

Sulla variazione del punto di fusione con la pressione

P. E. VALLE

INTRODUZIONE.

Il processo della fusione è un cambiamento di stato, regolato dall'equazione termodinamica di Clapeyron

$$\frac{dT_s}{dp_s} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad [1]$$

Una semplice interpretazione cinetica del processo della fusione è stata data, parecchio tempo fa, da F. A. Lindmann (1).

Secondo Lindmann la fusione di un cristallo avviene quando l'ampiezza delle oscillazioni termiche degli atomi diventa abbastanza grande da far entrare in collisione le « sfere d'azione » degli atomi stessi.

In una precedente nota (2) è stato osservato che tali collisioni si devono riferire alle oscillazioni termiche trasversali, poiché, nel passaggio dalla fase solida alla fase liquida, si verifica una brusca diminuzione della rigidità del cristallo.

Tenuto conto di queste osservazioni e dell'espressione della frequenza massima delle oscillazioni termiche trasversali (2), la relazione di Lindmann può essere scritta nella forma

$$\frac{T_s}{T_{os}} = \left(\frac{\rho_{os}}{\rho_s}\right)^{2/3} e^{2\gamma_{ots}} \left(1 - \frac{\rho_{os}}{\rho_s}\right) \quad [2]$$

in cui γ_{ots} è il parametro relativo alle predette oscillazioni, valutato alla densità ρ_{os} .

La [2] lega la temperatura di fusione T_s , alla densità della fase solida ρ_s al punto di fusione.

Come è stato già posto in evidenza (3), la temperatura di fusione presenta un massimo per $\rho_s = 3\gamma_{ots}\rho_{os}$. Quindi la fusione può avvenire a qualsiasi temperatura,

purchè la pressione sia tale da rendere sufficientemente piccola la distanza media tra gli atomi.

Il calcolo della temperatura di fusione T_s , in funzione della pressione p_s , richiede peraltro la conoscenza dell'equazione di stato. Nella nota sopracitata (3), mediante la formula di Lindmann nella forma [2] e un'equazione di stato per i solidi precedentemente stabilita (2), l'Autore ha ottenuto, tra l'altro, la relazione

$$\frac{dT_s}{dp_s} = \frac{2 \frac{T_s}{K_T} \left(\gamma_{ots} \frac{\rho_{os}}{\rho_s} - 1/3\right)}{1 + 2\alpha_o K_{oT} \frac{T_s}{K_T} \left(\gamma_{ots} \frac{\rho_{os}}{\rho_s} - 1/3\right)} \quad [3]$$

nella quale K_T è l'incompressibilità isoterma al punto di fusione, ed α_o la dilatazione termica in condizioni ordinarie.

Il confronto della [3] con i risultati sperimentali, a pressione normale, è stato eseguito soltanto per il ferro (3). In questa nota il confronto viene esteso al litio, sodio e potassio.

RICHIAMI AD ALCUNE RELAZIONI DELLA TEORIA DEI SOLIDI.

È opportuno ricordare alcune relazioni contenute nelle note già citate (2), (3).

Se si indicano con V_{ol} e V_{ot} , le velocità delle onde longitudinali e trasversali alla densità ρ_o , con γ_{ol} e γ_{ot} , i relativi parametri alla stessa densità, l'incompressibilità isoterma K_T , per temperature superiori alle temperature caratteristiche, è data da

$$K_T = K_{oT} \left(\frac{\rho}{\rho_o}\right)^{1/3} e^{2\Gamma} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) \quad [4]$$

nella quale

$$\Gamma = \gamma_{oi} + \frac{a^2}{1 - a^2} (\gamma_{oi} - \gamma_{ot}) \quad [5]$$

con

$$a^2 = \frac{4}{3} \frac{V_{oi}^2}{V_{ot}^2} \simeq \frac{4}{9}$$

Detto inoltre C_v il calore specifico a volume costante e α la dilatazione termica si ha

$$\alpha K_T = \gamma \varrho C_v \quad [6]$$

nella quale

$$\gamma = \frac{\gamma_t + 2 \gamma_l}{3} \quad [7]$$

e risulta

$$\begin{aligned} \gamma_l \varrho &= \text{cost.} \\ \gamma_t \varrho &= \text{cost.} \end{aligned} \quad [8]$$

In condizioni ordinarie, purchè la temperatura non sia inferiore alle temperature caratteristiche, la [6] fornisce

$$\gamma_o = \frac{c_v K_{oT} A}{3 R \varrho_o} \quad [9]$$

dove A è il peso atomico.

Combinando poi la [5] e la [7] si ottiene

$$\begin{aligned} \gamma_{oi} &= \frac{3 \gamma_o b + 2 \Gamma}{2 + 3 b} \\ \gamma_{ot} &= \frac{3 \gamma_o (1 + b) - \Gamma}{2 + 3 b} \end{aligned} \quad [10]$$

in cui

$$b = \frac{a^2}{1 + a^2} \simeq \frac{4}{5}$$

Dalla seconda delle [8] si ricava infine

$$\gamma_{ots} = \frac{\varrho_o}{\varrho_{os}} \gamma_{ot} \quad [11]$$

ESPRESSIONE APPROSSIMATA DI dT_s/dp_s A PRESSIONE ORDINARIA.

Il confronto della [3] con i risultati sperimentali viene effettuato a pressione ordinaria.

D'ora in avanti verrà pertanto indicata con ϱ_o la densità della fase solida a temperatura T_o e a pressione ordinaria, con ϱ_{os}

la densità della fase solida alla temperatura di fusione T_{os} a pressione ordinaria, con K_{oT} l'incompressibilità isoterma alla densità ϱ_o , con K_T l'incompressibilità isoterma alla densità ϱ_{os} , con α_o la dilatazione termica alla densità ϱ_o , e con γ_{ots} il parametro delle onde trasversali alla densità ϱ_{os} .

La temperatura T_o è l'ordinaria temperatura di laboratorio.

Posto nella [3] $\varrho_s = \varrho_{os}$, si ha

$$\left(\frac{dT_s}{dp_s} \right)_o = \frac{2 \frac{T_{os}}{K_T} (\gamma_{ots} - 1/3)}{1 + 2 \alpha_o K_{oT} \frac{T_{os}}{K_T} (\gamma_{ots} - 1/3)} \quad [3']$$

Invece di calcolare ϱ_{os} mediante l'equazione di stato, come è stato fatto per il ferro nella nota precedente⁽³⁾, si può scrivere, con sufficiente approssimazione,

$$\varrho_{os} \simeq \frac{\varrho_o}{1 + \alpha_o (T_{os} - T_o)} \quad [12]$$

Convien inoltre sviluppare K_T . Dalla [4] si ottiene

$$K_T = K_{oT} + \frac{K_{oT}}{\varrho_o} (1/3 + 2\Gamma) (\varrho_{os} - \varrho_o) + \dots \quad [13]$$

Introducendo la [12] e la [13] nella [3'], con qualche passaggio si ha

$$\left(\frac{dT_s}{dp_s} \right)_o = 2 (\gamma_{ots} - 1/3) \frac{T_{os}}{K_{oT}} \frac{1}{1 + e - d} \quad [3'']$$

in cui

$$\begin{aligned} d &= \frac{\alpha_o (2\Gamma + 1/3) (T_{os} - T_o)}{1 + \alpha_o (T_{os} - T_o)} \\ e &= 2 \alpha_o T_{os} (\gamma_{ots} - 1/3) \end{aligned}$$

È questa una relazione approssimata che consente di calcolare facilmente $(dT_s/dp_s)_o$.

CONFRONTO CON I RISULTATI SPERIMENTALI

Nella tabella I sono contenuti i dati sperimentali relativi agli elementi litio, sodio e potassio.

Le temperature di fusione, in funzione

della pressione, e le relative variazioni di volume tra la fase liquida e la fase solida, costituiscono i risultati delle misure eseguite da P. W. Bridgman⁽¹⁾, mentre le entropie di fusione sono state dedotte dai calori latenti di fusione contenuti nell'Handbook of Chemistry and Physics⁽⁵⁾.

La tabella II contiene i valori delle grandezze che intervengono nella [3'']. Le grandezze 2Γ e K_{oT} sono state precedentemente valutate dallo scrivente⁽²⁾,⁽³⁾. Il calcolo dei valori di γ_{ots} è stato invece effettuato mediante le relazioni [9], [10], [11] e [12].

Tabella I

Elemento	Pressione			
	1	4000	8000	12.000
<i>Li</i>				
t_{os}	178°,4	191°,8	201°,6	—
<i>Na</i>				
t_{os}	97°,62	128°,8	155°,1	177°,5
ΔV	0,02787	0,02072	0,01711	0,01398
ΔS	0,358	—	—	—
<i>K</i>				
t_{os}	62°,5	115°,8	152°,5	179°,6
ΔV	0,02680	0,01676	0,01073	0,00642
ΔS	0,196	—	—	—

Le pressioni sono in Kg cm⁻², le temperature di fusione t_{os} in °C, le variazioni di volume ΔV in cm³g⁻², le entropie di fusione ΔS in joule gradi⁻¹g⁻¹.

Tabella II

Elemento	Λ	q_o	α_o	K_{oT}	2Γ	γ_{ots}
<i>Li</i>	6,940	0,534	1,810 ⁻¹	11,6710 ¹	3,645	0,931
<i>Na</i>	22,997	0,971	2,1610 ⁻¹	6,2610 ¹	4,345	1,072
<i>K</i>	39,096	0,87	2,510 ⁻¹	2,9110 ¹	4,526	1,075
<i>Fe</i>	55,85	7,87	3,3610 ⁻⁵	1,71410 ⁶	3,784	1,625

Le densità q_o sono in g cm⁻³, le dilatazioni termiche α_o in gradi⁻¹, le incompressibilità isoterme K_{oT} in Kg cm⁻².

Per il ferro si è posto $T_{os} = 1808^\circ K$ e si è assunto $T_o = 293^\circ K$.

I dati contenuti nelle tabelle I e II consentono di eseguire un confronto fra i dati sperimentali e la teoria.

I valori teorici ottenuti per il litio, sodio, potassio e ferro, vengono confrontati con i dati sperimentali.

L'accordo risulta abbastanza soddisfacente.

Tabella III

Elemento	$(dT_s/dp_s)_o$ in gradi/10 ³ Kg cm ⁻²			
	Valori sperimentali		Valori teorici	
	Dalla relazione di Clapeyron	Dai dati di P.W. Bridgman	Calcolo rigoroso (3)	Calcolo approssimato mediante la [3'']
<i>Li</i>	—	3,8	—	4,7
<i>Na</i>	7,7	8,5	—	8,4
<i>K</i>	13,4	16,0	—	15,9
<i>Fe</i>	2,9	—	2,9	2,8

Nella prima colonna della tabella III sono elencati i valori di $(dT_s/dp_s)_o$ ottenuti per interpolazione dai dati di P. W. Bridgman; la seconda colonna contiene gli analoghi valori ottenuti dalla formula di Clapeyron. Giova avvertire che, mentre per il sodio e il potassio sono state utilizzate le entropie di fusione e le variazioni di volume contenute nella tabella I, il dato per il ferro è stato valutato da F. Simon (6).

Nella terza colonna della tabella III è riportato il valore teorico di $(dT_s/dp_s)_o$ per il ferro ottenuto, nella nota precedente (3), mediante il calcolo rigoroso della [3].

La quarta colonna infine, contiene i valori di $(dT_s/dp_s)_o$ calcolati con la formula approssimata [3''].

L'accordo tra i risultati sperimentali e i valori teorici sembra abbastanza soddisfacente.

RIASSUNTO

Viene valutata, per via teorica, la variazione del punto di fusione con la pressione, per un solido ideale, a pressione ordinaria.

ABSTRACT

The rate of change of the melting point with pressure is derived on the basis of the classical theory of solids.

The values which have been obtained for Lithium, Sodium, Potassium, and Iron, are compared with experimental data.

The resulting concordance is rather satisfactory.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LINDMANN, F. A., *Über die Berechnung molekulare Eigenfrequenzen.* « Phys. Zs. », **11**, 609-612 (1910).
- (2) VALLE, P. E., *Un'equazione di stato per i solidi.* « Annali di Geofisica », **6**, 183-197 (1953).
- (3) — *Una stima del punto di fusione del ferro sotto alle pressioni.* « Annali di Geofisica », **8**, 189-200 (1955).
- (4) BRIDGMAN, P. W., *The Physics of High Pressures.* « Bell and Sons », London, 1949.
- (5) — *Handbook of Chemistry and Physics.* « Chemical Rubber Publishing Co. », Cleveland, 1957-58.
- (6) SIMON, F. E., *The melting of iron at high pressures.* « Nature », **177**, 746 (1953).