

Transizioni di fase

Una transizione di fase (o passaggio di stato o cambiamento di stato) è la **trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato di aggregazione ad un altro**

Caratteristica distintiva: brusco cambiamento di una o più proprietà fisiche estensive (volume, entalpia, entropia) alla minima variazione delle variabili intensive del sistema (temperatura, pressione, composizione)

Alcuni tipi di transizione di fase

1. Transizioni solido-liquido, solido-gas, liquido-gas
2. Transizione tra fasi liquida e superfluida
3. Transizione tra fasi ferromagnetica e paramagnetica di materiali magnetici
4. Superconduttività in certi metalli o materiali ceramici
5. Ripiegamento/denaturazione di proteine

Transizioni di fase

Transizioni di fase del primo ordine o di prima specie:

transizioni nelle quali si ha discontinuità finita di almeno una delle derivate prime dell'energia libera rispetto alle variabili intensive nel punto di transizione

Transizioni di fase del secondo ordine o di seconda specie:

transizioni nelle quali le derivate prime dell'energia libera rispetto a *tutte* le variabili intensive sono continue e risulta invece *discontinua* (con discontinuità finita) od *infinita* una delle derivate seconde dell'energia libera rispetto alle variabili intensive nel punto di transizione

Transizioni di fase

Energia

Primo principio della termodinamica $\Delta E = Q + L$

Primo principio in
forma differenziale $dE = \delta Q - pdV$

Calore

Secondo principio della termodinamica
per processi reversibili

$$\delta Q = TdS$$



$$dE = TdS - pdV$$

Transizioni di fase

Entalpia: $H = E + pV$

Energia libera di Gibbs: $G = H - TS = E + pV - TS$

Differenziale di G : $dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT$

Considerando che $dE = TdS - pdV$



$$dG = Vdp - SdT$$

L'energia libera di Gibbs è una funzione naturale della pressione e della temperatura

Transizioni di fase

Confronta

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$G_1(T, p) = G_2(T, p)$$

**Transizione
1° ordine**

Cambio di volume
 $V_1(T, p) \neq V_2(T, p)$

$S_1(T, p) \neq S_2(T, p)$

Cambio di entropia

↑
Fase 1

↑
Fase 2

Transizioni di fase

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

β = fattore di compressibilità isoterma

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

C_p = calore specifico a pressione costante

$$G_1(T, p) = G_2(T, p)$$

$$\beta_1(T, p) \neq \beta_2(T, p)$$

$$V_1(T, p) = V_2(T, p)$$

**Transizione
2° ordine**

$$C_{p1}(T, p) \neq C_{p2}(T, p)$$

$$S_1(T, p) = S_2(T, p)$$

$$C_p(T, p) = \infty$$

$$\beta(T, p) = \infty$$

Transizioni di fase

Da dimostrare: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$

Per definizione: $\delta Q = C_p dT$ oppure $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$

Secondo principio della termodinamica
per processi reversibili:

Calore
 $\delta Q = T dS$

Da cui $C_p = \left(\frac{T dS}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

Vetri: definizione

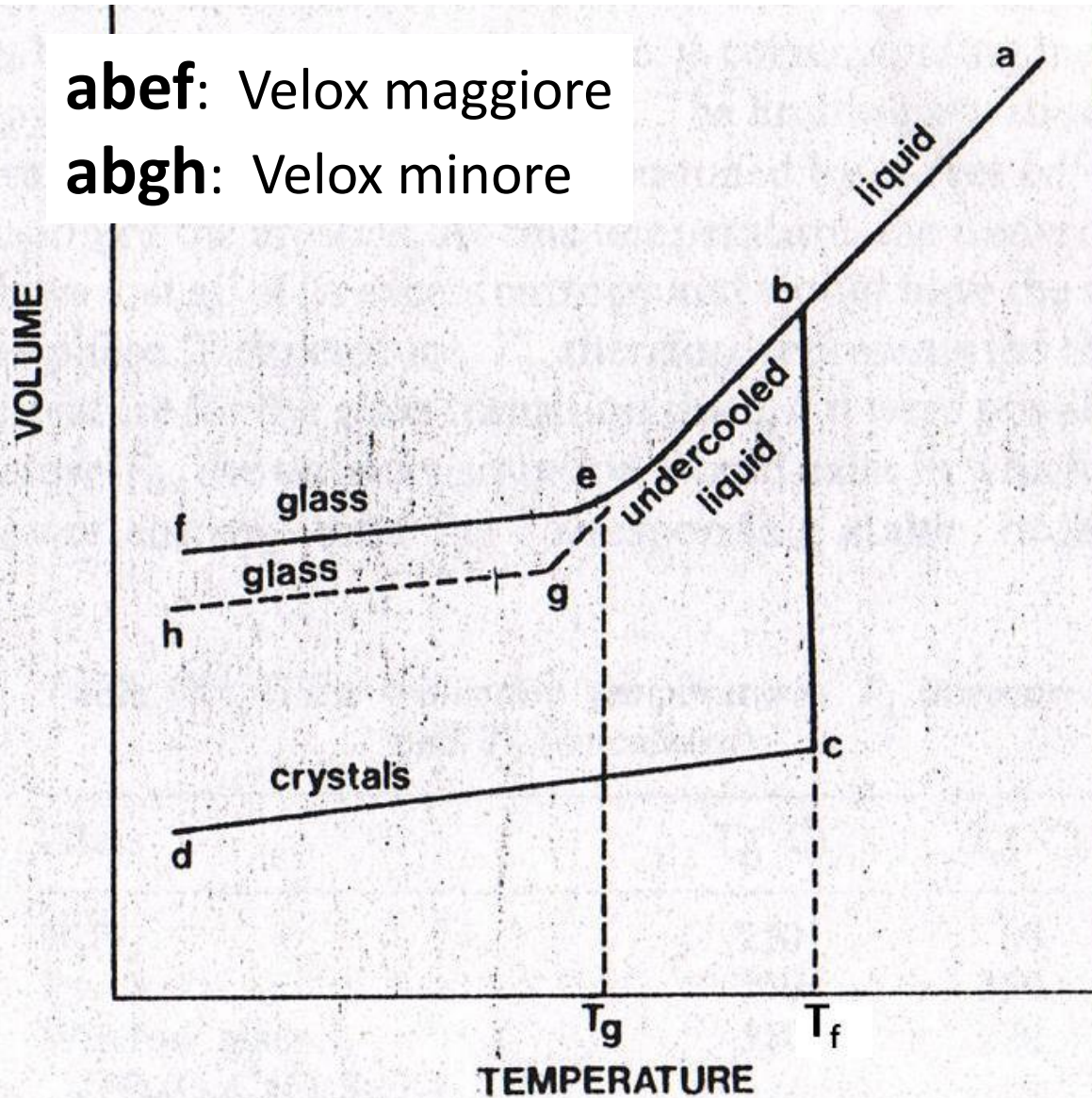
Sostanza il cui stato di aggregazione è **solido amorfo** (non cristallino): (1) caratteristiche di rigidità e viscosità tipiche dello stato solido e (2) assenza di organizzazione strutturale a lungo raggio (periodicità) tipica dello stato cristallino

Da un punto di vista chimico-fisico, il vetro può essere considerato un **liquido sottoraffreddato che ha subito un processo di congelamento strutturale** (stato metastabile). Pertanto la sua struttura si avvicina molto a quella del liquido nella fase sottoraffreddata (ovvero del liquido)

La principale e più evidente caratteristica strutturale è la mancanza di periodicità a medio e lungo raggio. Esiste tuttavia un parziale ordine “a corto raggio” ($< 1 \text{ nm}$) che spesso differisce significativamente da quello del cristallo corrispondente

Transizione di fase liquido-vetro

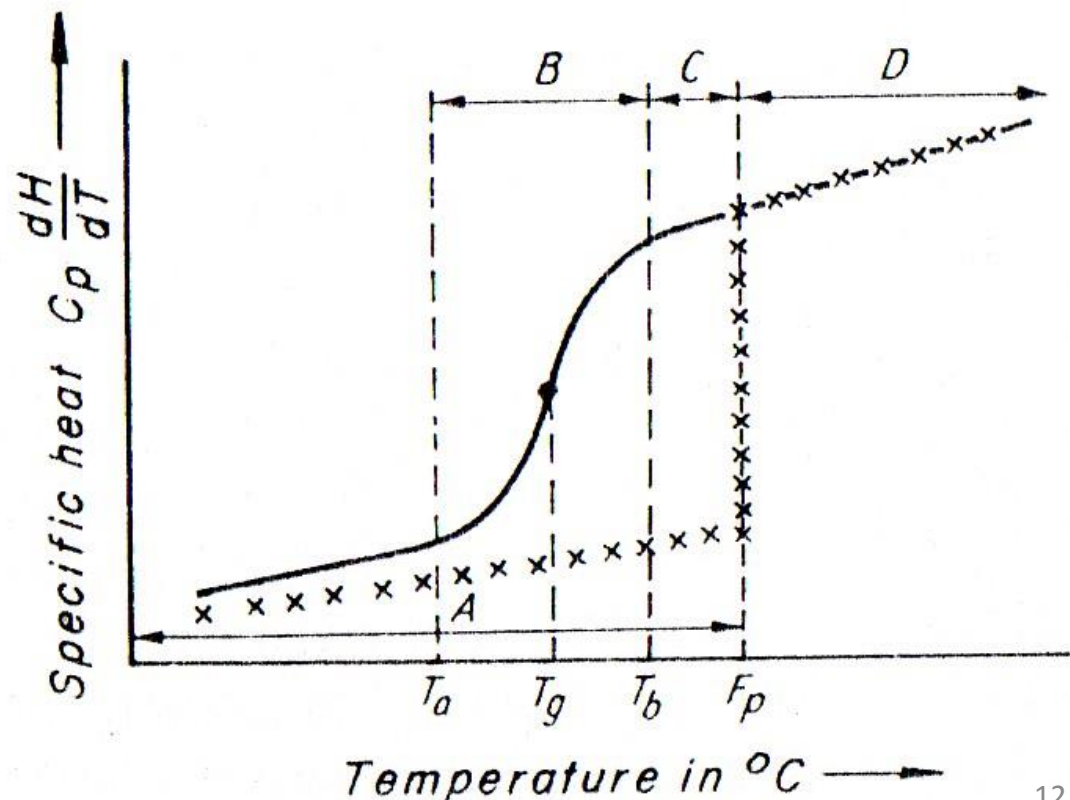
abef: Velox maggiore
abgh: Velox minore



Funzioni termodinamiche in transizioni di fase (liquido-vetro)

La transizione di fase liquido-vetro è pseudo 2° ordine perché C_p varia in un intervallo di temperatura (volume ed entropia non variano in modo discontinuo, quindi la transizione non è del primo ordine)

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \frac{C_p}{T}$$



Funzioni termodinamiche in transizioni di fase (liquido-cristallo)

Durante una transizione di fase cristallo \rightarrow liquido si ha:

- (1) $T = T_f = \text{costante}$ ($T_f = \text{temperatura di fusione}$)
- (2) $Q > 0$ (calore entra nel sistema: calore o entalpia latente di fusione)

$$\Delta S_f = S_l(T_f) - S_c(T_f) = \frac{Q}{T_f} > 0$$

Entropia di fusione

Pedice l = liquido
Pedice c = cristallo
Pedice f = fusione

$$\Delta G_f = G_l(T_f) - G_c(T_f) = 0$$

Variazione nulla di energia libera nella transizione
(le 2 fasi sono in equilibrio)

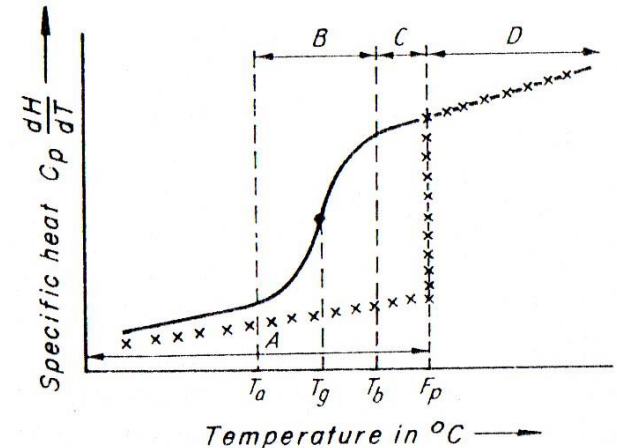
$$\Delta H_f = H_l(T_f) - H_c(T_f) = \Delta G_f + T_f \Delta S_f = Q > 0$$

Entalpia di fusione

Funzioni termodinamiche in transizioni di fase (liquido-cristallo)

$$C_p^{(c)}(T) = \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_p = A_c T + B_c \quad T < T_f$$

$$C_p^{(l)}(T) = \left(\frac{\partial H_l}{\partial T} \right)_p = A_l T + B_l \quad T > T_f$$



$$A_l > A_c > 0$$

Integrando i calori specifici da T_f a T si ottiene l'entalpia

$$H_c(T) = H_c(T_f) + \frac{A_c}{2} (T^2 - T_f^2) + B_c (T - T_f) \quad T < T_f$$

$$H_l(T) = H_l(T_f) + \frac{A_l}{2} (T^2 - T_f^2) + B_l (T - T_f) \quad T > T_f$$

Funzioni termodinamiche in transizioni di fase (liquido-cristallo)

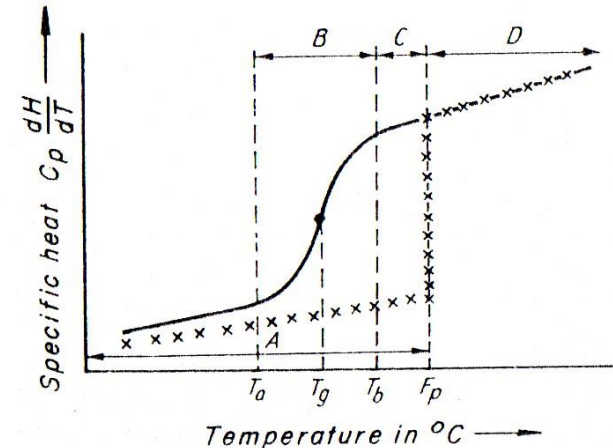
(Già dimostrata; C_p è riportato nella diapositiva precedente)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} = A + \frac{B}{T}$$

Integrando l'eq sopra nell'intervallo $[T_f, T]$, si ottiene l'**entropia**

$$S_c(T) = S_c(T_f) + A_c(T - T_f) + B_c \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \quad T < T_f$$

$$S_l(T) = S_l(T_f) + A_l(T - T_f) + B_l \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \quad T > T_f$$



L'**energia libera** segue naturalmente $G_x(T) = H_x(T) - TS_x(T)$

Funzioni termodinamiche in transizioni di fase (liquido-cristallo)

La transizione di fase liquido-cristallo è del 1° ordine

Entalpia

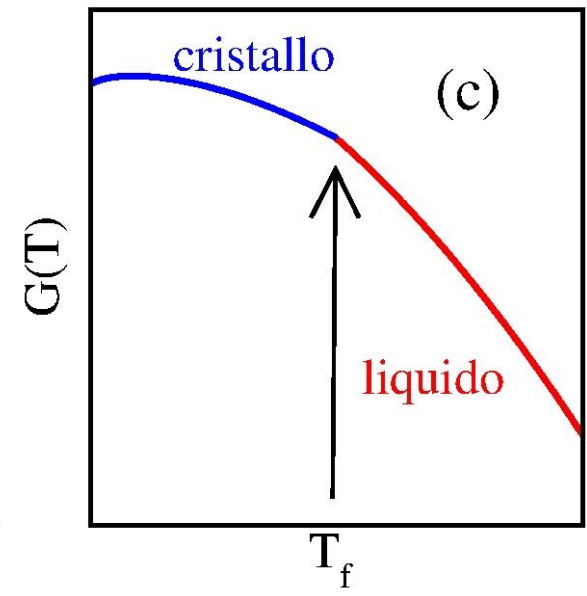
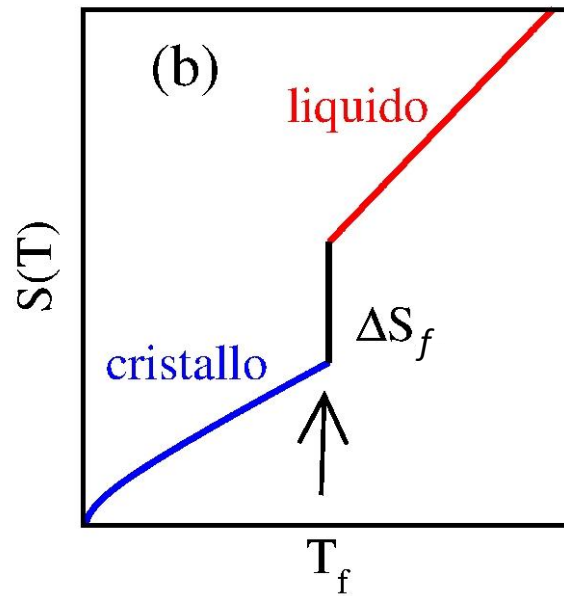
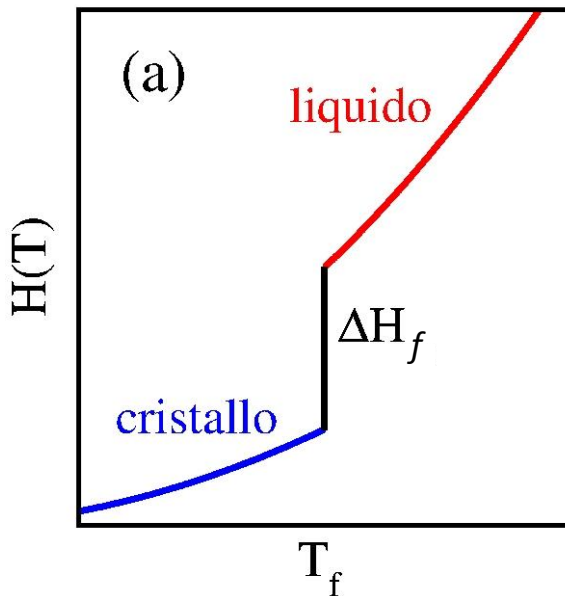
Entropia

Energia libera

Temperatura

Temperatura

Temperatura



$$\Delta H_f > 0$$

$$\Delta S_f > 0$$

$$\Delta G_f = 0$$

Funzioni termodinamiche in transizioni di fase (liquido-vetro)

La transizione di fase liquido-vetro non è 1° ordine

Entalpia

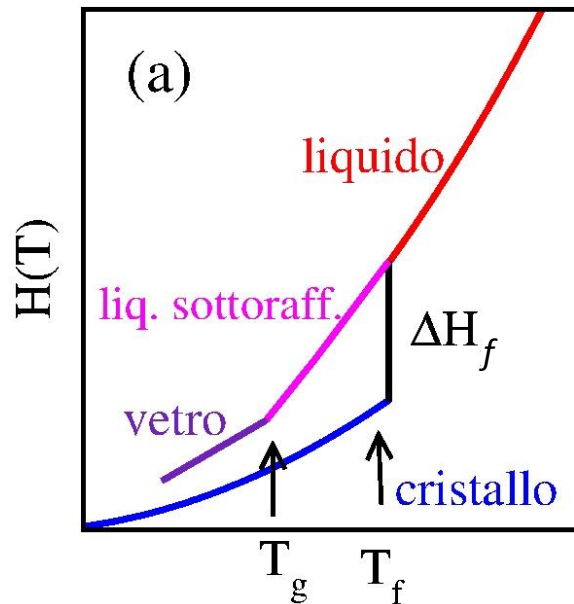
Entropia

Energia libera

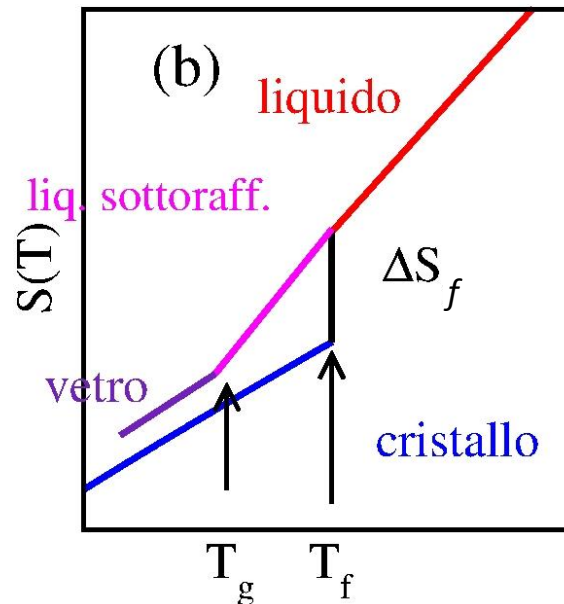
Temperatura

Temperatura

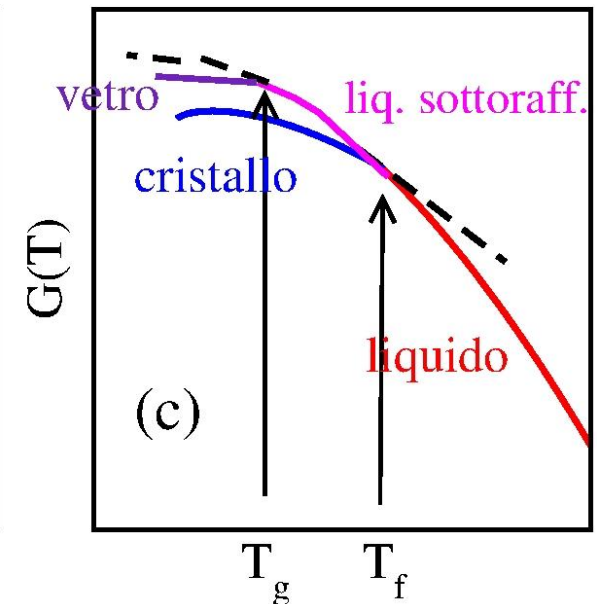
Temperatura



$$\Delta H_f = 0$$



$$\Delta S_f = 0$$



$$\Delta G_f = 0$$