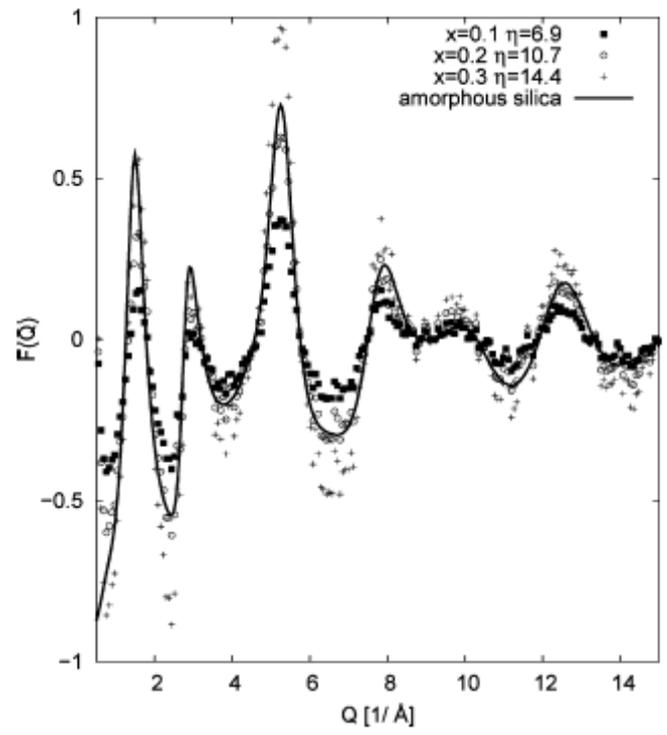
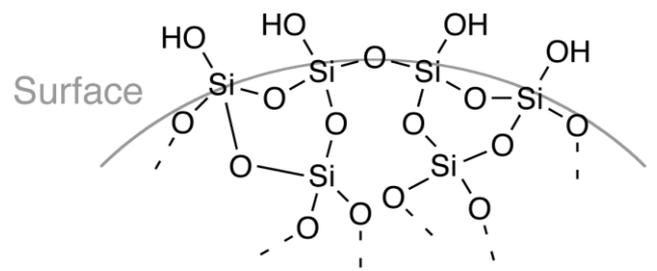
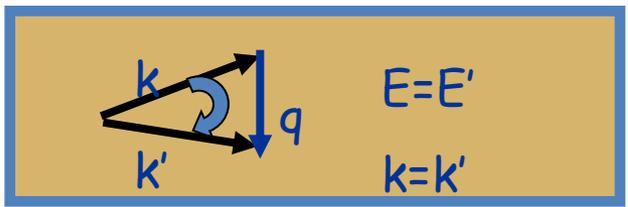
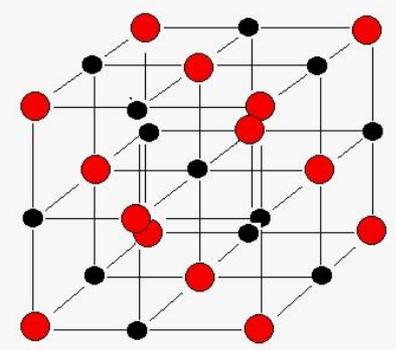
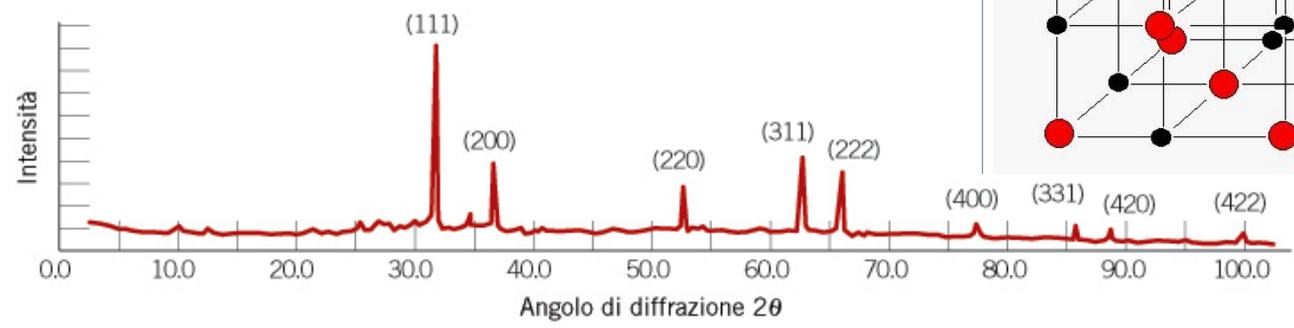
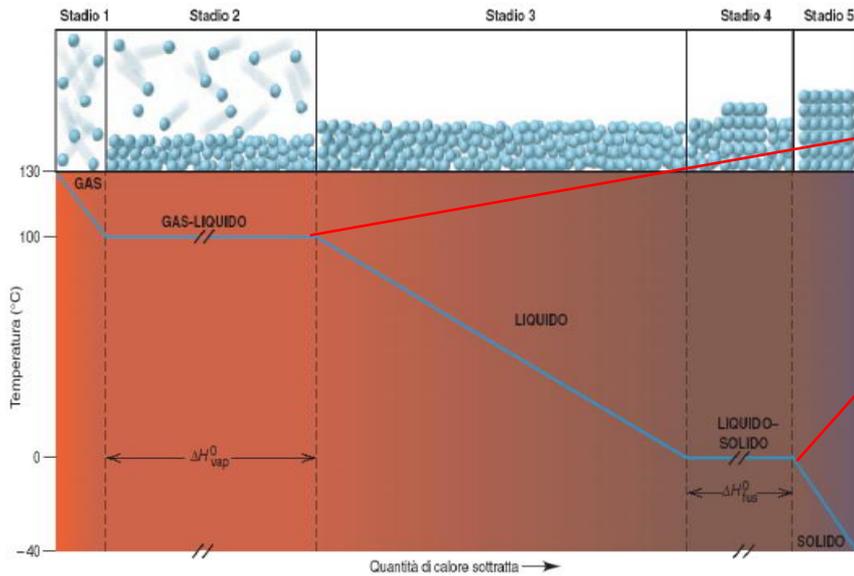


Figura 3.21 Spettro di diffrazione del piombo in polvere. (Per gentile concessione di Wesley L. Holman).

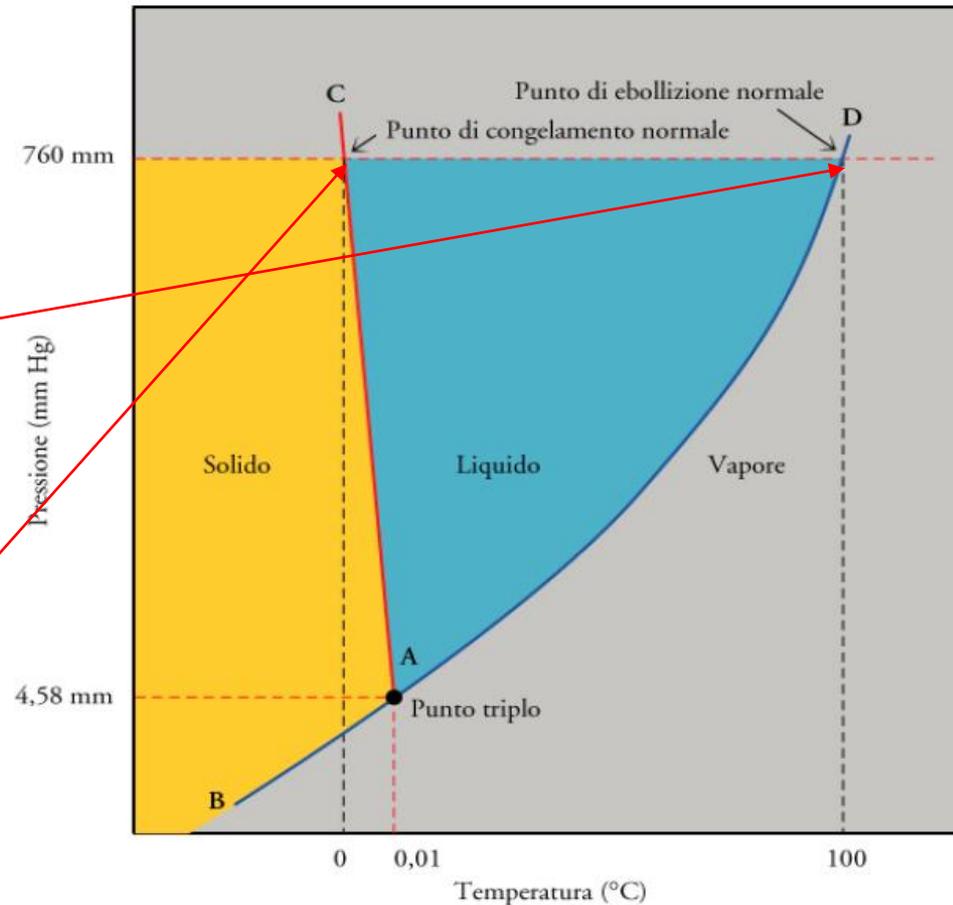


In che differisce un vetro da un liquido?

Richiamo: transizioni di fase



L'acqua



Ad una data pressione esiste una temperatura **definita** alla quale il sistema cambia fase (**Temperatura di transizione**). Durante la trasformazione il sistema scambia con l'ambiente un calore latente ΔH_f

Transizioni di Fase

G e' la quantita' di lavoro macroscopico che il sistema puo' compiere

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

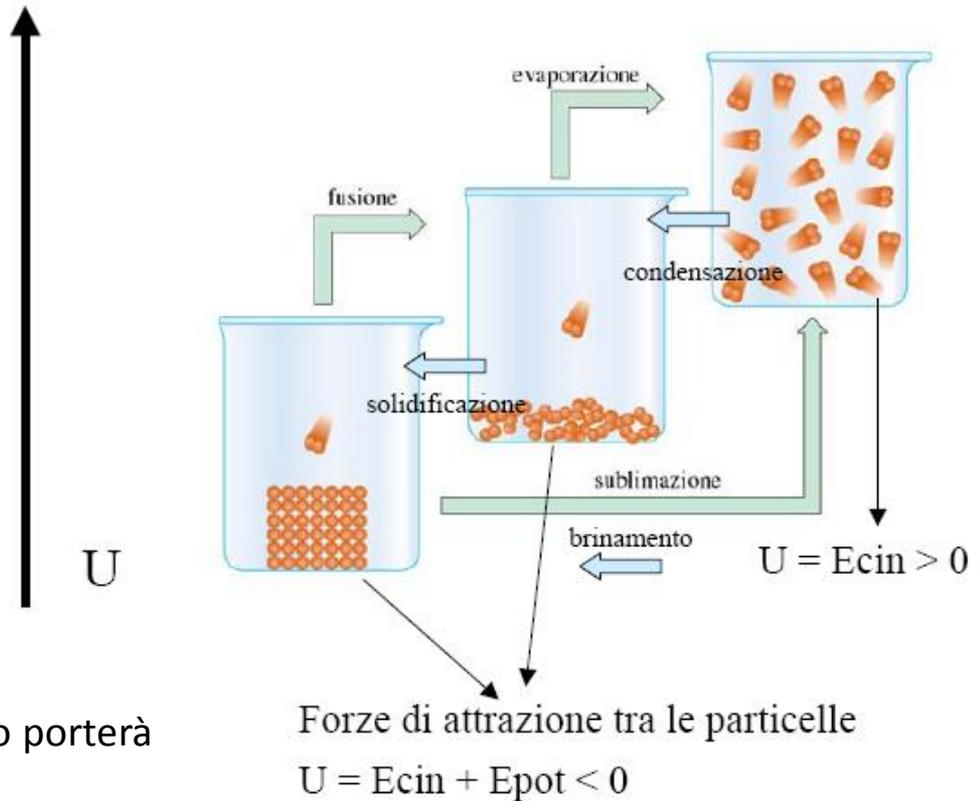
Termine **Entalpico**: deve diminuire la capacita' di compiere lavoro del sistema

Termine **Entropico**: porta verso il disordine delle molecole

$$H = U + pV$$

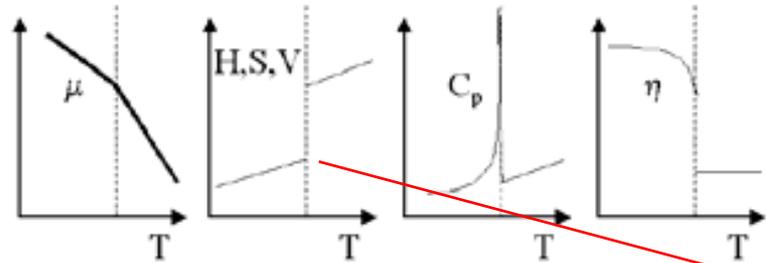
una trasformazione è spontanea quando porterà a una diminuzione di energia libera G:

principio di minima energia libera



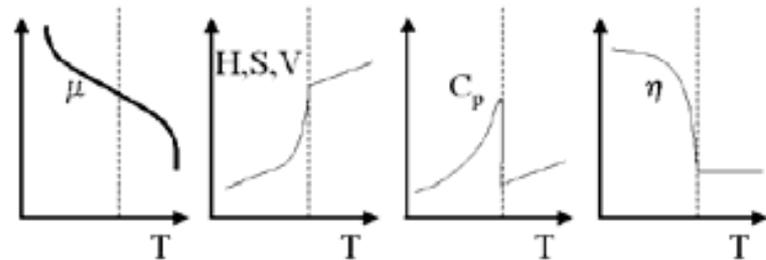
Richiamo: transizioni di fase

PRIMO ORDINE



→ Cambiamenti di stato

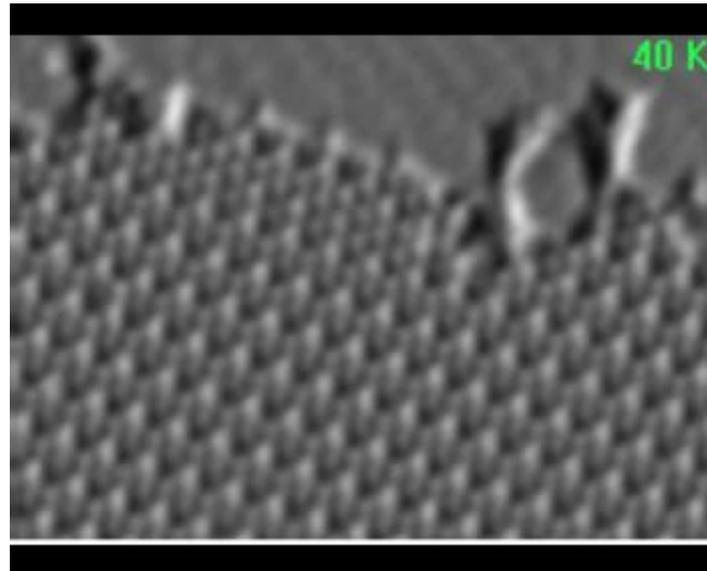
SECONDO ORDINE



→ Discontinuità del volume (densità) alla transizione di fase

- Le **transizioni di fase del primo ordine** sono quelle che coinvolgono un [calore latente](#). Durante tali transizioni, un sistema termodinamico assorbe o rilascia una quantità di energia fissa, e generalmente grande. Poiché l'energia non può essere istantaneamente trasferita dal sistema all'ambiente circostante, le transizioni del primo ordine sono associate a "regimi di fase mista" in cui alcune parti del sistema hanno completato la transizione, mentre altre ancora no.
- La seconda classe è detta delle **transizioni di fase continue**, anche chiamate **transizioni di fase del secondo ordine**: queste non sono associate ad alcun calore latente.

Richiamo: transizioni di fase



Transizione tra due fasi superficiali
(ricostruzioni superficiali, $T_C \sim 80$ K)

Richiamo: cinetica delle transizioni di fase

La transizione di fase (es. liquido>cristallo) non si verifica sull'intera massa simultaneamente altrimenti sarebbero coinvolti moti cooperativi degli atomi ed elevata riduzione entropica ("troppo" ordine)



La trasformazione avviene attraverso la **nucleazione** di piccoli aggregati (100 atomi) e loro successivo **accrescimento** attraverso processi termicamente attivati (superamento di barriere energetiche)



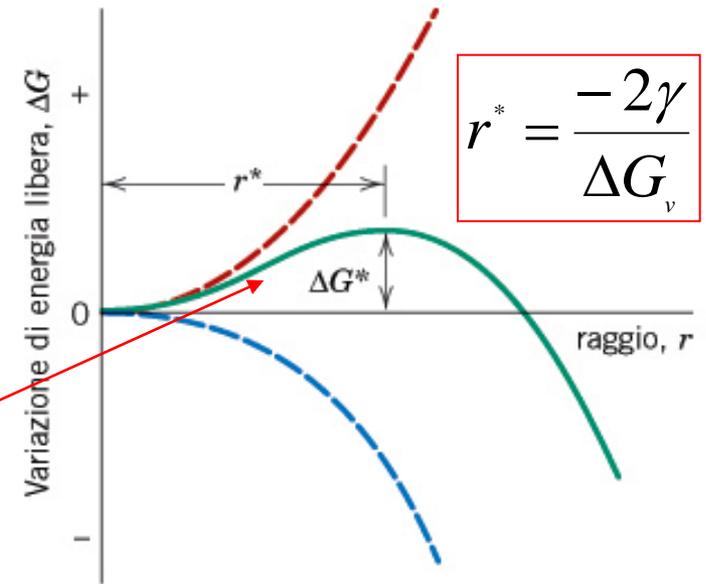
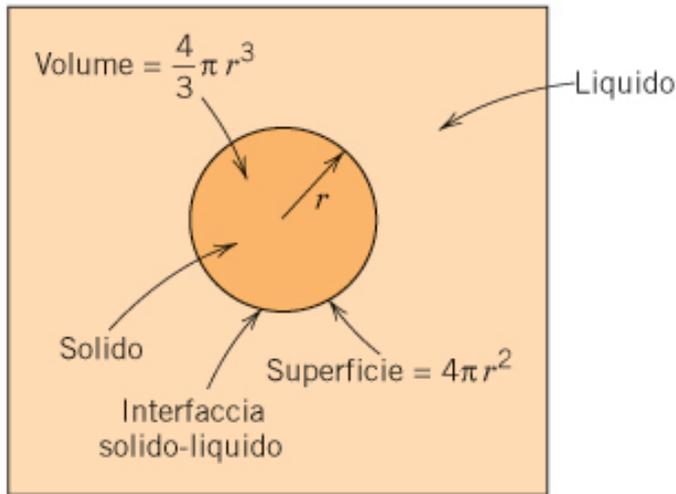
La cristallizzazione non può avvenire alla T_m di equilibrio dato che ivi
Energia libera fase solido=Energia libera stato liquido ($G_S=G_L$)



Necessità del sottoraffreddamento per promuovere la formazione di nuclei cristallini mediante una diminuzione della energia libera globale

Richiamo: transizioni di fase

nucleazione $\begin{cases} \rightarrow \text{omogenea} \\ \rightarrow \text{eterogenea} \end{cases}$



$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi \gamma r^2$$

$r < r^*$: il nucleo è **instabile** (si forma e si ridissolve)

$r > r^*$: il nucleo è stabile e si può accrescere indefinitivamente (continua diminuzione di ΔG)

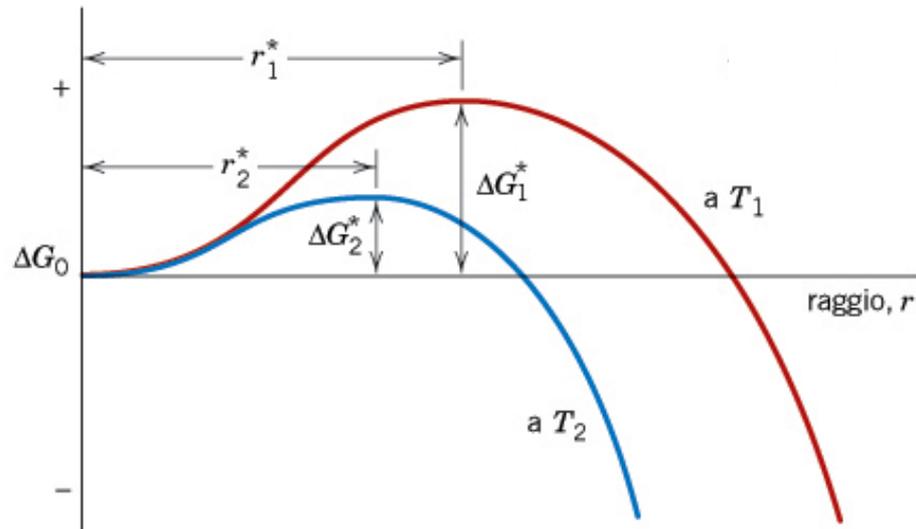
Termine di volume
 < 0 per $T < T_m$
(avviene spontaneamente)

Termine di superficie
 > 0 per $T < T_m$
(costo energetico per la creazione delle interfacce)

Richiamo: transizioni di fase

Per avere la transizione bisogna superare una barriera energetica

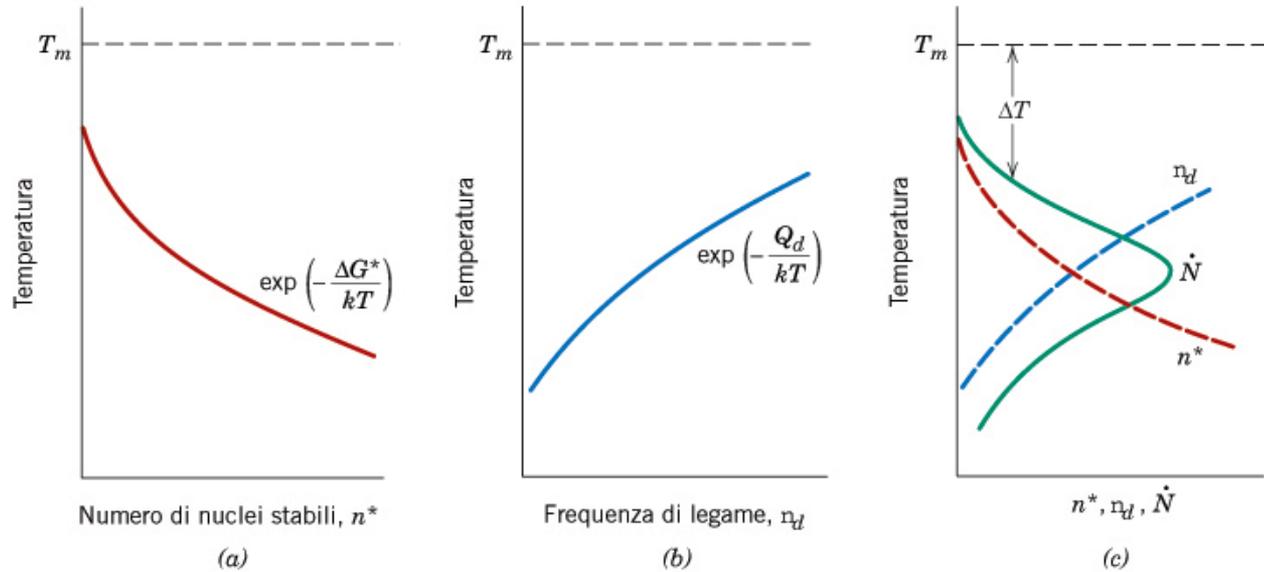
$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \cdot \frac{1}{(T - T_m)^2}$$



Tanto più la temperatura è minore di T_m tanto più facile è la formazione di nuclei stabili

Figura 10.4

Diagrammi schematici, per la solidificazione, relativi: (a) al numero di nuclei stabili in funzione della temperatura, (b) alla frequenza di legame degli atomi in funzione della temperatura e (c) alla velocità di nucleazione in funzione della temperatura (sono anche mostrate le due curve delle parti a e b).



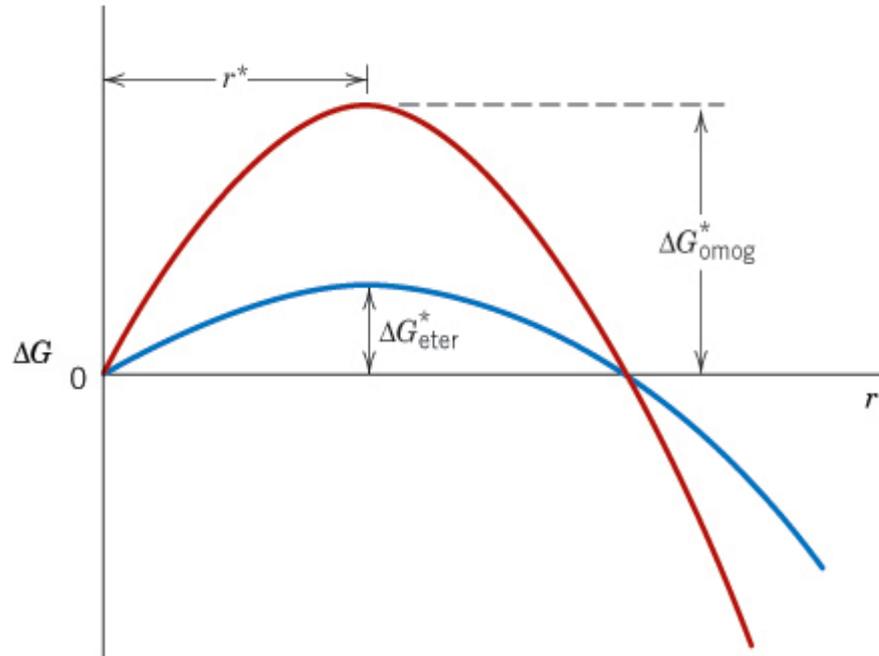


Figura 10.6 Variazione dell'energia libera in funzione del raggio dell'embrione o del nucleo, nei casi di nucleazione omogenea e di nucleazione eterogenea. Vengono anche indicate le energie libere critiche e il raggio critico.

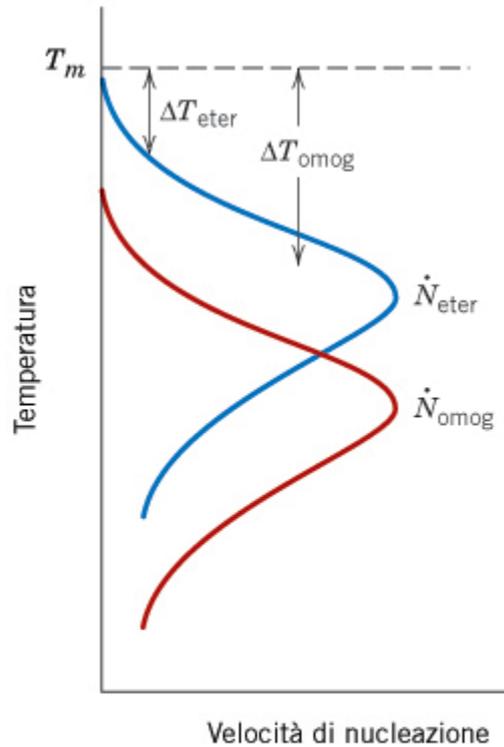


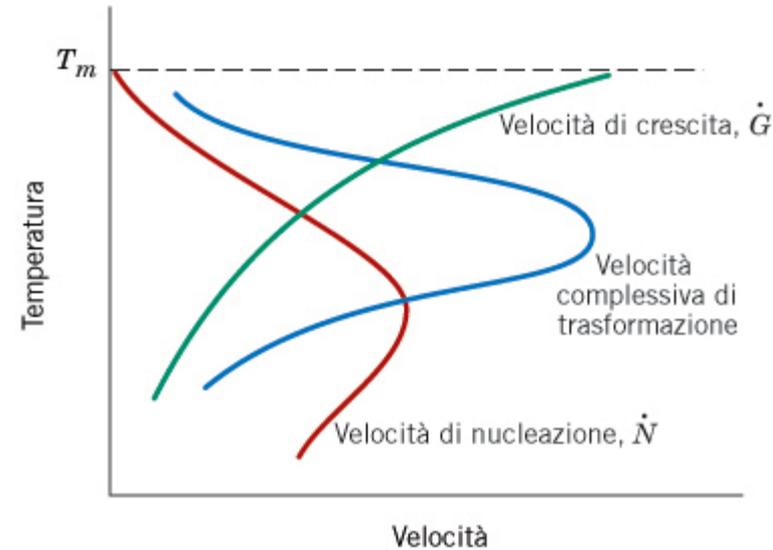
Figura 10.7 Velocità di nucleazione in funzione della temperatura sia per la nucleazione omogenea che per quella eterogenea. È mostrato anche il grado di sottoraffreddamento (ΔT) per entrambe.

Richiamo: transizioni di fase

La **velocità di accrescimento** di nuclei stabili è governata da una energia libera di attivazione ΔG_{accr} (dipende dalla possibilità di diffusione su lunghe distanze e viscosità).

L'unione al nucleo comporta il passaggio dallo stato liquido a solido (comporta una variazione di energia libera di volume e dipende da ΔG_v)

$$v_a = C \left(1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}} \right) e^{-\frac{\Delta G_{accr}}{RT}}$$



Come si puo' evitare la cristallizzazione
e ottenere un vetro?

Proprietà meccaniche dei materiali

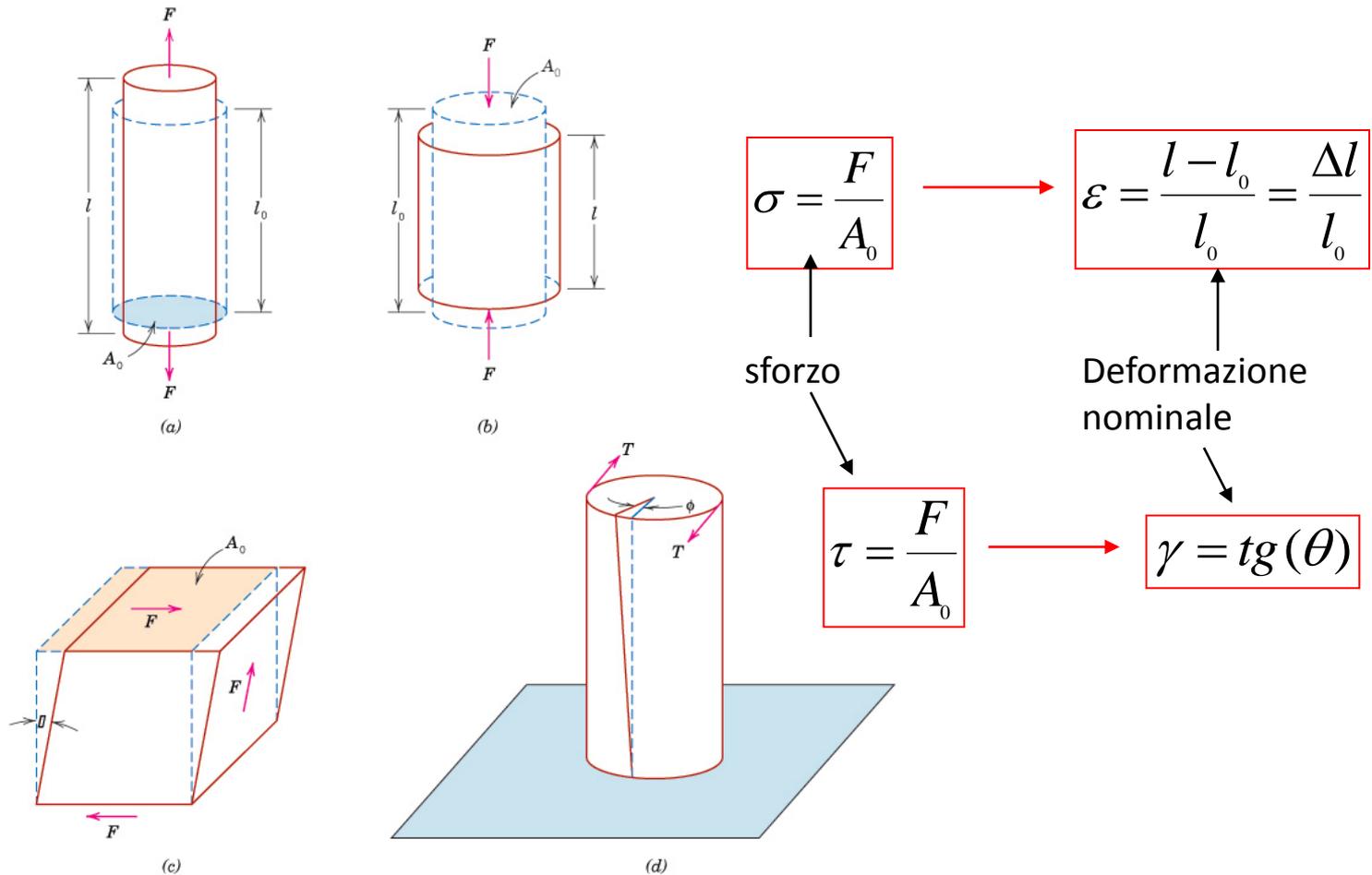
Comportamento meccanico dei materiali: risposta alla sollecitazione di una forza esterna (trazione, compressione, taglio, costante o variabile nel tempo). Definiremo:

- **Resistenza**: capacità di un materiale di resistere a trazione/compressione (elastica)
- **Duttilità**: capacità di un materiale subire una deformazione plastica (permanente) prima della rottura. Opposta a fragilità
- **Tenacità**: indica la capacità di assorbire energia di un materiale, spendendola nella sua deformazione.
- **Durezza**: capacità di un materiale di resistere alla penetrazione di un altro materiale (incisione, graffi)

La loro misura è effettuata tramite test standardizzati (es. American Society for Testing and Material o International Organization for Standardization)

Figura 6.1

(a) Illustrazione schematica di come un carico di trazione produca un allungamento ed una deformazione lineare positiva. Le linee tratteggiate indicano la forma iniziale, prima della deformazione, mentre le linee continue dopo la deformazione.
 (b) Illustrazione schematica di come un carico di compressione produca una contrazione ed una deformazione lineare negativa.
 (c) Rappresentazione schematica di una deformazione a taglio γ , dove $\gamma = \tan \theta$.
 (d) Rappresentazione schematica di una deformazione a torsione (angolo di torsione ϕ) prodotta da una coppia di torsione T .



Sforzo e deformazione

In un mezzo isotropo, il materiale si contrae/dilata nelle altre due direzioni a seguito della contrazione/dilatazione lungo l'asse di sollecitazione. La costante di proporzionalità è detta modulo di Poisson

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

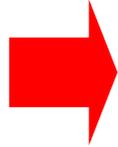
Si può facilmente dimostrare che la variazione di volume relativa del materiale in esame è data da

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \frac{\Delta l}{l_0}$$

Dunque $\nu=0.5$ corrisponde ad un materiale completamente incompressibile

Legge di Hooke:

Causa: sforzo/stress



Effetto: deformazione

$$\sigma = E\varepsilon$$

σ : dimensioni di una pressione unità di misura Pa (N/m²)

ε : numero puro, può essere >0 (trazione) o <0 (compressione)

E: modulo elastico o di Young espresso in GPa

$$\tau = G \operatorname{tg}(\Delta\theta)$$

τ : dimensioni di una pressione unità di misura Pa (N/m²)

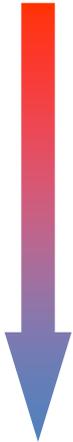
G: modulo di taglio (shear) espresso in GPa

Per materiali isotropi vale la relazione

$$E = 2G(1 + \nu)$$

Sforzo e deformazione

"duro"



"morbido"

Materiale	E (GPa)	Poisson ν
Diamante	1000	0.2
Acciaio	200	0.3
Oro	80	0.4
Vetro	70	0.2
PMMA	2	0.4
Caucciù	0.002	0.5

Se comprimiamo una barretta di dimensioni 5 cm x 1 cm² con un peso di 100 kg (1 kN) osserviamo una contrazione pari a

Diamante: 500 nm (0.5 μm)

Vetro: 7 μm

Caucciù: 25 cm !!!!!

Cap.10, 6,1