
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI

Transizione di fase nei film di adsorbimento di esacloroetano

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.2, p. 161–167.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_2_161_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Transizione di fase nei film di adsorbimento di esacloroetano* (*). Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Numerose esperienze condotte su soluzioni di composti di diversa natura hanno permesso di accertare un fatto sperimentale: all'aumentare della temperatura la tensione superficiale di soluzioni di composti polimorfi decresce regolarmente, poi presenta un « anomalo » incremento per ritornare a decrescere regolarmente, dopo aver raggiunto un valore massimo; ovvero, al diminuire della temperatura, la tensione superficiale aumenta regolarmente fino ad un particolare valore della temperatura, oltre il quale decresce per poi tornare ad aumentare regolarmente (1).

Il valore massimo raggiunto nell' « anomalo » incremento della tensione superficiale all'aumentare della temperatura (ovvero il valore della tensione superficiale oltre il quale – al diminuire della temperatura – si ha un « anomalo » decremento) coincide con la temperatura di transizione del soluto polimorfo.

Un aumento di concentrazione può rendere più appariscente questo andamento ma non sposta il valore della temperatura in corrispondenza della quale la tensione superficiale all'aumentare della temperatura torna a diminuire dopo un « anomalo » incremento (ovvero, al diminuire della temperatura inizia una « anomala » diminuzione, dopo un regolare incremento).

Abbiamo ritenuto interessante focalizzare l'attenzione nel campo delle basse concentrazioni; campo fin'ora volutamente trascurato in quanto occupati ad estendere la casistica per avvalorare la generalità dei fatti descritti.

Si è prescelto come soluto polimorfo l'esacoloroetano. La numerosità degli studi condotti su questo composto permette di conoscere i valori di molte grandezze strutturali e termodinamiche connesse alla transizione ortorombica-triclinica (circa 43° C). Si è ritenuto opportuno effettuare misurazioni di tensione interfacciale (Acqua-Soluzioni tolueniche di esacloroetano) anziché – come per il passato (2) – di tensione superficiale, in quanto in questo caso si ottiene una diminuzione del gradiente termico all'interfase senza modificare sostanzialmente la struttura del film di adsorbimento, in quanto, com'è noto, l'esacoloroetano è insolubile in acqua.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Univ. di Firenze con il contributo della Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1963.

(1) « Annali di Chimica » 46, 947 (1956); 47, 833 (1957); « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 21, 96 (1956); 21, 100 (1956); 26, 231 (1959); 26, 774 (1959); 28, 371 (1960).

(2) « Annali di Chimica », 46, 950 (1956).

TABELLA I.

Tensione Interfacciale dine/cm.

Tempe- ratura °C	Concentrazione Mole/litro					
	0	$105,6 \cdot 10^{-3}$	$42,2 \cdot 10^{-3}$	$21,1 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
35,0	36,06	33,36	34,40	34,90	35,06	35,26
36,0	36,01	33,28	34,35	34,85	35,02	35,20
37,0	35,96	33,22	34,30	34,80	34,97	35,10
38,0	35,90	33,15	34,22	34,73	34,92	35,03
39,0	35,86	33,05	34,18	34,62	34,88	34,96
40,0	35,81	32,95	34,12	34,56	34,83	34,89
40,5	35,78	32,86	34,06	34,52	34,80	34,85
41,0	35,76	32,95	34,18	34,54	34,82	34,81
42,0	35,71	33,00	34,24	34,56	34,86	34,85
42,5	35,68	33,05	34,26	34,57	34,90	34,86
43,0	35,66	32,90	34,14	34,50	34,83	34,83
44,0	35,61	32,85	34,08	34,44	34,75	34,79
45,0	35,56	32,80	34,00	34,36	34,66	34,72
46,0	35,51	32,75	33,92	34,30	34,60	34,69
47,0	35,46	32,65	33,86	34,20	34,52	34,64
48,0	35,41	32,55	33,78	34,12	34,46	34,59
49,0	35,37	32,45	33,70	34,06	34,42	34,54
50,0	35,32	32,35	33,65	34,00	34,36	34,50
	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$
35,0	35,44	35,55	35,67	35,85	35,90	35,94
36,0	35,36	35,50	35,61	35,78	35,84	35,86
37,0	35,26	35,43	35,55	35,70	35,76	35,80
38,0	35,18	35,35	35,48	35,63	35,68	35,74
39,0	35,08	35,28	35,42	35,57	35,64	35,68
39,5	35,04	35,25	35,37	35,55	35,61	35,65
40,0	34,98	35,22	35,33	35,52	35,61	35,61
40,5	34,94	35,20	35,31	35,52	35,61	35,58
41,0	34,87	35,18	35,31	35,52	35,56	35,54
41,5	34,83	35,18	35,31	35,46	35,54	35,51
42,0	34,82	35,18	35,31	35,42	35,52	35,48
42,5	34,82	35,18	35,31	35,38	35,49	35,45
43,0	34,75	35,13	35,27	35,35	35,47	35,42
44,0	34,66	35,06	35,17	35,27	35,41	35,36
45,0	34,58	35,00	35,08	35,20	35,36	35,32
46,0	34,52	34,93	35,00	35,13	35,30	35,26
48,0	34,43	34,78	34,85	35,00	35,20	35,18
50,0	34,32	34,67	34,72	34,90	35,10	35,08

Sul piattello del tensiometro (metodo dell'anello) si è posta una vaschetta a doppia parete; nella intercapedine circolava l'acqua di un ultratermostato. Quest'ultimo era regolato ad una temperatura assai più alta (circa 70°C) del punto di transizione (circa 43°C) e pertanto le misurazioni sono state effettuate durante il riscaldamento. La temperatura relativa alle misurazioni di tensione interfacciale era letta su un termometro il cui bulbo attraversava l'interfaccia. Non si è usufruito, come nelle ricerche precedenti di un fornello riscaldante avente un incremento di temperatura programmato ad un gradiente termico definito (1°C al minuto primo), in quanto nella misurazione della tensione interfacciale è opportuno controllare visualmente la posizione

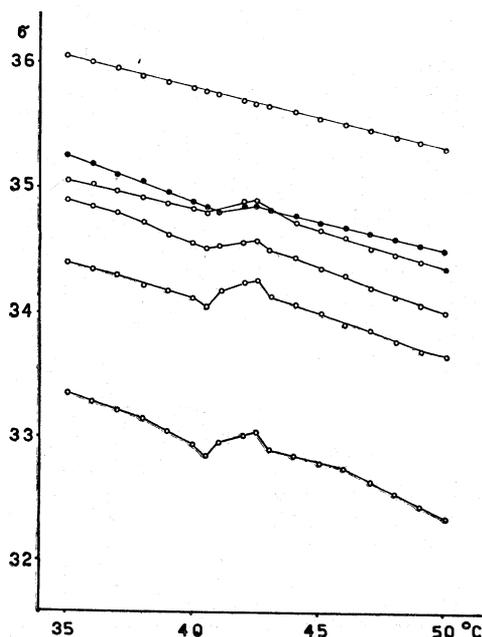


Grafico n. 1. - Tensione interfacciale in funzione della temperatura di soluzioni di esacloroetano in toluolo, rispetto all'acqua, per concentrazioni superiori a $4 \cdot 10^{-3}$ M (come in Tabella I).

dell'anello del tensiometro all'interfaccia, avendo cura di cogliere il limite dello sforzo di tensione facendo sì che l'anello rimanga sempre bagnato da una sola fase.

Nella Tabella I si riportano i valori della tensione interfacciale in funzione della temperatura al variare della concentrazione delle soluzioni di esacloroetano in toluolo. I valori riportati sono approssimati a $\pm 0,02$ dine/cm.

Nel grafico n. 1 sono diagrammati i valori della tensione interfacciale in funzione della temperatura per concentrazioni superiori a circa $4 \cdot 10^{-3}$ M; nel grafico n. 2 sono invece diagrammati i valori relativi alle soluzioni di concentrazione inferiore a circa $4 \cdot 10^{-3}$ M. Tale distinzione non è solo suggerita dalla opportunità di un mutamento dell'ampiezza delle ordinate per visualizzare i diagrammi, quanto per evidenziare l'esistenza di due andamenti

distinti che sembrano separati appunto da una concentrazione definita: circa $4 \cdot 10^{-3} M$. Più precisamente, al di sopra di detta concentrazione (grafico n. 1) si ritrova quanto accertato e descritto fin'ora per la tensione superficiale: la tensione interfacciale diminuisce all'aumentare della temperatura finché, nell'intorno della temperatura di transizione del soluto, aumenta per tornare a diminuire regolarmente una volta raggiunto un valore massimo (ovvero, al diminuire della temperatura, la tensione interfacciale aumenta fino ad un definito valore della temperatura da cui inizia un « anomalo » decremento, superato il quale riprende ad aumentare regolarmente). Nel campo delle concentrazioni superiori a circa $4 \cdot 10^{-3} M$, la temperatura corri-

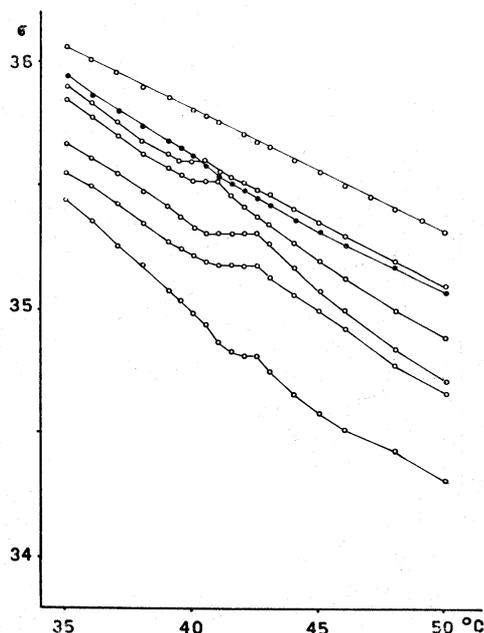


Grafico n. 2. - Tensione interfacciale in funzione della temperatura di soluzioni di esacloroetano in toluolo, rispetto all'acqua, per concentrazioni inferiori a $4 \cdot 10^{-3} M$ (come in Tabella I).

spondente al massimo nella curva della tensione interfacciale risulta invariante con la concentrazione.

Al di sotto di detta concentrazione, l'andamento tensione interfacciale-temperatura è notevolmente diverso, sempre s'intende nell'intorno del punto di transizione in quanto al di fuori di questo intervallo, la tensione interfacciale decresce regolarmente all'aumentare della temperatura. Anziché un « anomalo » incremento (o decremento) della tensione interfacciale all'aumentare (o al diminuire) della temperatura si osserva invece un « gradino » il cui estremo (cioè la temperatura corrispondente alla fine del « gradino ») coincide per concentrazioni moderatamente alte, con la temperatura di transizione dell'esacloroetano. È significativo sottolineare che la temperatura

corrispondente all'inizio del gradino si sposta verso valori inferiori al diminuire della concentrazione.

Per concentrazioni inferiori a $2 \cdot 10^{-3}$ M l'andamento non rivela – nell'ambito degli errori sperimentali – variazioni di pendenza significative.

I valori delle tensioni interfaciali acqua–soluzioni tolueniche di esacloretano, in tutti i casi, sono inferiori ai valori delle tensioni interfaciali acqua–toluolo puro. Ciò dimostra l'esistenza di un adsorbimento positivo. La fenomenologia descritta deve pertanto – come da tempo sottolineato – essere inquadrata nelle variazioni energetiche dei film di adsorbimento.

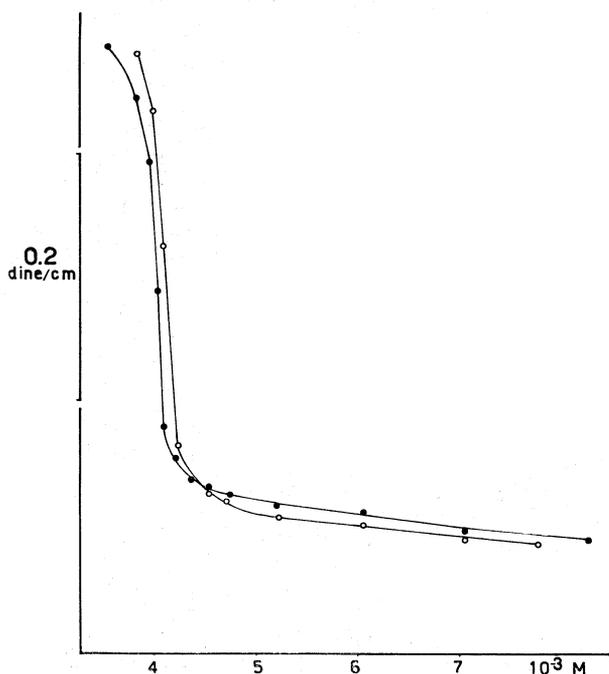


Grafico n. 3. – Isoterme di adsorbimento del C_2Cl_6 all'interfaccia soluzioni tolueniche-acqua, a $36^\circ C$ (○) e a $50^\circ C$ (●). (Per comodità di rappresentazione, le due curve sono reciprocamente traslate, per cui – in ordinata – anziché i valori assoluti della tensione superficiale è riportato un segmento equivalente ad $1/5$ di dine/cm).

Era evidente l'opportunità di acquisire – con opportune esperienze – il significato da attribuire alla concentrazione (circa $4 \cdot 10^{-3}$ M) che distingue nettamente le caratteristiche degli andamenti. Per questo si sono effettuate misurazioni di tensione interfaciale in funzione della concentrazione a temperatura costante, ovvero si sono studiate le isoterme di adsorbimento: una a $36^\circ C$ e una a $50^\circ C$; una al di sotto e l'altra al di sopra del punto di transizione del C_2Cl_6 . Nel grafico n. 3 si riportano gli andamenti delle due isoterme che – per comodità di rappresentazione – sono stati reciprocamente traslati per cui in ordinata, anziché i valori assoluti della tensione superficiale, è riportato un segmento che rappresenta $1/5$ di dine/cm. I due andamenti

sono simili: per lo stesso intervallo di concentrazione ΔC ($4,14 \cdot 10^{-3}$ - $4,06 \cdot 10^{-3}$ M), la derivata seconda acquista un valore massimo. La variazione della tensione superficiale corrispondente a ΔC è: per l'isoterma a 36°C $0,16$ dine/cm, per l'isoterma a 50°C $0,10$ dine/cm.

Com'è noto, l'intervallo di concentrazione suddetto delimita uno stato particolare del film d'adsorbimento e più precisamente quello di un film monomolecolare. Si possono trarre pertanto le seguenti conclusioni: al di sotto di $4 \cdot 10^{-3}$ M il film è monomolecolare, mentre al di sopra di detta concentrazione è plurimolecolare. Ne consegue che il campo di concentrazioni superiori, pur ben individuando la temperatura di transizione, non si presta per trarre ulteriori informazioni sulle modificazioni strutturali del film.

Al di sotto di $2 \cdot 10^{-3}$ M non si osserva alcun punto singolare nell'andamento tensione interfacciale-temperatura. Ciò verosimilmente è dovuto al fatto che il film monomolecolare esiste (come dimostrato dai più bassi valori della tensione interfacciale rispetto a quelli relativi all'interfaccia fra i liquidi puri) però, essendo espanso, non risente delle modificazioni strutturali relative alla transizione di fase.

TABELLA II.

c	T_e	π_c
$4,22 \cdot 10^{-3}$ M . . .	42,25	0,87
$3,80 \cdot 10^{-3}$ M . . .	41,75	0,55
$3,38 \cdot 10^{-3}$ M . . .	41,50	0,43
$2,95 \cdot 10^{-3}$ M . . .	41,25	0,23
$2,53 \cdot 10^{-3}$ M . . .	41,00	0,15

A nostro avviso l'esistenza del « gradino » sta a significare la coesistenza fra le 2 fasi polimorfe in equilibrio. Lo spostamento dell'estremo del gradino verso temperature inferiori - che si verifica al diminuire della concentrazione - è correlabile con la variazione delle temperature di transizione per effetto della pressione.

Si è valutata la temperatura di equilibrio T_e facendo la media aritmetica fra la temperatura relativa all'inizio del « gradino » e la temperatura di transizione ($42,5^\circ\text{C}$); procedimento già usato da J. Glazer ⁽³⁾ in caso analogo. D'altra parte, com'è noto, la differenza fra la tensione interfacciale acqua-toluolo puro ed acqua-soluzioni tolueniche (ovvero la pressione superficiale) relativa ai vari « gradini » per la temperatura di equilibrio ci fornisce i valori della pressione superficiale di equilibrio al variare della concentrazione: π_c . Nella Tabella II si riportano: le concentrazioni c per le quali le soluzioni di

(3) *Changement de Phases*, Presses Universitaires, Paris (1952), 468.

C_2Cl_6 presentano nell'andamento tensione interfacciale-temperatura il « gradino », le temperature di equilibrio T_e e le pressioni superficiali di equilibrio π_e .

Il soddisfacente allineamento dei valori ci permette di ritenere esteso a tutto l'intervallo studiato il valore della pendenza che assume il significato di $d\pi_e/dT_e$. Tale valore risulta, con soddisfacente approssimazione $0,58 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ grado}^{-1}$. È possibile stendere a questo equilibrio l'equazione di Clapeyron valevole per le transizioni in stato bidimensionale:

$$(1) \quad \frac{d\pi_e}{dT_e} = \frac{\lambda}{T(\Delta A)}$$

essendo λ la variazione di energia e ΔA la variazione di area molare connesse alla transizione.

Il valore di ΔA può essere valutato dall'isoterme di adsorbimento (eseguite appunto una a temperatura inferiore e l'altra superiore al punto di transizione) usufruendo della nota espressione di Gibbs:

$$(2) \quad a = \frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta \ln C} \right)$$

$\Delta \ln C$, per quanto si è detto, è identico per le 2 isoterme ed è uguale a $0,00837$.

Per la isoterma a 36°C ($\Delta\sigma = 0,16$) risulta $a = 19,6 \cdot 10^{-3} \text{ mole}/\text{\AA}^2$, da cui $A_{36^\circ} = 1/a = 51 \text{\AA}^2$; per la isoterma a 50°C ($\Delta\sigma = 0,10$) risulta $a = 11,73 \cdot 10^{-3} \text{ mole}/\text{\AA}^2$, da cui $A_{50^\circ} = 1/a = 85,5 \text{\AA}^2$. Dalla struttura della fase ortorombica ⁽⁴⁾ è facile constatare che la proiezione dell'ingombro massimo della molecola C_2Cl_6 è inscrivibile in un cerchio avente un'area di $51,7 \text{\AA}^2$. La differenza $\Delta A = A_{50^\circ} - A_{36^\circ} = 34,5 \text{\AA}^2$. Sostituendo nella (1) si ricava $\lambda = 38,259 \cdot 10^7 \text{ erg/mole} = \text{circa } 9100 \text{ cal/mole}$.

Secondo D. H. Swinck, J. L. Karle e J. Karle ⁽⁵⁾ all'energia relativa alla barriera rotazionale del C_2Cl_6 deve essere attribuito il valore minimo di $7 \pm 1 \text{ Kcal/mole}$; secondo N. W. Luft ⁽⁶⁾ $12 \pm 2 \text{ Kcal/mole}$; secondo E. A. Mason e M. M. Kreevoy ⁽⁷⁾ $9,19 \text{ Kcal/mole}$ (valore calcolato), 7 ± 1 (valore sperimentale) ed infine secondo Y. Morino e E. Hirota ⁽⁸⁾ $10,8 \text{ Kcal/mole}$. Il valore ricavato per λ (circa 9 Kcal/mole) si accorda soddisfacentemente con il valore attribuito all'energia rotazionale del C_2Cl_6 .

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo sig. prof. G. Natta per l'incoraggiamento ed i preziosi consigli.

(4) J. SASADA e M. ATOJI, « J. Chem. phys. », 21, 145 (1953).

(5) « J. Chem. phys. », 22, 1242 (1954).

(6) « J. Phys. Chem. », 59, 92 (1955).

(7) « J. Am. Chem. Soc. », 77, 5808 (1955).

(8) « J. Chem. phys. », 28, 185 (1958).