

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI

## Transizione di fase nei film di adsorbimento di paraffina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.3, p. 374–380.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_3\\_374\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_3_374_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 paraffina* (\*). Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

Allo scopo di convalidare sperimentalmente la possibilità di valutare la tonalità termica che accompagna una transizione di fase in film di adsorbimento, si è condotto uno studio su soluzioni di una paraffina commerciale (Riedel de Haën, p. f. 62°C) in olio di vaselina, cioè su soluzioni di un composto apolare di basso P.M. in solvente pure apolare.

La misura della tensione superficiale è stata effettuata con il metodo dell'anello in quanto questo metodo ci permette di misurare, con soddisfacente riproducibilità, la tensione superficiale statica. Come vedremo, le tensioni superficiali delle soluzioni hanno valori più bassi della tensione superficiale del solvente puro; il che significa che all'interfase si ha la formazione di un film di adsorbimento.

#### TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPO.

L'alta viscosità delle soluzioni e l'ingombro relativamente alto delle molecole solute giustificano la cinetica di adsorbimento e quindi il tempo necessario al raggiungimento della tensione superficiale statica. Riportiamo, a titolo di esempio, la variazione della tensione superficiale nel tempo di una soluzione (0,1 gr %) della paraffina in olio di vaselina a 124°C. Nonostante la relativamente alta temperatura, l'equilibrio superficiale è raggiunto praticamente dopo circa 6 minuti primi. Il lento raggiungimento dell'equilibrio superficiale giustifica, fra l'altro, la inidoneità dei metodi dinamici di misura quale ad esempio il metodo della goccia pendente (1) e l'opportunità di non « strappare » con l'anello il menisco per non alterare l'equilibrio superficiale lentamente raggiunto (2).

#### TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPERATURA.

Le soluzioni sono poste in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine circola il liquido di un ultratermostato. Si è scelto come liquido termostattizzante lo stesso olio di vaselina usato per le soluzioni in modo

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

(\*\*) Nella seduta del 14 marzo 1964.

(1) R. G. MEISENHEIMER e T. F. SCHATZKI, « J. Polymer Sci. », 52, 113 (1962).

(2) « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 26, 774 (1959); 28, 371 (1960); « J. Polymer Sci. » (in corso di stampa).

da evitare nell'ambiente vapori di altre sostanze che potrebbero inquinare, per adsorbimento, l'interfase soluzione-aria. Una volta raggiunta la temperatura del termostato, si è atteso un tempo (circa 10 minuti primi) superiore a quello necessario per il raggiungimento dell'equilibrio superficiale, prima di iniziare le misure.

Nel grafico n. 2 si riportano gli andamenti tensione superficiale - temperatura per le seguenti soluzioni della paraffina in olio: 0,2 - 0,1 - 0,082 - 0,075 - 0,071 - 0,067 - 0,066 gr %. Ogni valore diagrammato risulta dalla

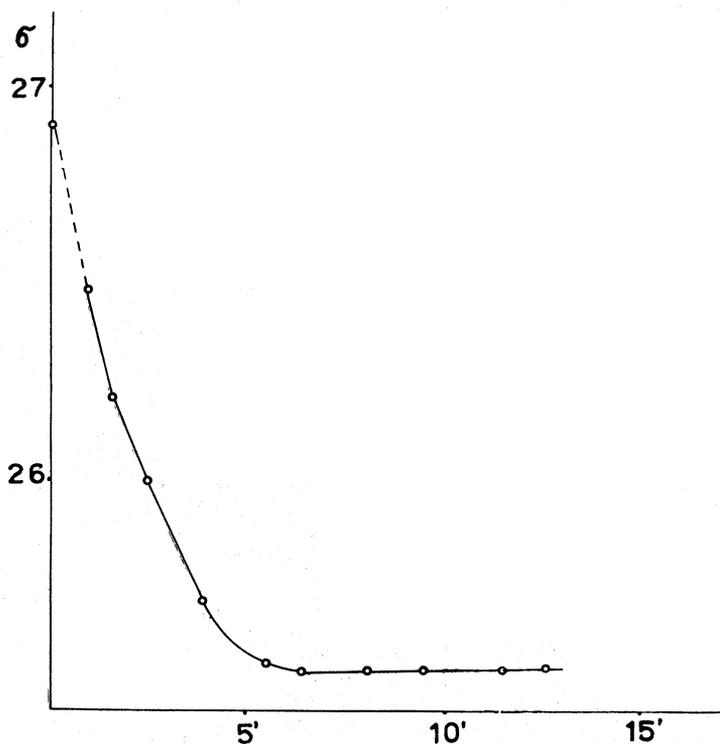


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale (dine/cm) in funzione del tempo (minuti primi) di una soluzione (0,1 gr %) di una paraffina commerciale (P.F. 62°C) in olio di vaselina, a 124°C.

media di una serie di misure di tensione superficiale effettuate a temperatura costante e con quegli accorgimenti necessari per non alterare, con la misurazione, l'equilibrio superficiale. Come si può constatare dalla figura mentre per le soluzioni più concentrate (0,2 - 0,082 gr %) la curva mostra un massimo relativo in corrispondenza di 61,8°C (temperatura di fusione della paraffina 62°C), la curva - per le soluzioni più diluite - presenta invece un gradino, il cui estremo inferiore si sposta verso temperature più basse, al diminuire della concentrazione. Più precisamente, le temperature relative agli inizi dei gradini variano al variare della concentrazione, come mostrato nella Tabella I.

Lo spostamento dell'inizio del gradino verso temperature più basse al diminuire della concentrazione ovvero al diminuire della pressione superficiale  $\pi$  ( $\pi = \sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{soluzione}}$ ) è perfettamente giustificabile - in analogia a quanto avviene nello stato massivo sulla temperatura di equilibrio per effetto della pressione quando la fusione è accompagnata (come in questo caso) da un incremento di volume - in quanto, verosimilmente, nello strato di adsorbimento la transizione di fase avviene con incremento di area e pertanto una

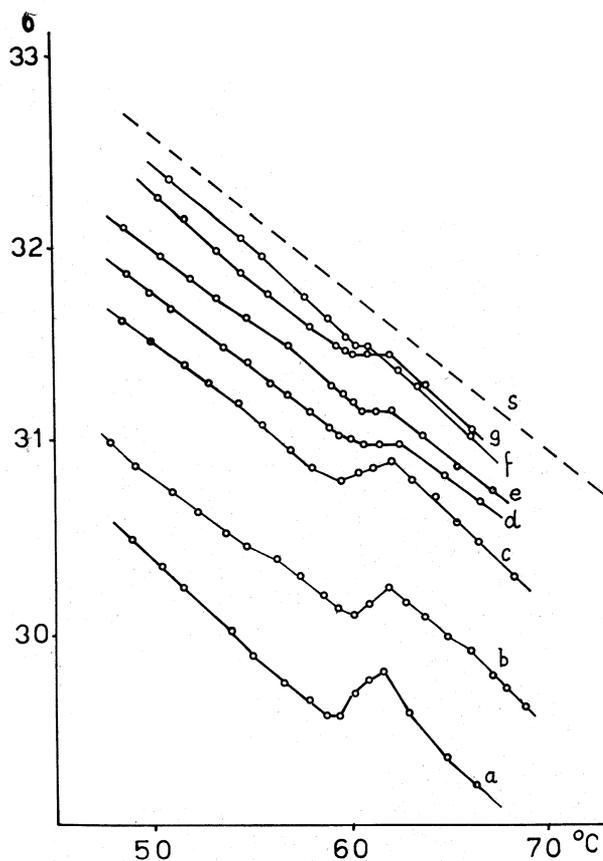


Fig. 2. - Variazione della tensione superficiale (dine/cm) con la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) di soluzioni di paraffina in olio di vaselina: *a* 0,2; *b* 0,1; *c* 0,082; *d* 0,075; *e* 0,071; *f* 0,067; *g* 0,066 gr/o. La linea *s* tratteggiata dà l'andamento del solvente puro.

diminuizione della pressione superficiale favorisce lo spostamento dell'equilibrio verso temperature più basse.

In corrispondenza delle temperature relative agli inizi dei gradini, assunte come temperature di equilibrio ( $T_e$ ), si valuta la pressione superficiale di equilibrio ( $\pi_e$ ) dalla differenza:  $\sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{soluzione}}$ . La curva di  $\pi_e$  in funzione di  $T_e$  è riportata nel grafico n. 3. L'allineamento dei valori permette di valutare la pendenza ossia il valore di  $d\pi_e/dT_e$  che risulta uguale a  $0,936 \text{ dine} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ .

TABELLA I.

Concentrazione (gr ‰)	Temp. (°C) inizio del gradino
0,075	60,8
0,071	60,6
0,067	60,3
0,066	60,2

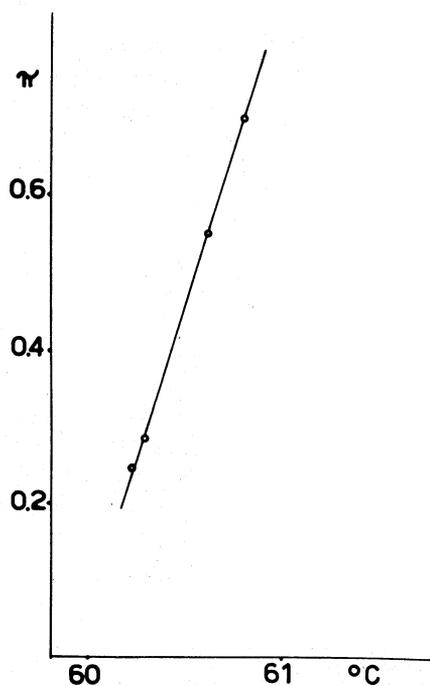


Fig. 3. - Dipendenza della pressione superficiale (dine/cm) di equilibrio dalla temperatura (°C).

## TENSIONE SUPERFICIALE - CONCENTRAZIONE.

La variazione della tensione superficiale delle soluzioni esaminate in funzione della temperatura mostra un fatto sperimentale degno di nota, più volte constatato in altre esperienze simili: per soluzioni di concentrazione superiore a 0,082 gr ‰, la curva presenta un massimo relativo; invece,

per soluzioni di concentrazione inferiore, la curva presenta un gradino. La giustificazione di questo diverso comportamento ci è fornita dai risultati delle esperienze condotte sulla dipendenza tensione superficiale-concentrazione a temperatura costante ovvero dalle isoterme di adsorbimento.

Più precisamente, la variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione è stata studiata a due temperature distinte: a temperatura inferiore ( $51^{\circ}\text{C}$ ) e a temperatura superiore ( $66^{\circ}\text{C}$ ) al punto di transizione del soluto ( $62^{\circ}\text{C}$ ).

Nella Tabella II si riportano, per le diverse concentrazioni, i valori della tensione superficiale misurati rispettivamente a  $51^{\circ}\text{C}$  e a  $66^{\circ}\text{C}$ .

TABELLA II.

Concentrazione (gr %)	Tensione superficiale (dine/cm)	
	$51^{\circ}\text{C}$	$66^{\circ}\text{C}$
0,0884	31,36	30,36
0,0841	31,36	30,36
0,0825	31,36	30,36
0,0810	31,37	30,365
0,0795	31,43	30,40
0,0780	31,61	30,52
0,0753	31,67	30,60
0,0728	31,79	30,67
0,0709	31,89	30,72

I valori della Tabella II sono diagrammati nella Figura n. 4.

Come si può constatare dalla figura, la tensione superficiale decresce all'aumentare della concentrazione (adsorbimento positivo) per rimanere poi costante (nell'intervallo considerato) una volta superata la concentrazione di circa 0,08 gr %. Questo comportamento, com'è noto, suggerisce che al di sopra di detta concentrazione il film di adsorbimento è plurimolecolare. Ne consegue che il campo delle più basse concentrazioni (andamento a gradino) è quello che rispecchia la fenomenologia delle transizioni di fase e quindi l'effetto della pressione superficiale sulla temperatura di equilibrio.

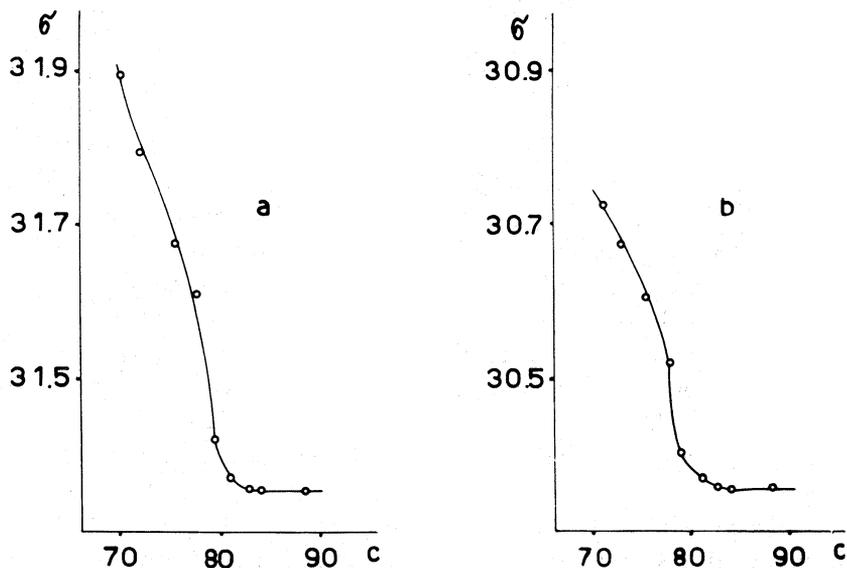


Fig. 4. - Variazione della tensione superficiale (dine/cm) in funzione della concentrazione  $c$  (mgr %) di soluzioni di paraffina in Olio di vaselina:  $a$  a  $51^{\circ}\text{C}$ ;  $b$  a  $66^{\circ}\text{C}$ .

#### VALUTAZIONE DELL'ENTALPIA DI TRANSIZIONE.

Per la valutazione dell'entalpia connessa alle transizioni del 1° ordine nei monostrati, si può usufruire della nota equazione di Clausius-Clapeyron valida per gli strati bidimensionali:

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

Il valore di  $d\pi_e/dT_e$  si è già ricavato in base ai valori sperimentali della tensione superficiale in funzione della temperatura. Si può esplicitare il valore di  $\Delta H$  una volta noto il valore  $\Delta A$  cioè della variazione di area molecolare che accompagna la transizione. Il valore di  $\Delta A$  può essere desunto dalle isoterme di adsorbimento. Esperienze condotte da Autori diversi<sup>(3)</sup> hanno dimostrato la validità della legge di Gibbs anche per l'adsorbimento di sostanze di alto peso molecolare e perfino di macromolecole. Pertanto, anche per le soluzioni della paraffina considerata, si può ricavare l'adsorbimento specifico (numero di moli per unità di area)  $a$ , in base alla nota espressione:

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

(3) I. R. MILLER, « J. Phys. Chem. », 64, 1790 (1960); « Trans. Faraday Soc. », 57, 301 (1961); A. SILBERBERG, « J. Phys. Chem. », 66, 1884 (1962); L. TERMINASSIAN-SARAGA, « J. Chim. Phys. », 52, 99 (1955).

In particolare interessa ricavare  $a$  in corrispondenza della formazione dello strato di adsorbimento monomolecolare compatto.

Dai valori della Tabella II, si può constatare che per lo stesso intervallo di concentrazione  $\Delta C$  (0,0795-0,0780 gr %) la derivata seconda acquista un valore massimo. Più precisamente, la variazione di tensione superficiale ( $\Delta\sigma$ ) corrispondente a  $\Delta C$ , risulta 0,18 dine/cm per l'isoterma a 51°C ed 0,12 dine/cm per l'isoterma a 66°C. Il Peso Molecolare medio della paraffina, determinato per via crioscopica in benzene, risulta 334.

Questi dati sono sufficienti per ricavare l'adsorbimento  $a$  e ciò che più interessa il suo reciproco  $1/a = A$  cioè l'area molecolare.

Dal calcolo si hanno i seguenti risultati:

a 51°C, cioè prima della transizione, l'area competente ad ogni singola molecola nel film monomolecolare compatto risulta 47 A<sup>2</sup>;

a 66°C, cioè dopo la transizione, l'area molecolare risulta invece 73,7 A<sup>2</sup>.

Ne consegue che  $\Delta A$  risulta 26,7 A<sup>2</sup>. Applicando l'equazione (1) si ricava per l'entalpia di fusione il valore di circa 12100 calorie/mol.

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo sig. prof. G. Natta ed i Suoi Collaboratori per la preziosa guida offertaci nello svolgimento del presente lavoro.