della pressione con la temperatura lungo la curva di coesistenza tra due fasi di una stessa sostanza è fornita dall'equazione di Clapeyron:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda}{T(v_B - v_A)}$$

$\lambda$  calore latente per unità di massa

$v$  volume specifico (per unità di massa) =  $1/\rho$ ,  $\rho$  densità di massa

Avevamo  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  e  $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

In coesistenza, a pressione e temperatura costante, l'energia libera di Gibbs delle due fasi è la stessa:  $G_A(p, T) = G_B(p, T)$

Differenziando:  $\frac{\partial G_A}{\partial p} dp + \frac{\partial G_A}{\partial T} dT = \frac{\partial G_B}{\partial p} dp + \frac{\partial G_B}{\partial T} dT \Rightarrow V_A dp - S_A dT = V_B dp - S_B dT$

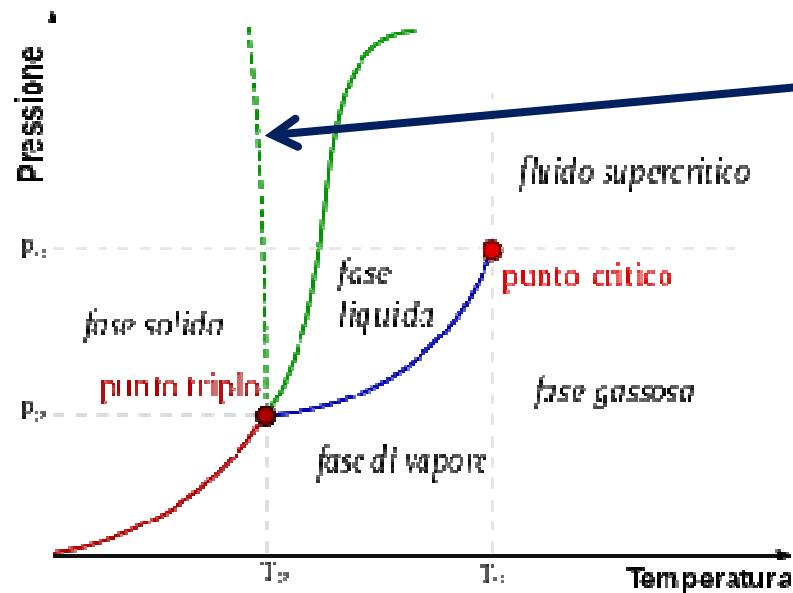
$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A}$$

Ma  $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q = \frac{\lambda m N}{T}$

$m$  massa molecolare,  $N$  numero di molecole

## Equazione di Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{\frac{V_B}{mN} - \frac{V_A}{mN}} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{\frac{1}{\rho_B} - \frac{1}{\rho_A}} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{v_B - v_A}$$



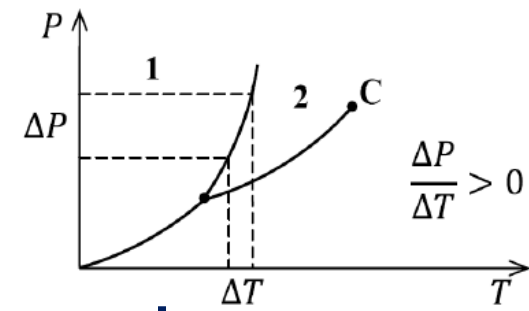
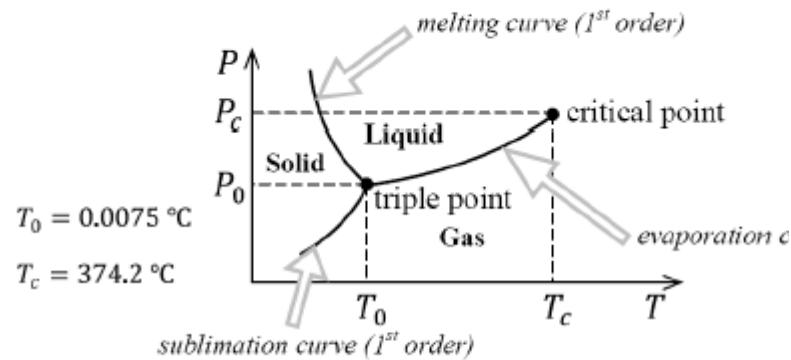
$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{fus}}{v_{liq} - v_{sol}} < 0$$

$$\Rightarrow v_{liq} < v_{sol}$$

Il liquido si espande congelando

# Diagrammi di fase dei liquidi

Example water



**Critical point:** at this point, the *gas* and the *liquid* have *equal densities* and *specific entropies* (entropy per particle). The phase transition becomes second-order at this point.

★ There is no critical point for the liquid-solid transition.

**Triple point:** at this point (line), gas, liquid and solid *coexist*.

**Note:** the melting curve has *negative slope*, which means that at constant temperature  $T < T_0$  ice melts under increasing pressure (we observe this during ice-skating).

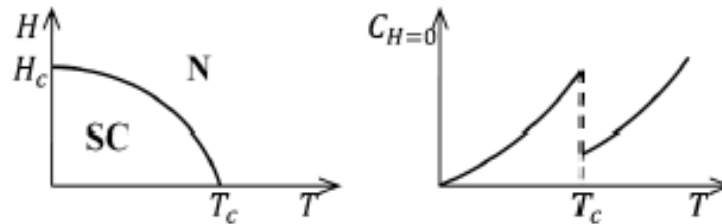
$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{fus}}{v_{liq} - v_{sol}} > 0$$

$$\Rightarrow v_{liq} > v_{sol}$$

Il liquido si contrae congelando

## Classificazione di Ehrenfest

Non ci sono molte transizioni del II ordine che presentano discontinuità finite del calore specifico (molte mostrano vere e proprie divergenze). Un superconduttore in assenza di campo magnetico ne è uno dei pochi esempi.



Second-order phase transition in a superconductor at zero magnetic field.

In pratica molti sistemi con transizioni di fase non del I ordine hanno **divergenze** nelle suscettività. Per esempio, la suscettività di un sistema magnetico è

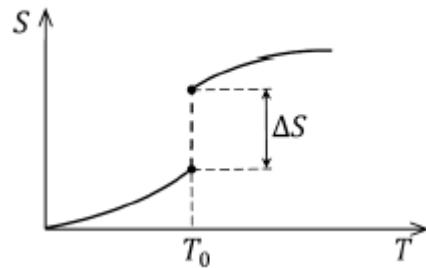
$$\chi_m = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad \text{con} \quad \chi_m(T) = \frac{1}{(T - T_c)^\gamma}$$

e la classificazione secondo Ehrenfest non è più appropriata. Per una classificazione più generale occorre allora guardare solo al comportamento con  $T$  dell'entropia, distinguendo fra transizioni continue e discontinue.



# Transizioni continue e discontinue

Le transizioni **discontinue** sono equivalenti a quelle del I ordine

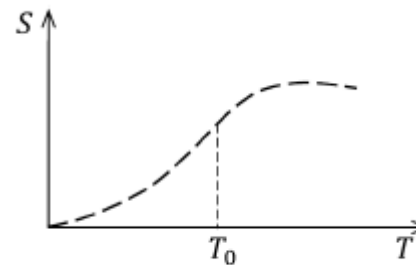


*Properties:*

- (i)  $\Delta S \neq 0$ ;  $\exists$  latent heat;
- (ii)  $C_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$  is finite for  $T \neq T_0$

Le transizioni **continue** hanno le seguenti proprietà

- (i)  $S$  continuous  $\Rightarrow$  no latent heat;
- (ii)  $\exists$  critical point  $T_c$ ;
- (iii) singularities in  $C_V$ ,  $\kappa_T$ ,  $\chi_T$



La differenza fondamentale fra i due casi è che nel primo caso vi può essere coesistenza di due fasi in un sistema omogeneo in corrispondenza degli stessi valori di  $T$  e  $p$ .

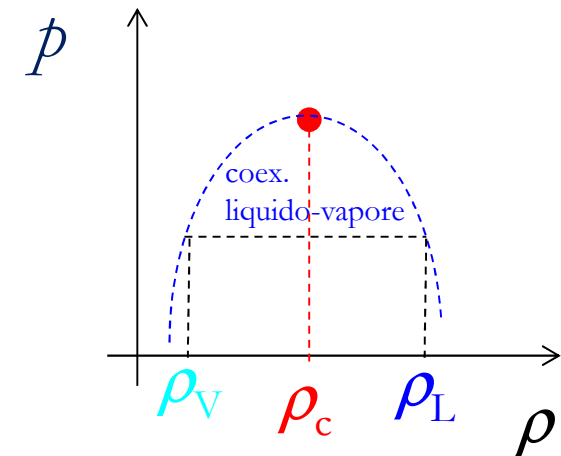
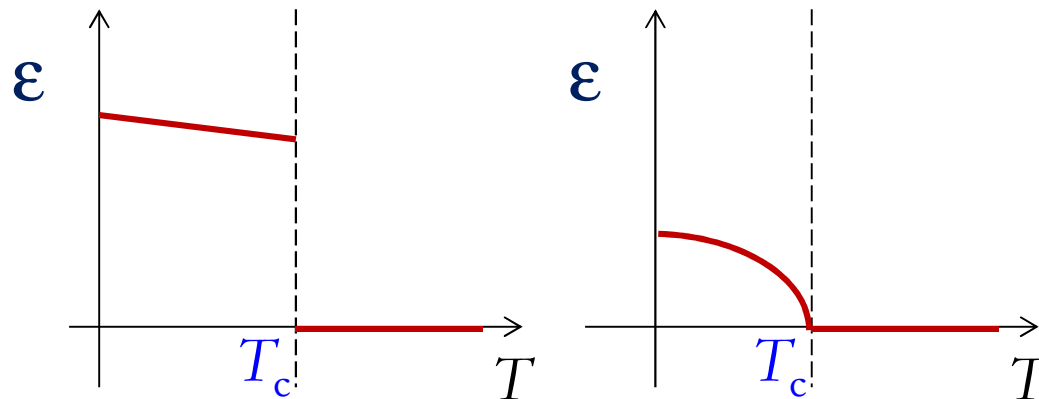
# Transizioni ordine-disordine

In una transizione di fase si può spesso individuare il passaggio da uno stato più ordinato a uno meno ordinato e viceversa. Landau introdusse il concetto di **parametro d'ordine**  $\epsilon$  come una grandezza che permette di quantificare il grado di ordine/disordine della fase. A seconda del tipo di transizione si possono individuare parametri d'ordine diversi.

Per es. la magnetizzazione è il parametro d'ordine per la transizione ferromagnetica ( $M \neq 0$  individua presenza di ordine nel sistema, l'esistenza di una direzione privilegiata che *rompe* la *simmetria* per rotazioni che esiste sopra la temperatura critica).

Nella transizione liquido vapore il parametro d'ordine è  $\rho_V - \rho_L$  il quale è diverso da zero per  $T < T_c$  ed è zero per  $T > T_c$ .

Transizioni che presentano una discontinuità di  $\epsilon$  con  $T$ , sono equivalenti a transizioni del I ordine. Se  $\epsilon$  è continuo sono del secondo ordine.



# Teoria di Landau

E' una teoria classica che si applica alle transizioni del II ordine, poiché è basata su uno sviluppo dell'energia libera (che dunque deve essere analitica) in funzione del parametro d'ordine.

Porta a risultati non esatti, ma introduce il concetto che molti fenomeni critici legati alle transizioni di fase possono essere descritti da leggi di potenza della quantità  $(T - T_c)$  e possono essere definiti degli *esponenti critici* che caratterizzano ben precise transizioni per una intera classe di sistemi. In altri termini i fenomeni critici sono in prima approssimazione simili in sistemi diversi

Molte transizioni di materiali soft matter sono comunque ben inquadrare da tale teoria, che è una teoria di "campo medio", ovvero assume il comportamento medio come il più probabile.

$$\Delta G = G(p, T, \varepsilon) - G(p, T, 0) \cong \frac{a}{2}(T - T_c)\varepsilon^2 - \frac{b}{3}\varepsilon^3 + \frac{c}{4}\varepsilon^4 \quad b, c > 0$$

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = a(T - T_c)\varepsilon - b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3 = 0 \quad \text{CONDIZIONE DI STABILITA'}$$

1)  $\varepsilon = 0$  caso  $T > T_c$

2)  $\varepsilon = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac(T - T_c)}}{2c}$  ma per  $T = T_c$   $\varepsilon = 0 \Rightarrow \varepsilon_+ = \varepsilon_- = 0 \Rightarrow b = 0$

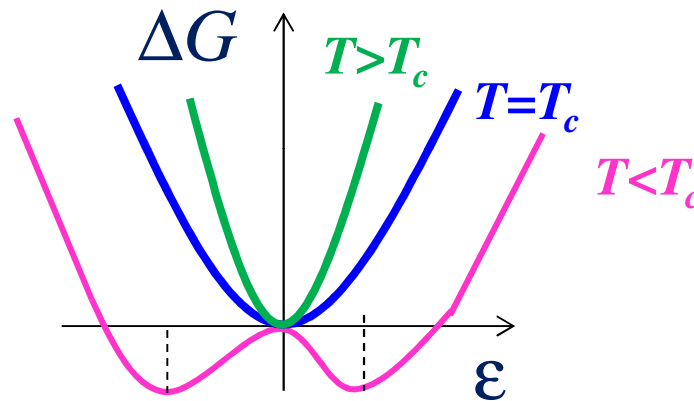
$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{a}{c}(T_c - T)} \quad \text{per } T < T_c$$

$a(T - T_c)$  deve essere  $< 0$  a basse temperature e  $> 0$  ad alte temperature, affinché  $G(p, T, \varepsilon)$  descriva una fase ordinata a basse  $T$ .

# Teoria di Landau

La teoria permette dunque di stabilire l'andamento del parametro d'ordine con  $T (<T_c)$ :

$$\varepsilon \propto (T_c - T)^\beta \quad \text{con} \quad \beta = \frac{1}{2}$$



Come visto prima, per  $T < T_c$  la condizione di stabilità si ha per  $\varepsilon \neq 0$ . Dunque si ha rottura di simmetria fra fase di alta e bassa temperatura.

# Esponenti critici

Più in generale, definita una temperatura ridotta  $t = \frac{T - T_c}{T_c}$  e data una funzione termodinamica  $F(t)$ , continua e positiva, l'esponente critico di  $F$  è:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln F(t)}{\ln |t|}$$

In ogni transizione critica ciascuna funzione termodinamica è caratterizzata da un ben determinato valore dell'esponente critico. Nel limite asintotico ( $t \rightarrow 0$ ):

$$F(t) \approx |t|^\lambda$$

# Esponenti critici

$$F(t) \approx |t|^\lambda$$

Se  $t \rightarrow 0$ , sia da destra che da sinistra, la funzione può dunque avere due comportamenti

- 1) Se  $\lambda < 0$  *diverge*
- 2) Se  $\lambda > 0$  *si annulla*

*L'esponente critico esprime dunque il grado di divergenza o di annullamento*

Esempio: fluido vicino al punto critico

$\rho_V - \rho_L \sim t^\beta$  con  $\beta = 1/3$  per  $T < T_c$  (diverso dalla teoria di Landau)

$\chi_T \sim |t|^{-\gamma}$  per  $T > T_c$ ,  $\sim |t|^{-\gamma}$  per  $T < T_c$  con  $\gamma = 1.2-1.5$  e  $\gamma = 1 \pm 0.3$

Lunghezza di correlazione  $\sim |t|^{-\nu}$  con  $\nu = 0.64$  per  $T > T_c$

Il fallimento della teoria di Landau in prossimità del punto critico è dovuto al non tener conto delle fluttuazioni del parametro d'ordine e all'assunzione di analicità.

# Esponenti critici

Gli esponenti critici dipendono da:

- 1) La dimensionalità del sistema
- 2) La “simmetria” del parametro d’ordine (scalare, vettore o tensore)

Un grande risultato della Teoria del Gruppo di Rinormalizzazione è che possono essere definite delle **classi di universalità** in cui vengono raggruppati sistemi con gli stessi esponenti critici (per es. del parametro d’ordine).

Sono poche (v. Sopra) le caratteristiche che determinano le proprietà termodinamiche dei sistemi vicino alla transizione critica: per determinare gli esponenti, tanto vale riferirsi ai più semplici o anche a sistemi modello.

# Transizioni di fase nelle miscele binarie

Quando mescoliamo due liquidi, a seconda delle condizioni termodinamiche, può aver luogo una singola fase completamente mescolata oppure possono rimanere due fasi separate.

La separazione di fase presenta le caratteristiche di un fenomeno critico in cui la crescita di correlazioni spaziali produce evidenti effetti sperimentali (opalescenza critica). Parti anche molto distanti del sistema presentano una forte correlazione, statica e dinamica, e il sistema si trova in uno stato di forte instabilità al punto critico.

La correlazione spaziale in presenza di due fasi per  $T \rightarrow T_c^+$  è elevata (valori istantanei diversi della densità in punti separati sono *correlati: formazione di "isole"*) e raggiunge dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda della luce visibile, producendo forte scattering che conferisce alla miscela un aspetto lattiginoso.

Anche il caso delle miscele può essere descritto da teorie di campo medio alla Landau, scrivendo l'energia libera in funzione di un parametro che cambia e che individua la transizione di fase stessa.



# Separazione di fase liquido-liquido

Due liquidi A e B possono essere:

**Completamente miscibili:** in qualsiasi proporzione formano 1 fase singola

**Parzialmente miscibili:** in alcune proporzioni e a certe  $T$  si separano in due fasi distinte rispettivamente ricche in A e in B, dette *fasi coniugate o coesistenti*

**Immiscibili:** non si mescolano e si separano in due fasi con A puro e B puro

## Esempi

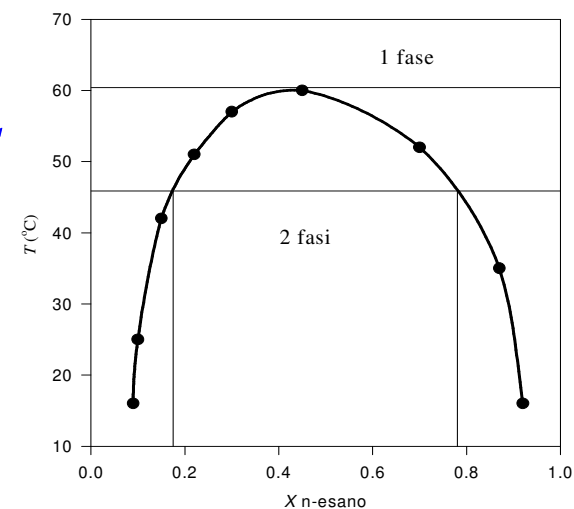
miscibilità: acqua + etanolo, benzene + toluene

immiscibilità: acqua + mercurio

miscibilità parziale: acqua + etere etilico, carbonio solfuro + metanolo

Nel secondo caso si osserva che al di sopra di una certa temperatura critica si ha completo mescolamento, mentre al di sotto ci sono regioni di composizione in cui si hanno due fasi in coesistenza.

Diagramma temperatura-composizione della miscela anilina n-esano



Concentrazione di B in A