



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 334

DATA : 25/07/2012

A P P U N T I

STUDENTE : Gignone

MATERIA : Chimica Fisica Sistemi Eterogenei

Prof. Vanni

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

CHIMICA FISICA DEI SISTEMI ETEROGENEI

Fenomeni di superficie / interfaccia
 particelle tra nell'ordine del nanometro fino a μm
 colloidali

scala mesoscopica
 ↓
 No esperienza comune

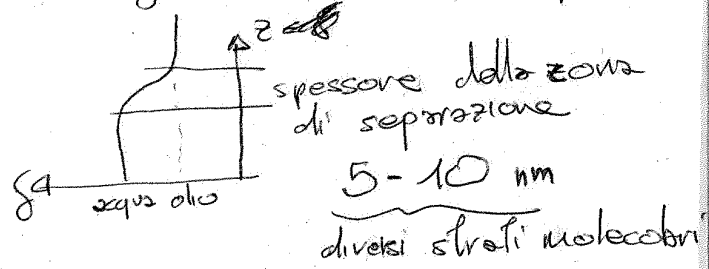
- 1- Meccanica (Termodinamica) dell'interfaccia
- 2- Struttura interfaccia solido-liquido
- 3- Proprietà dispersioni colloidali (browniano, osmosi)
- 4- Forze interfacciali in sistemi dispersi (interazioni atomiche che si riflettono nella mesoscala)
- 5- Evoluzione di sistemi dispersi

Volo scritto S

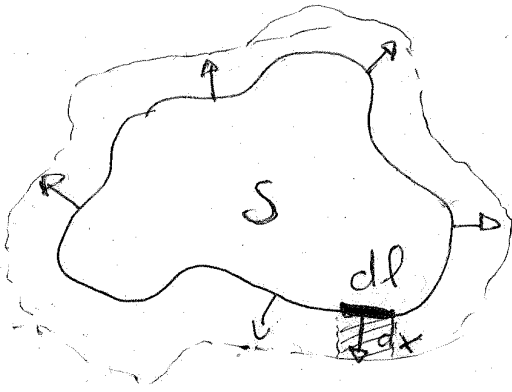
se $S < 24 \Rightarrow F = S$

se $S \geq 24 \rightarrow$ con $\emptyset \frac{F+0}{2}$
 \searrow no $\emptyset \frac{F+24}{2}$

Interfaccia : superficie di divisione tra due fasi.
 La questa va bene tra solido-fluido
 La tra due liquidi è meglio dire zona di separazione



Effetti tipo : valenza non compensata si risentono anche a 100 nm nei liquido-liquido



Qual'è il lavoro necessario ad espandere S? (2)

$$dL_{\text{lavoro}} = dL = d\vec{F} \cdot d\vec{x} = d\vec{F} \cdot dx \vec{n} > \gamma dl \vec{n} \cdot \vec{n} dx$$

$$dF > dF_{\text{eq}}$$

$$dL > \gamma dl dx \Rightarrow \text{incremento di superficie } dA$$

$$dL > \gamma dA \Rightarrow \gamma \cdot dA \text{ è il limite minimo di lavoro da dover spendere se non ci sono effetti di resistenza}$$

$$dL_{\text{reversibile}} = \gamma dA$$

↓
 Altro significato di gamma
 Gamma = lavoro da compiere /
 unità di superficie

$$\gamma [=] = \frac{N}{m}$$

$$\gamma [=] = \frac{J}{m^2}$$

In caso di P e T costante: l'energia fornita ad una sostanza reversibile $\delta = dG =$ energia libera di Gibbs

$$\Rightarrow dL_{\text{rev. (P,T)}} = dG$$

$$\Rightarrow \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

In un solido non è così : 1 - non arrivano molecole (3) dal bulk

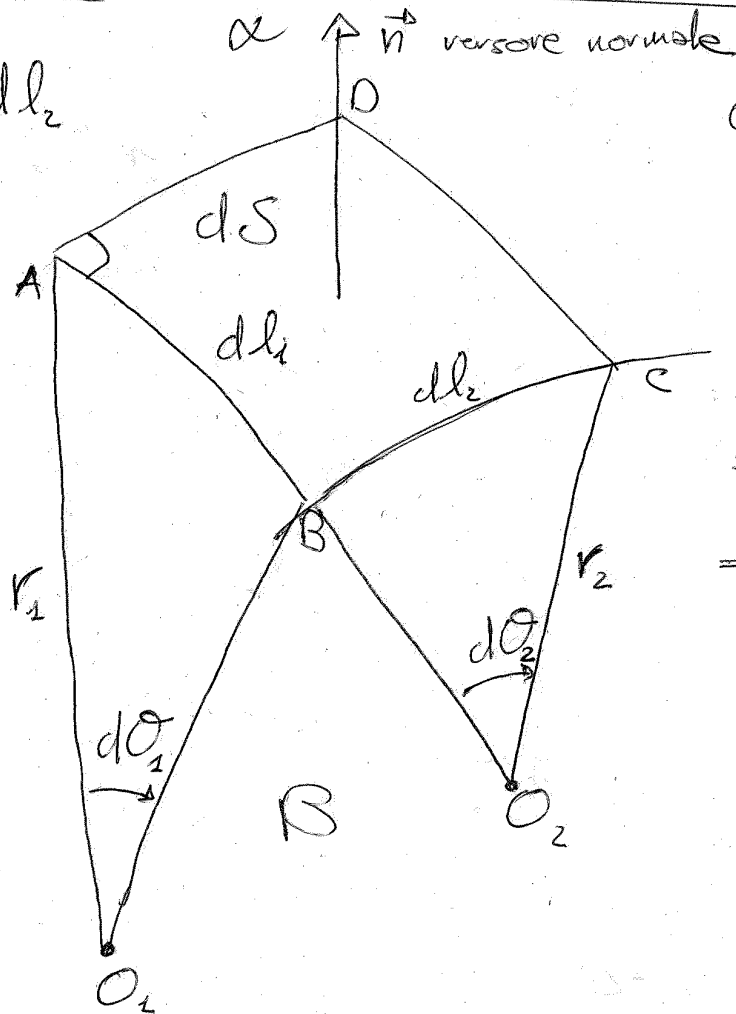
2 - c'è di mezzo l'elasticità del solido

La γ non si misura nei solidi

$$dS = dl_1 \cdot dl_2$$

$$dl_1 = r_1 d\theta_1$$

$$dl_2 = r_2 d\theta_2$$

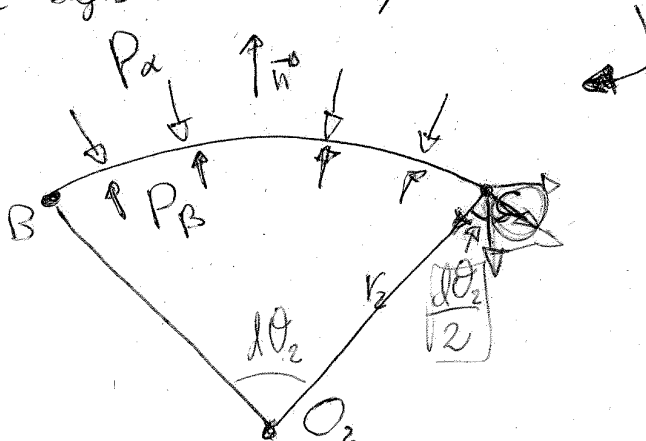


R in radianti

traviamo cerchio osculatore stessa derivata prima e seconda \Rightarrow stessa curvatura

Condizioni statiche \Rightarrow combinazione delle forze = 0

Quali forze agiscono : 1) forza di pressione



Sommiamo queste tre forze

(4)

$$(P_B - P_a) dl_1 dl_2 - \frac{\gamma}{r_1} dl_1 dl_2 - \frac{\gamma}{r_2} dl_1 dl_2 = 0$$

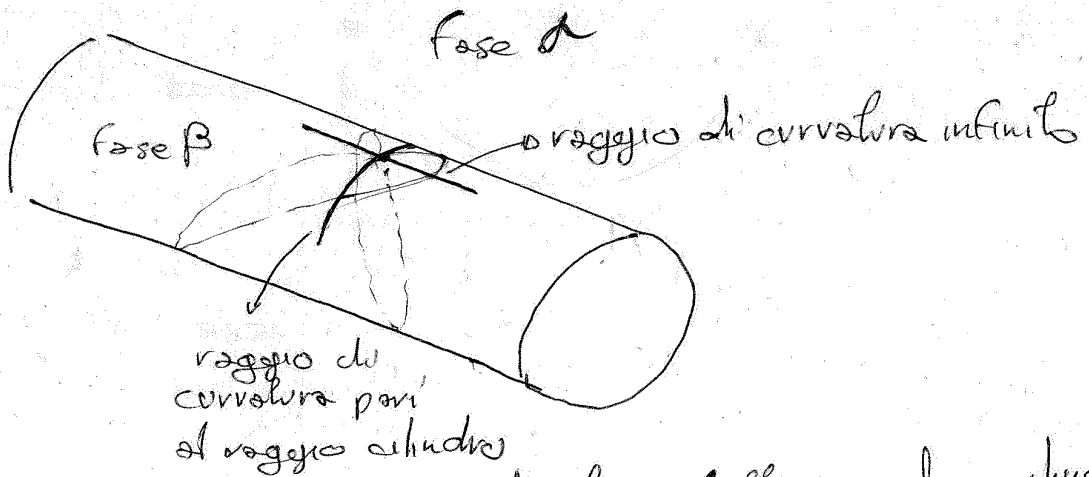
$$P_B - P_a = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Salto di pressione

r_1 e r_2 due raggi di curvatura mutuamente perpendicolari

Più sono piccoli maggiore sarà la differenza di P

Esempio cilindro.



potrei anche tagliare per storta (collego due cilindri)
 Questo è un problema: io non ho dipendenza, per ora, dalla direzione (funzioni di stob)

quindi posso dimostrare che $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \text{costante}$ perché stanno mutuamente perpendicolari

⇒ differenza non dipende dall'orientazione dei piani

Equazione di young-Laplace

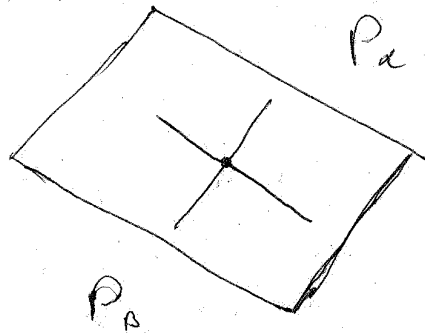
$$P_B - P_A = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$R_1, R_2 > 0 \text{ se in } \beta$$

Esercizi:

1- determinazione di ΔP nota la forma dell'interfaccia

2) interfaccia piana



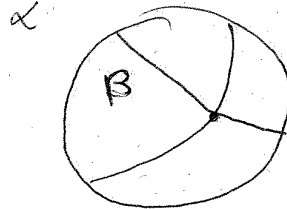
$$r_1 = r_2 = \infty$$

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = 0$$

$$\Rightarrow P_B - P_A = 0$$

$$\Rightarrow P_B = P_A$$

b) goccia sferica di raggio R



$$R_1 = R_2 = R$$

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{R}$$

$$P_B - P_A = \frac{2\gamma}{R}$$

supponiamo goccia d'acqua in Arca :

$$\gamma = 0,070 \frac{N}{m}$$

$$R = 1 \text{ mm}$$

$$P_B - P_A = \frac{2 \cdot 0,070}{1 \cdot 10^{-3}} \approx 140 \text{ Pa}$$

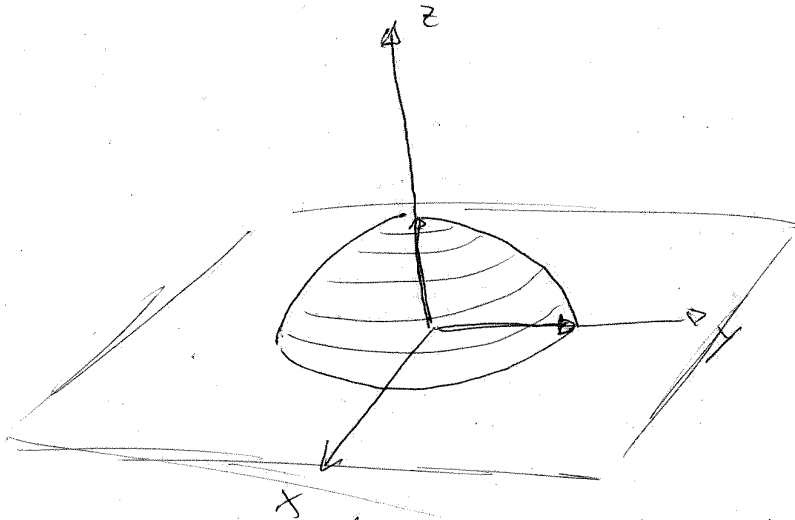
$$P_B - P_A = \frac{2 \cdot 0,070}{1 \cdot 10^{-6}} = 1,4 \text{ bar}$$

$$R = 1 \mu m$$

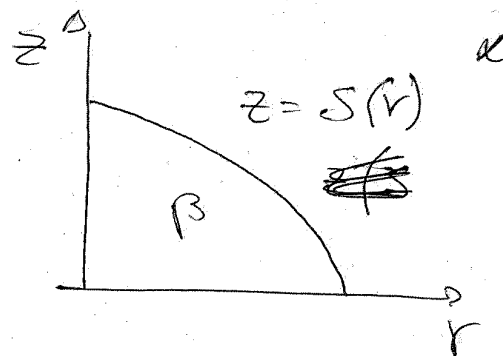
↳ Aerosol

2 - determinazione della forma data la Δp (6)

Vedremo solo dei casi particolari con simmetria cilindrica



goccia depositata su un solido liscio ha una geometria cilindrica (ovvero una sezione che ruota)



Si può dimostrare che in un generico punto della superficie

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = - \frac{\frac{d^2 S(r)}{dr^2}}{\left[1 + \left(\frac{dS(r)}{dr}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} - \frac{\frac{dS(r)}{dr}}{r \left[1 + \left(\frac{dS(r)}{dr}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$

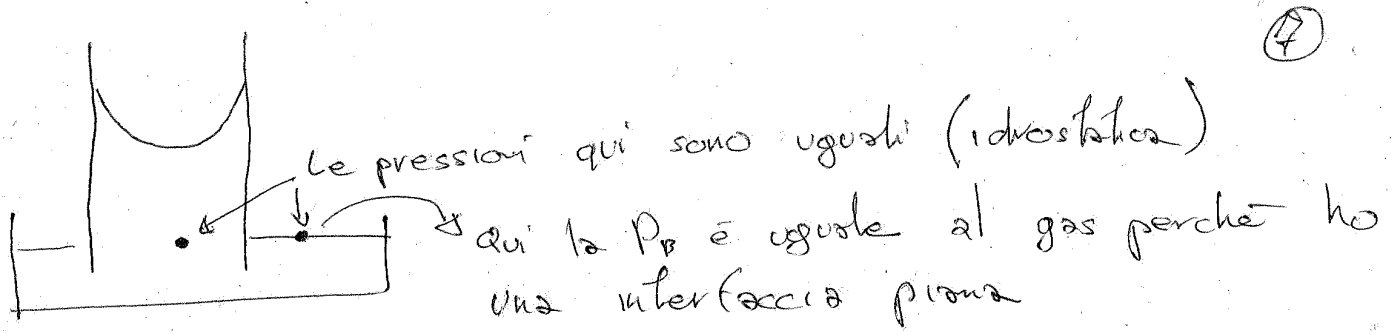
~~Scapto~~

Quindi $P_\beta - P_\alpha = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

↑
funzione di $S(r)$

↖
funzione della forma

Se noi riusciamo a metterlo come funzione di $S(r)$ allora potremmo risolverlo come funzione ordinaria e \Rightarrow calcolare il profilo



Quindi $P_B|_{z=0} = P_{atm}$

$\Rightarrow P_B = P_{atm} - \rho_l g S(r)$

Young-Laplace

$P_B - P_a = P_{atm} - \rho_l g S(r) - P_{atm} = \gamma \cdot \left\{ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\}$

(negativa funzione)

↳ Equazione differenziale di secondo ordine.

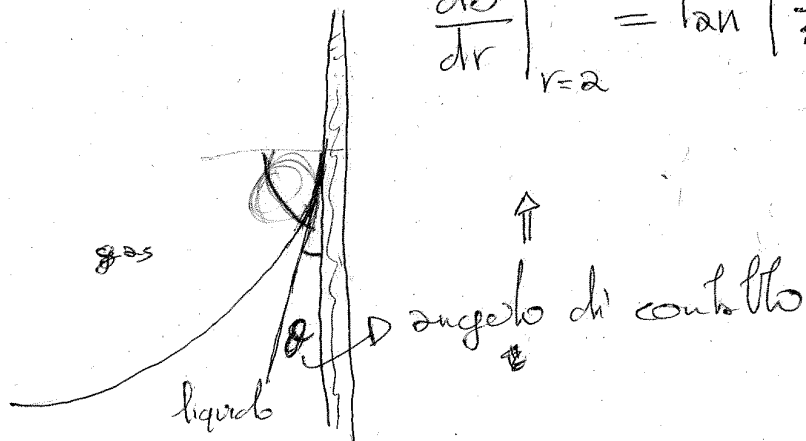
↳ trovare le condizioni al contorno

- 1- si usa sempre in sistemi cilindrici: la derivata nel centro del menisco deve essere nulla:

$\frac{dS}{dr} \Big|_{r=0} = 0$

- 2- la pendenza della curva in prossimità della parete:

$\frac{dS}{dr} \Big|_{r=R} = \tan \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right)$



8

Consideriamo liquido classico e capillari con energie di legame forte (non polveri)

acqua/aria $\gamma = 0,070 \text{ N/m}$

$\theta \approx 0^\circ$ elevato adsorbimento

Con capillare di $a = 1 \text{ mm}$

$h \approx \frac{2 \cdot 0,07 \cdot 1}{10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \approx 0,014 \text{ m} \approx 1,4 \text{ cm}$

molto piccolo forse non vale pure $h \rightarrow 2$

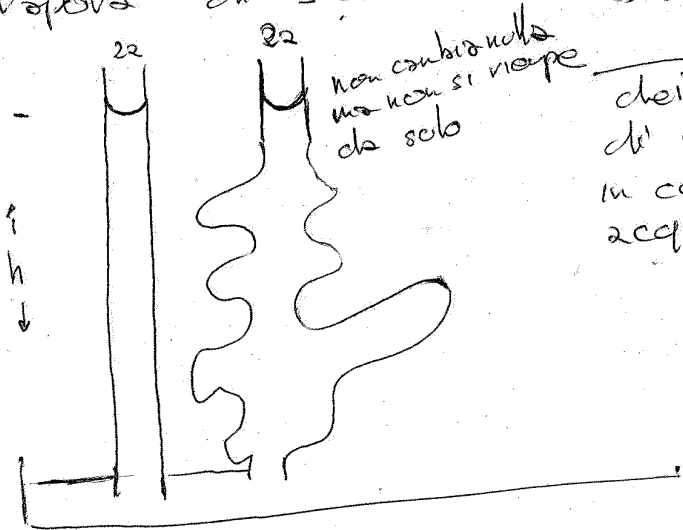
$a = 0,01 \text{ mm}$

$h \approx \frac{2 \cdot 0,07 \cdot 1}{10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-4}} \approx 1,4 \text{ m}$

$a = 1 \mu\text{m}$ (vasi delle piante) $h \approx 14 \text{ m}$

In colonne così alte

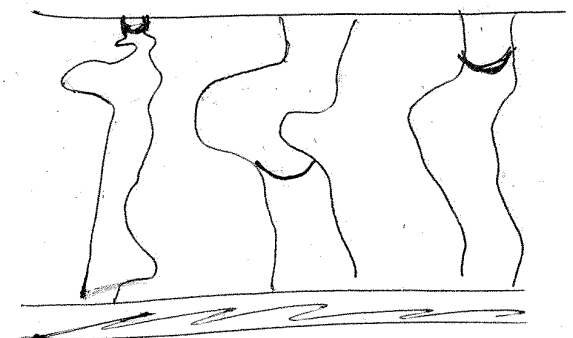
l'acqua è appesa (trazione con Pressioni -50 bar)
 - se per caso si trova in genere l'acqua in quel punto
 evapora di sicuro : stato metastabile



non cambia nulla ma non si rispe che solo

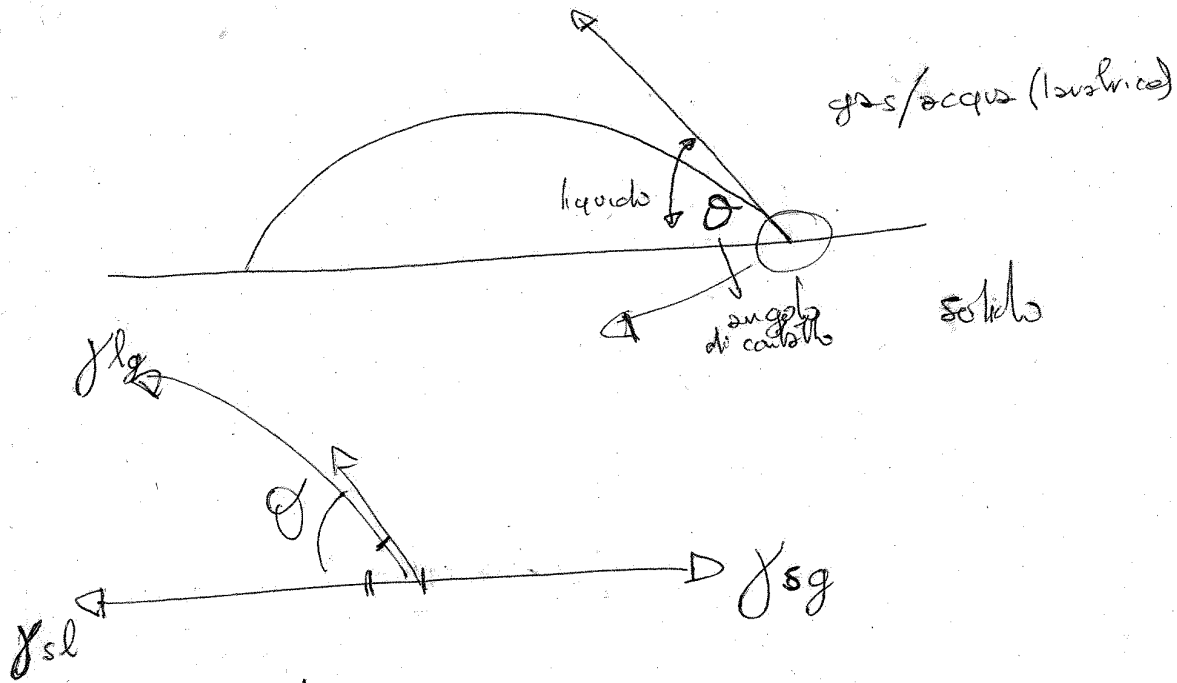
tipico dei terreni (insieme di materiale poroso in contatto con falda acquifera)

pori sopra se piove pori sotto se secco



⇒ Se conosciamo γ interfacciali tutto è noto (9)

Se una fase è solida la situazione è diversa



direzioni

Bilancio di forze

$$\textcircled{1} \quad 0 = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta$$

$$\Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad \text{Young}$$

γ sempre positivo

due casi: $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} > 0$

$$\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} = \cos \theta \Rightarrow \cos \theta > 0$$

$$1.2) \quad \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \leq \gamma_{lg} \Rightarrow 0 < \cos \theta \leq 1$$

$$\frac{\pi}{2} \rightarrow \theta \rightarrow 0$$

10

Due esercizi brevi

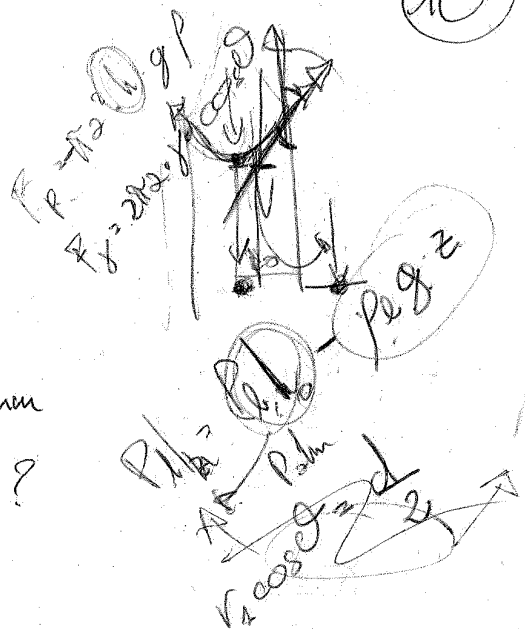
Etenolo a 30°C

$$\gamma = 2,189 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$$

$$\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$$

innalzamento capillare = ? $d = 0,2 \text{ mm}$

sovrapressione per riportare etenolo a $\theta = ?$



$$F_\gamma = 2\pi r \gamma \cos \theta = S \cdot \gamma \cos \theta$$

$$F_g = -\pi r^2 h \rho g = -V \rho g$$

$$F = 0 = 2\pi r \gamma \cos \theta - \pi r^2 h \rho g$$

$$h \approx \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g} \approx \frac{2 \cdot 2,189 \cdot 10^{-2} \cdot \cos \theta}{0,78 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 10^{-2}}$$

$$\approx \frac{4,378 \cdot 10^{-2}}{0,78} \approx 5,61 \cdot 10^{-2} \text{ m} \approx 5,61 \text{ cm}$$

Δp = Pressione esercitata dal liquido \Rightarrow da comprimere

$$\rightarrow P = \rho \cdot z \cdot g = 0,78 \cdot 10^3 \cdot 0,0561 \cdot 10 = 437,58 \text{ Pa}$$

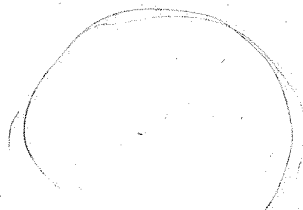
Il prof l'ha calcolato con $\Delta p = \frac{4\gamma \cos \theta}{d}$

$$P_B - P_A = \gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] = \gamma \frac{2}{r} = \gamma \frac{4 \cos \theta}{d}$$

Ad

$$F_y =$$

Man mano due esercizi



$$L = 2 \gamma_A \cdot S \quad \Rightarrow \text{Lavoro di coesione} = L_{\text{coes}} = 2 \gamma_A$$

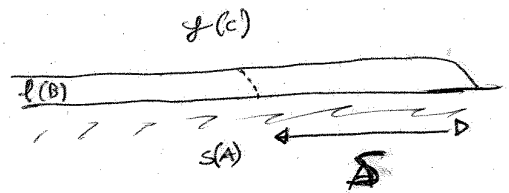
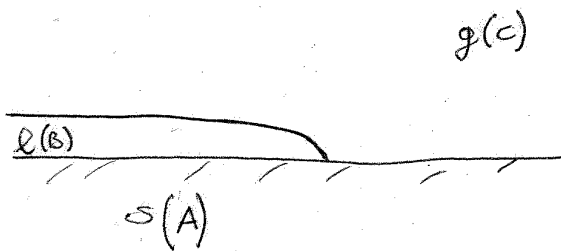
↑
due nuove

maggiore è la tensione superficiale più sarà difficile dividere la sostanza

più γ_{AB} è piccolo più le due fasi sono simili ed è più difficile separarle

- Lavoro di Bagnatura

Lavoro reversibile per unità di superficie, richiesto per separare la superficie bagnata da un liquido

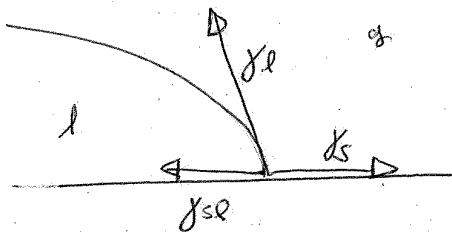


pedice del gas
sparsa

$$\gamma_{AB} \cdot S + \gamma_{BC} \cdot S - \gamma_{AC} \cdot S = L$$

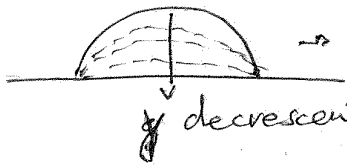
Lavoro di bagnatura = $L_{\text{wet}} = \gamma_{AB} + \gamma_B - \gamma_A = -S = -\text{coefficiente di spandimento}$
 $\approx \gamma_{sl} + \gamma_l - \gamma_s$

Riprendiamo Young-Laplace



$$\gamma_s = \gamma_l \cos \vartheta + \gamma_{sl}$$

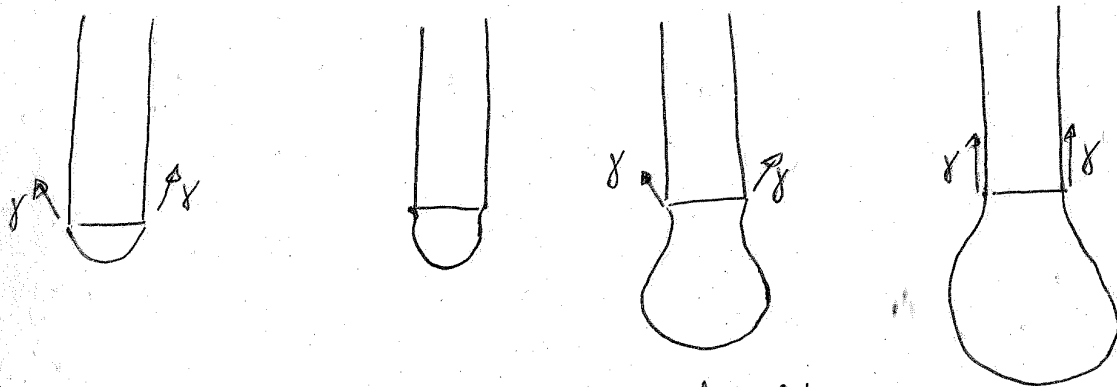
$$\Leftrightarrow \cos \vartheta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l}$$

$\gamma = \infty$  \rightarrow costola sfenica } Grande quale esempio di più

stessa cosa si può fare con le bolle

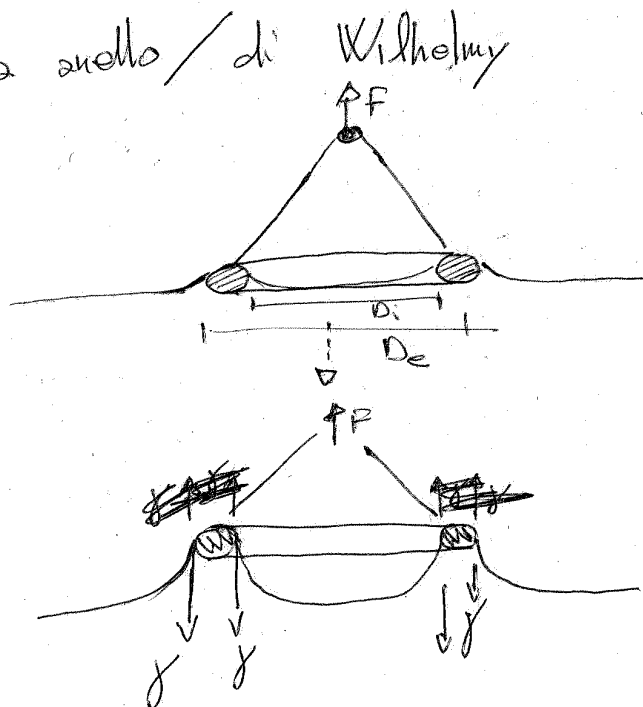
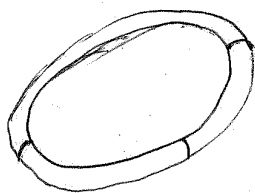
3) Peso di gocce cadenti

fai cadere 10-100 gocce da un tubicino quasi capillare e poi le pesi e dividi per le gocce: così sai il peso di una goccia

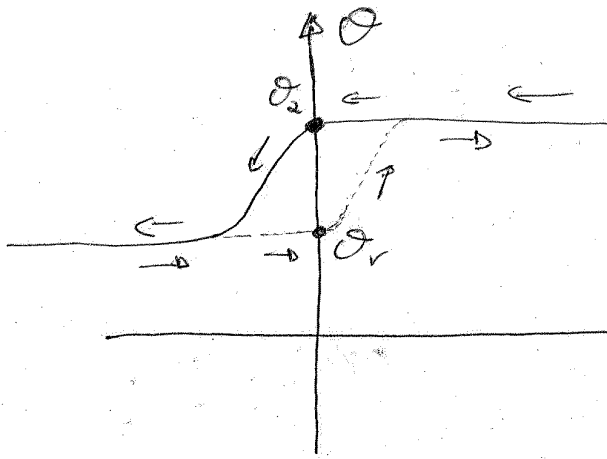


Unico problema spessore del tubicino

4) Bilancia a anello di Wilhelmy



$$F = \pi (D_e + D_i) \gamma$$



isteresi dell'angolo di contatto

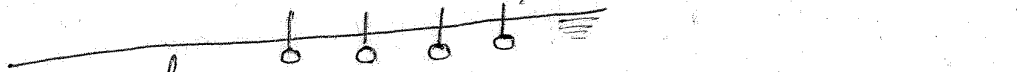
Velocità di scorrimento
(mm/min)

⇒ casi stabili
di solito 15°-20° di differenza

$\gamma \approx 20-30 \text{ mN/m}$

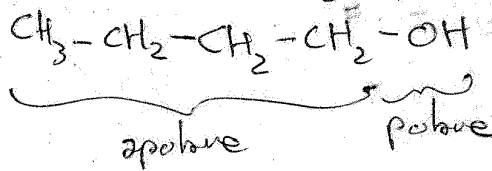
oil

○ - piccoli ma ci sono



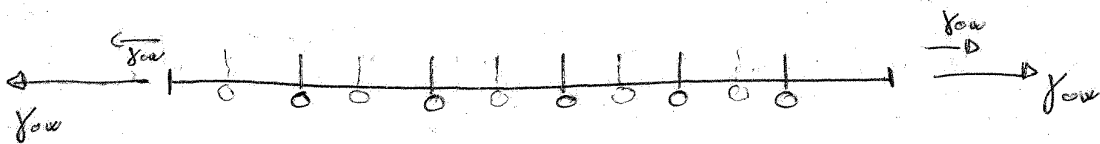
water

aggiungo butanolo



⇓

oil



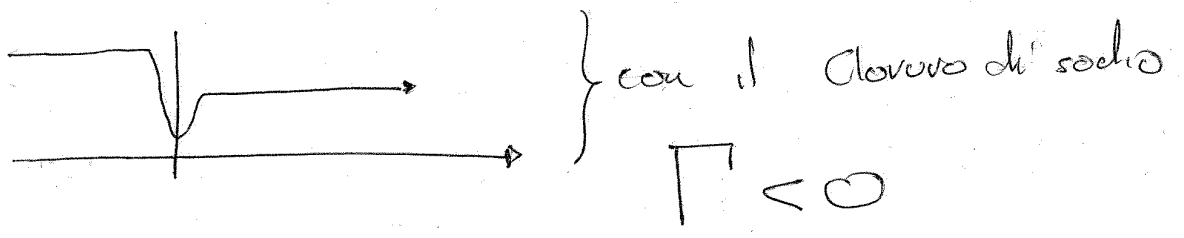
water

- ma non che aumentano spingono e tendono a far
diminuire la γ_{ow}

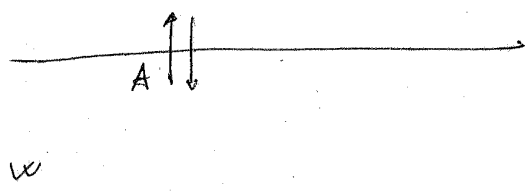
$$\Rightarrow \gamma_{ow}^{\text{steel}} = \gamma_{ow} - \pi$$

π = pressione di superficie

$\Gamma > 0$ perde la sostanza che meglio con ~~forza~~ in superficie



~~Equazione di Gibbs~~

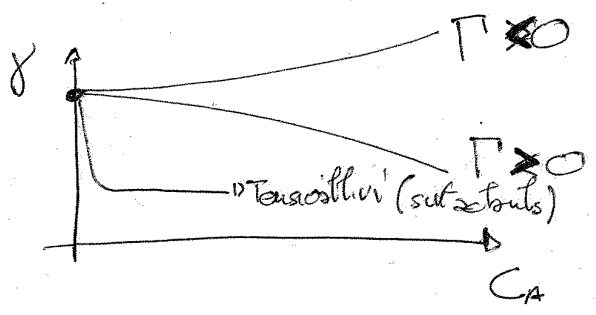


Se si accende cambia γ

Equazione di Gibbs

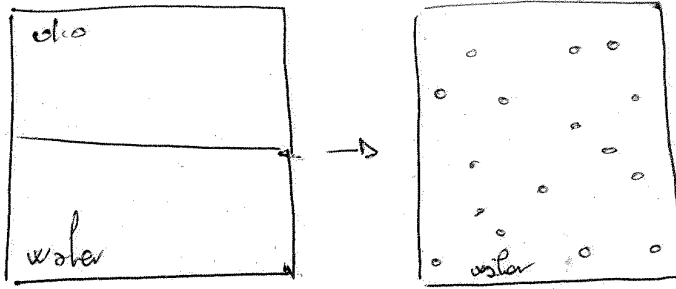
$$\frac{d\gamma}{dC_A^{(w)}} = - \frac{RT}{C_A^{(w)}} \Gamma_A$$

$C_A = [A]$ nel cuore della fase } $\Rightarrow \Gamma_A > 0 \quad \frac{d\gamma}{dC_A^{(w)}} < 0$
 $\Gamma_A = [A]$ superficiale del solido } $\Gamma_A < 0 \quad \frac{d\gamma}{dC_A^{(w)}} > 0$



Tensioattivi: stessa struttura di un alcool ma con esteri oppure molto più lunghi

1) Emulsioni



$$L = \gamma A$$

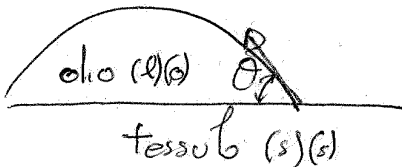
A superficie delle goccioline di $\approx 1 \mu m$
 \Downarrow
 molta energia
 \Downarrow
 uso tensioattivi
 \Downarrow
 clunivisco di ≈ 6 volte
 l'energia da usare

2) Bagnanti

3) Solubili e zanti (micelle)

4) Detergenti

acqua (l)(a)



θ è basso perché tiene bene

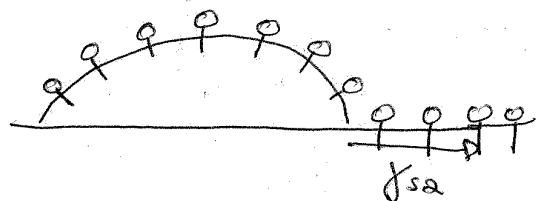
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sa} - \gamma_{so}}{\gamma_{oa}} < 1$$

\Downarrow

$$\gamma_{oa} > \gamma_{sa} - \gamma_{so} > 0$$

Se aggiungiamo

tensioattivo
 \Downarrow
 micelle di
 sotto
 \Downarrow
 no in olio
 tanto in interfaccia



\Downarrow
 cambia brusco
 clunivisco

$$\gamma_{sa} - \gamma_{so} < 0 \Rightarrow \theta > 90^\circ$$

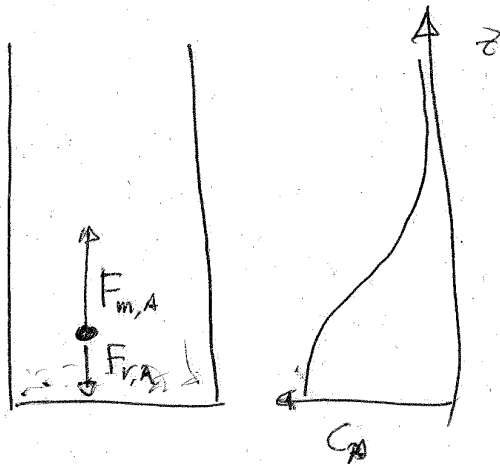
Man mano 2 lezioni

18

Relazione di Stokes-Einstein della diffusività

$$D_A = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

Possiamo usare la diffusione come due forze motrice VS resistente

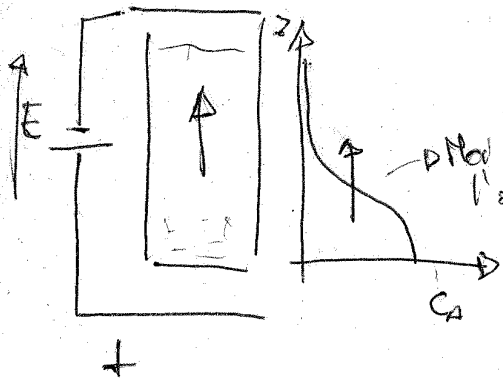


$F_{m,A}$ legata al potenziale chimico = $-\frac{1}{N_A} \frac{d\mu_A}{dz}$ ↗ pot. chimico

$F_{r,A}$ = forza che si muove in un liquido con densità η

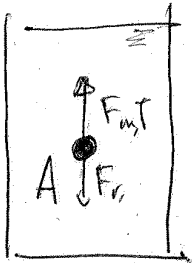
$$= -6\pi\eta a v$$

Valore b diffusione di una ione



Ma ci aspettiamo che lo ione si muova verso l'alto ma applichiamo campo elettrico per contrastare o accelerare

(19)



$$F_{m,T} = - \frac{1}{N_A} \frac{d\mu_A}{dz} = - \frac{k_B T}{c_A} \frac{dc_A}{dz}$$

Noi abbiamo immaginato come una steretta:
~~il~~ il meccanismo è analogo
 sia per molecole sia per particelle:
 molecole → diffusione
 particelle → moto browniano
 ↳ > 1 μm

interfacce costituite da solidi/soluzioni acquose

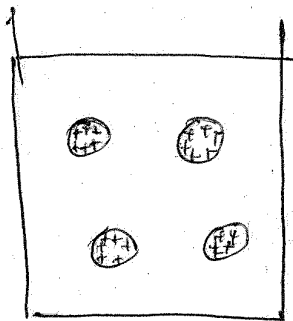
↳ Alle interfacce, se c'è acqua, sono sempre presenti fenomeni elettrici

↳ Ma quando bisogna considerarli?

Fasi finemente disperse.

↳ modo interfacciale
 ↳ modo elettrico

⚡
 Sospensioni di particelle colloidali (simile emulsioni)



polvere di Silice in acqua: mentre la immergo
 essa acquisisce una carica superficiale
 ben specifica e non casuale

Perché ~~acquascano~~ acquascano:

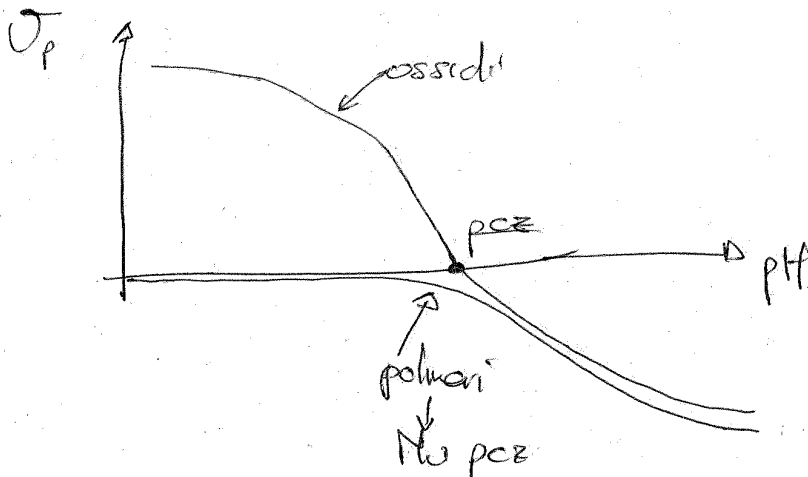
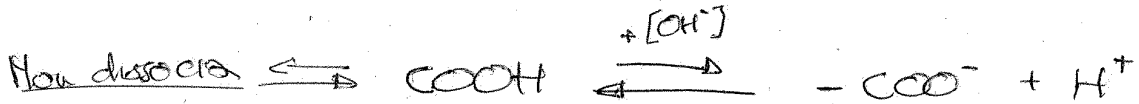
- 1) dissociazione di gruppi superficiali
- 2) dissoluzione selettiva di ioni
- 3) adsorbimento specifico di ioni
- 4) inclusione di cariche

(20)

~~24~~ - Polimeri (latte)
 $\approx 100 \text{ nm}$

- COOH (gruppi carbossidici)

↳ derivato da misurazioni o roba simile \Rightarrow solitamente sono molto pochi

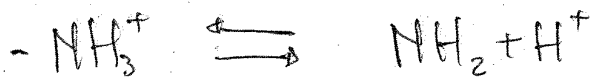
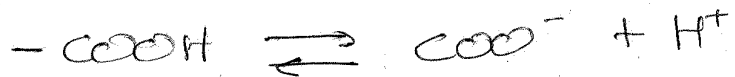


quasi sempre gruppi con carica negativa

Unico problema: sia M-OH sia COOH sono in realtà dei difetti della superficie \Rightarrow difficile determinare un unico pzc (tipo se produce a secco o no)

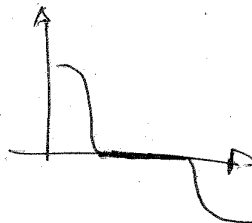
- Materiale di origine biologica:

Aminoacidi:



Molte cariche: tipo

perché molti gruppi



⇒ Quindi l'eccesso di Ag^+ cerca di (21)
 attaccarsi al cristallo e gli I^- (dato che sono
 molto pochi) tendono a staccarsi

⇒ cariche superficiali

che cos'è il pH e il pOH?

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \approx -\log_{10} [H^+]$$

$$pOH \approx -\log [OH^-]$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

Stessa cosa con i solidi ionici:

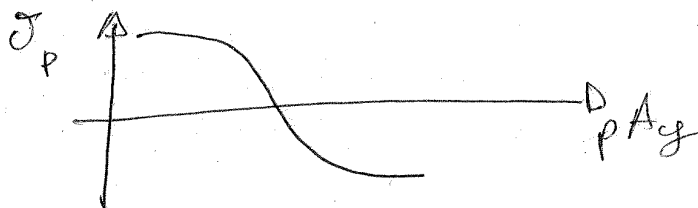
$$pAg^+ \approx -\log_{10} [Ag^+]$$

$$pI \approx -\log_{10} [I^-]$$

$$K_s = [Ag^+] \cdot [I^-]$$

$$pK_s = pAg + pI$$

Dal punto di vista nostro in questo caso si
 possono usare i ~~pH~~ pAg e i pI per definire
 nuovamente il pcz

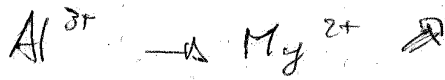
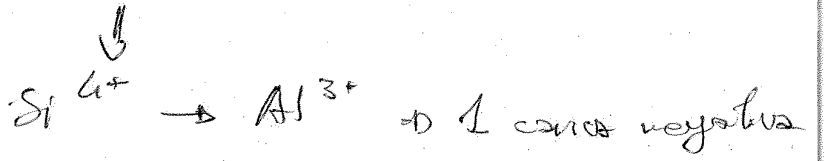


Inclusione di carica

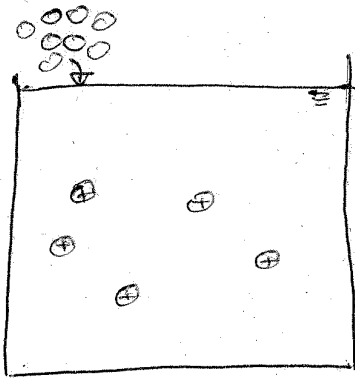
(22)

Argille

un silicio sostituito viene rimpiazzato da Al



localizzato all'interno del cristallo ed in più arrivano anche l'altra carica superficiale dato che sono ossidi

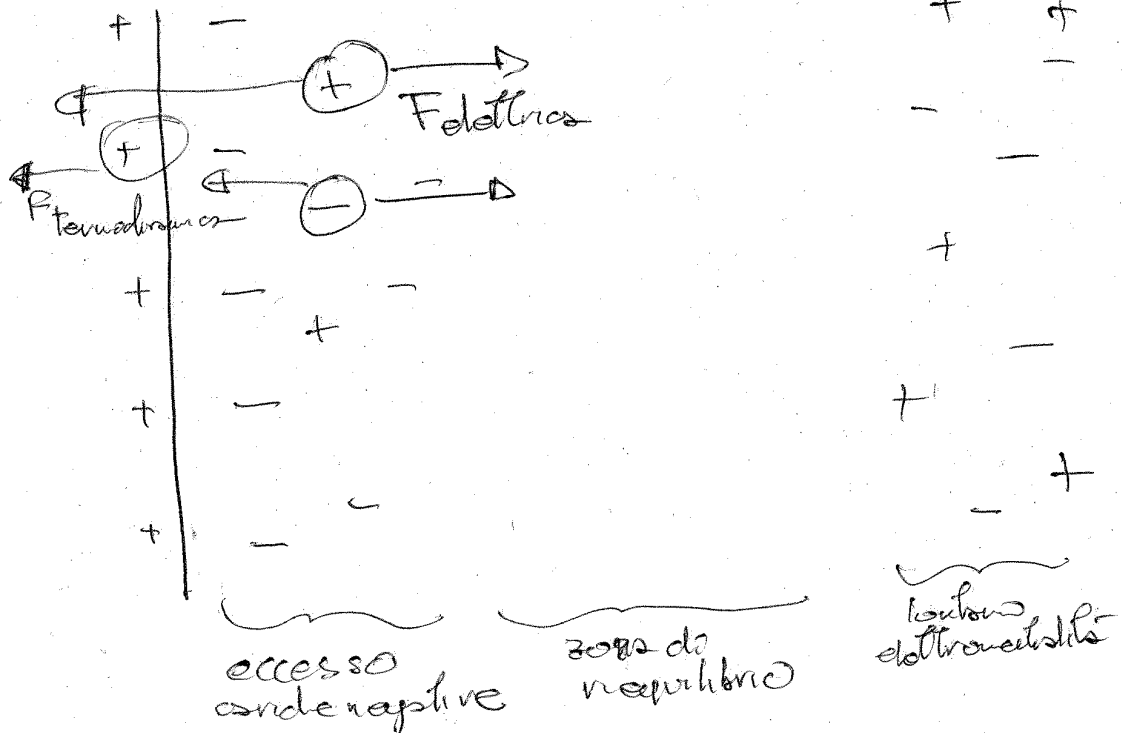


Dato che prima era neutro dopo dovrà anche esserlo

⇒ quindi dove sono finiti i -

solido

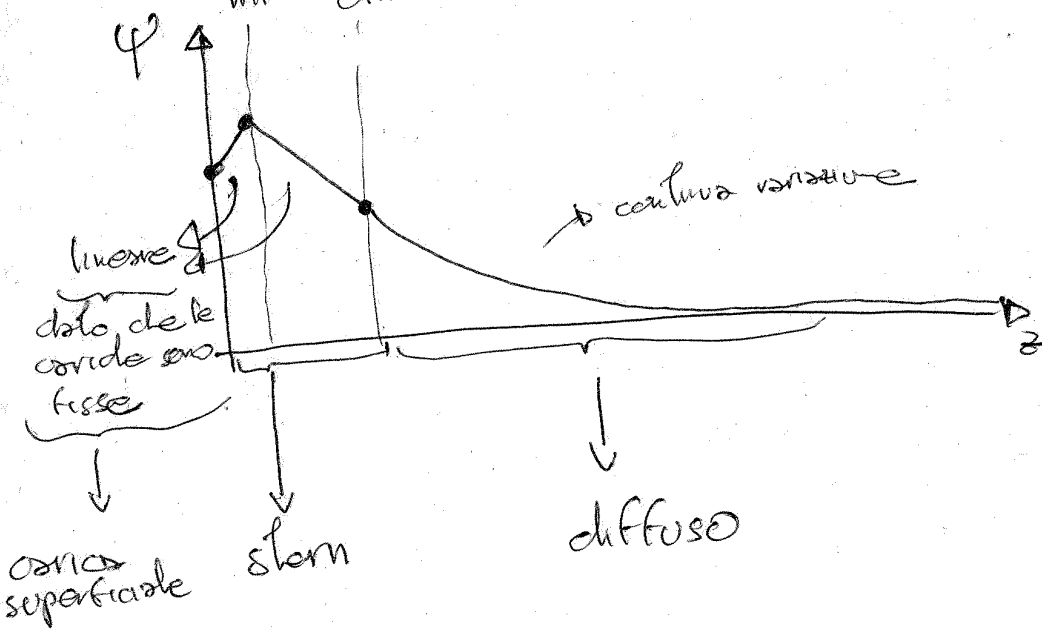
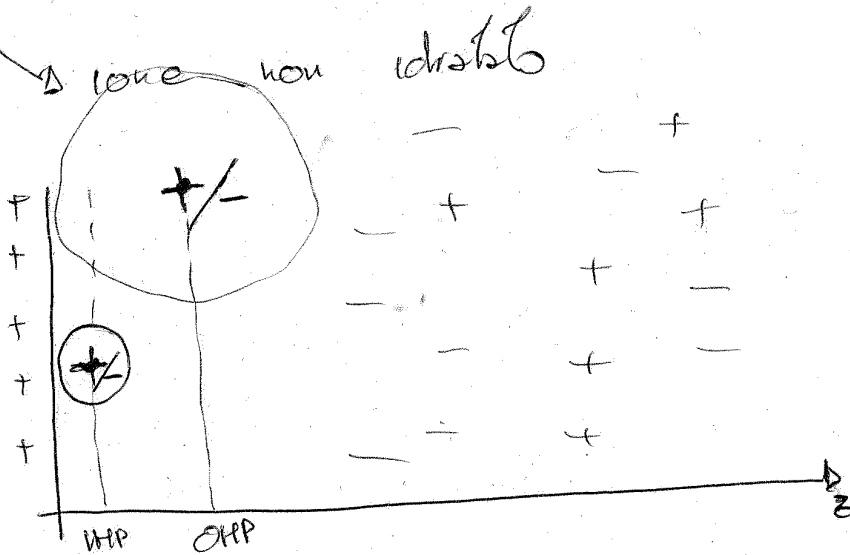
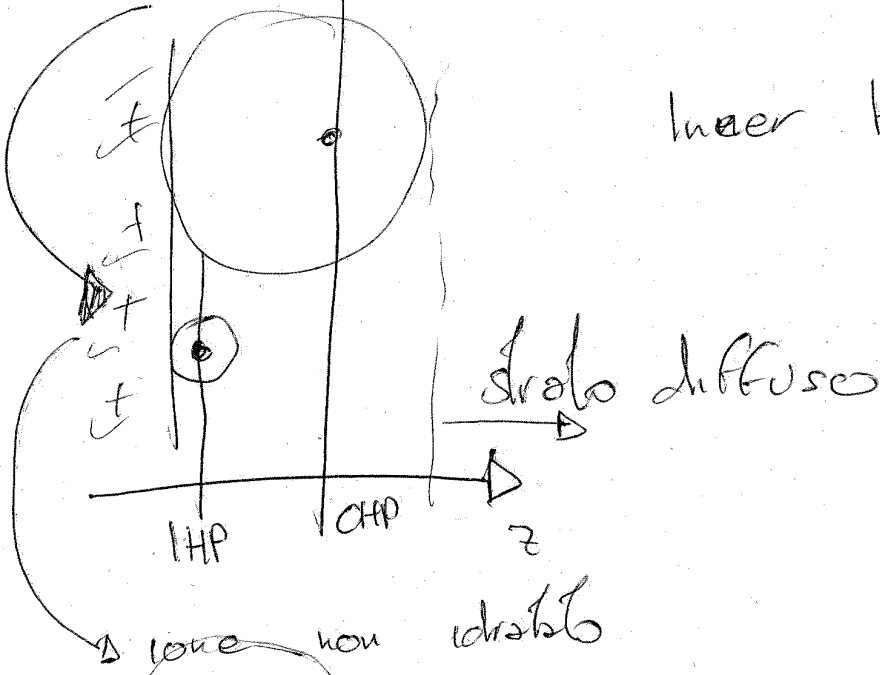
liquido



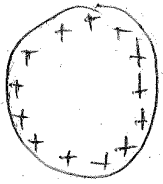
(23)

low absorbati in maniera specifica

linear Helmholtz Plane



Perché la carica dentro il solido rimane costante? (24)



Legge di Gauss

$$\phi_E = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

All'interno il $\phi_E = 0$

$$\begin{aligned} \phi_E &= \oint_S \vec{E} \cdot \vec{n} dS = \\ &= 4\pi r^2 E_r \end{aligned}$$

se $\phi_E = 0$ allora $E_r = 0$

ma $\vec{E} = -\vec{\nabla} \psi$ ~~se~~ allora il gradiente è 0, allora non ho variazione.

Cose utili a noi:

legge di Gauss $\phi_E = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

legge di Poisson $\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

legame $\psi - E$ $\vec{E} = -\vec{\nabla} \psi \Rightarrow E = \frac{d\psi}{dx}$

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{C}{mV}$$

$$\epsilon_r \approx 80 \text{ (soluzioni acquose)}$$

(25)

⇒ le forze sussistenti sui nostri ioni sono:

$$F_{m,T} + F_{m,e} + F_{r,f} = 0$$



$$-\frac{1}{N_A} \frac{d\mu_i}{dx} + \left(-\frac{d\varphi}{dx}\right) z_i e - \cancel{6\pi \eta a v_i} = 0$$

↓
0 perché velocità media = 0

moltiplico per N_A (numero avogadro)

$$-\frac{d\mu_i}{dx} + \frac{d\varphi}{dx} z_i F = 0$$

$$\frac{d}{dx} (\mu_i + \varphi z_i F) = 0$$

Se la derivata è uguale a zero allora quello che sta qui è costante

$$\mu_i + \varphi z_i F = \text{costante}$$

$$\hookrightarrow \mu_{i0} + RT \ln C_i$$

$$\Rightarrow \mu_{i0} + RT \ln C_i + z_i F \varphi = \text{costante}$$

$$\hookrightarrow RT \ln C_i + z_i F \varphi = \text{costante}^*$$

$$\hookrightarrow \ln C_i = \frac{\text{costante}^*}{RT} - \frac{z_i F \varphi}{RT}$$

totte una costante

$$\ln C_i = K - \frac{z_i F \varphi}{RT}$$

(26)

Si può risolvere analiticamente solo quando:

- ψ_0 è molto piccolo (milliVoll)
- Le ioniche cariche presenti hanno un elettrolita simmetrico ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{++} \text{SO}_4^{--}$)

Primo caso:

Approssimazione che si fa è:

$$\left| \frac{z_i F}{RT} \psi \right| \ll 1 \quad \text{App. di Debye}$$

Quindi esprimiamo in serie di Taylor

$$e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \approx 1 - \frac{z_i F}{RT} \psi$$

Quindi la sommatoria diventa

$$\begin{aligned} \sum_i z_i C_{b,i} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} &\approx \sum_i z_i C_{b,i} \left(1 - \frac{z_i F}{RT} \psi \right) = \\ &= \underbrace{\sum_i z_i C_{b,i}} - \sum_i \frac{z_i^2 C_{b,i} F}{RT} \psi \end{aligned}$$

Assomiglia a ciò che avviene dello prima

$$\rho_q = \sum_i C_i z_i F \quad \text{ma nel cuore del liquido}$$

$$\rho_{q,b} = \sum_i C_{b,i} z_i F = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2\psi \\ \psi = 0 \quad x \rightarrow \infty \\ \psi = \psi_p \quad x = 0 \end{array} \right.$$

studiare perché? 27
 costruire il polinomio caratteristico

$$\lambda^2 = K^2 \Rightarrow \lambda_1 = +K$$

$$\lambda_2 = -K$$

$$\begin{aligned} \psi &= A_1 e^{\lambda_1 x} + A_2 e^{-\lambda_2 x} = \\ &= A_1 e^{Kx} + A_2 e^{-Kx} \end{aligned}$$

Prima condizione contorno

$$\psi = 0 \quad x \rightarrow \infty$$

$$A_1 e^{Kx} + \cancel{A_2 e^{-Kx}} = 0$$

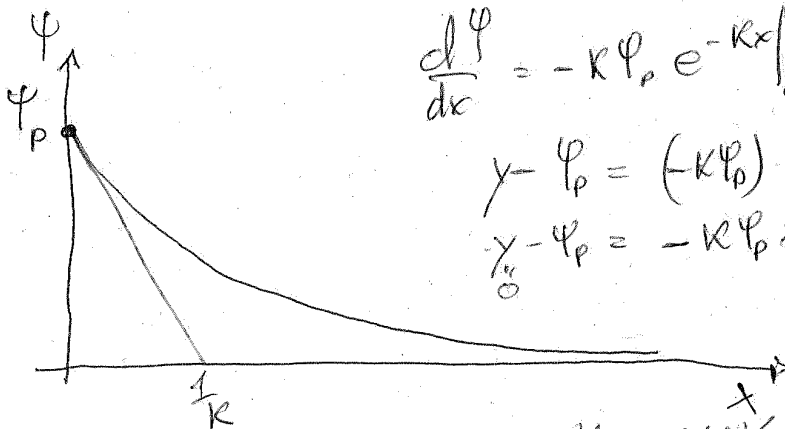
↳ Questo equivarrebbe

$$\Rightarrow A_2 = 0$$

$$\psi = \psi_p \Rightarrow x = 0$$

$$\psi_p = A_2 \underbrace{e^{-Kx}}_1 \Rightarrow A_2 = \psi_p$$

$$\psi = \psi_p e^{-Kx}$$



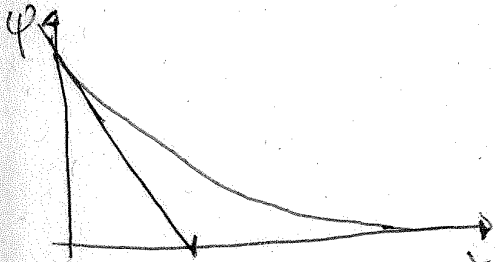
$$\frac{d\psi}{dx} = -K\psi_p e^{-Kx} \Big|_0 = -K\psi_p$$

$$y - \psi_p = (-K\psi_p)(x - 0)$$

$$\frac{y}{\psi_p} - \psi_p = -K\psi_p x$$

$$\begin{aligned} + \frac{\psi_p}{\psi_p} &= +K\psi_p x \\ \frac{1}{K} &= x \end{aligned}$$

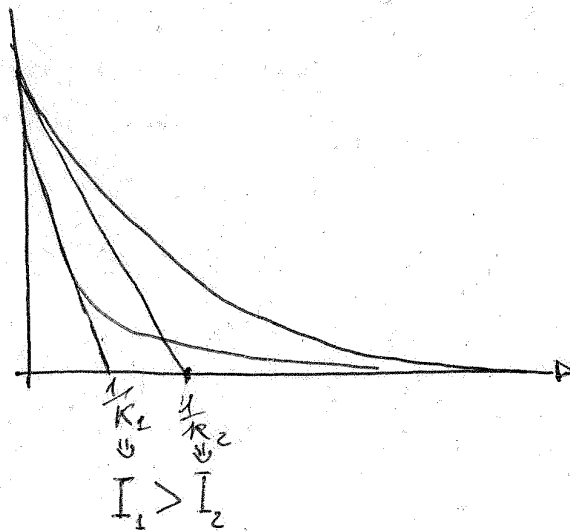
Modello di Gouy-Chapman : distribuzione di cariche nel liquido (28)



$\frac{1}{K}$ = lunghezza di Debye : idea dello spessore in cui si esauriscono i fenomeni elettrici 2-3 volte lunghezza di Debye.

$$K = F \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}$$

Forza ionica è l'unico fattore che modifica sostanzialmente la lunghezza di Debye.



I cariche si comprime vicino al solido

Esercizio	T = 298 K	molto diluito			
calcolare $\frac{1}{K}$	$I = [\text{mol/l}]$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
	$\frac{1}{K} = [\text{nm}]$	30 nm	10 nm	3 nm	1

$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_{i}$

$\text{NaCl } 1M \rightarrow I = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 1 + (-1)^2 \cdot 1) = 1M$

$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1M \rightarrow I = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 2 + (-2)^2 \cdot 1) = 3M$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ } 1M \rightarrow I = \frac{1}{2} (3^2 \cdot 2 + (-2)^2 \cdot 3) = 15M$

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 n}{dr^2} = k^2 \frac{n}{r} \Rightarrow \frac{d^2 n}{dr^2} = k^2 n$$

(29)

$$\lambda^2 = k^2 \quad \begin{cases} \lambda_1 = +k \\ \lambda_2 = -k \end{cases}$$

$$\hookrightarrow \eta = A_1 e^{kr} + A_2 e^{-kr}$$

Risostituisco

$$\psi = \frac{\eta}{r} = \frac{A_1}{r} e^{kr} + \frac{A_2}{r} e^{-kr}$$

$$1) \psi_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad \psi = \frac{A_1}{\infty} e^{k\infty} + \frac{A_2}{\infty} e^{-k\infty}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi = \frac{A_1}{r} e^{kr} \Rightarrow A_1 = 0 \text{ altrimenti } r \text{ vincerebbe con l'esponentiale}$$

quindi rimane $\downarrow 0$

$$2) \psi_{r=2} = \psi_p$$

$$\psi_p = \frac{A_2}{2} e^{-ka} \Rightarrow A_2 = 2\psi_p e^{ka}$$

$$\hookrightarrow \psi = \frac{2\psi_p}{r} e^{k(a-r)} = \psi_p \frac{2}{r} e^{-k(r-a)} \text{ (sfera)}$$

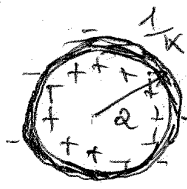
$$\psi = \psi_p e^{-kx} \text{ (pavale)}$$

Quando si può usare l'interfaccia piana?

1- Se la centro curvatura è in uno spessore molto minore del raggio della particella

$$\hookrightarrow \frac{1}{k} \ll a$$

$$ka \gg 1$$



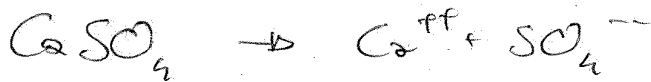
Il risultato è

$$Q_D = -4\pi\epsilon_0\epsilon_r \varphi_p z(1+ka)$$

(30)

$$Q_P = -Q_D$$

L'altro caso di soluzione è quando il nostro elettrolita è simmetrico:



Non usiamo la formula: ci dà solo il risultato.

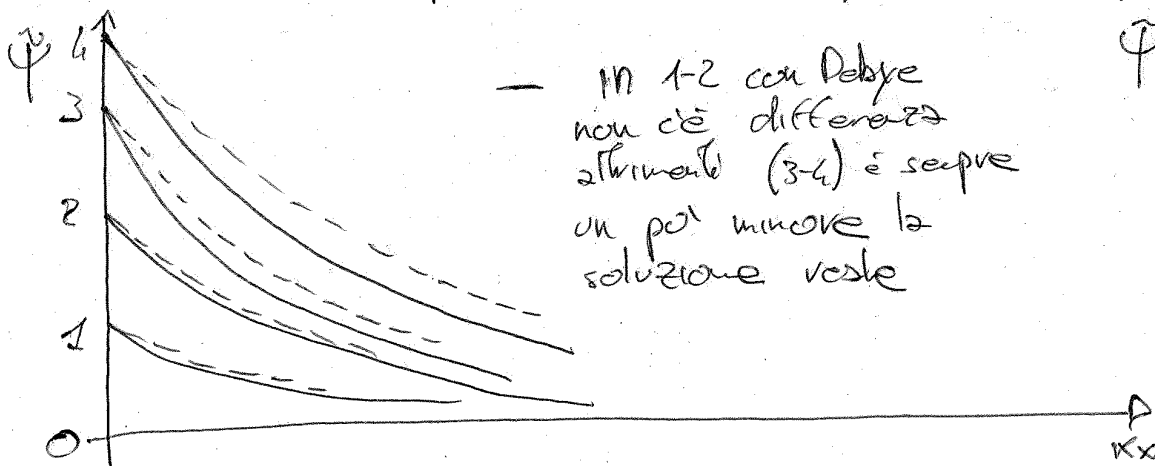
$$\varphi = \frac{zRT}{zF} \ln \frac{1 + \tanh\left(\frac{zF}{4RT} \varphi_p\right) e^{-kx}}{1 - \tanh\left(\frac{zF}{4RT} \varphi_p\right) e^{-kx}}$$

Lo singolo elettrolita simmetrico con interfaccia piana

$$Q_D = - \frac{2k\epsilon_0\epsilon_r RT}{zF} \sinh\left(\frac{zF}{2RT} \varphi_p\right)$$

Non fa ipotesi sul φ_p

Se confronto il potenziale di Debye con questo



— in 1-2 con Debye non c'è differenza altrimenti (3-4) è sempre un po' minore la soluzione vede

$$\tilde{\varphi} = \frac{zF}{RT} \varphi$$

Oppure calcolo $[Na^+]$ e $[Cl^-]$ così

31

$$C_i = C_{b,i} e^{-\frac{zF}{RT} \cdot \psi_p e^{-kx}}$$

$$[Na^+] = 10^{-3} \cdot e^{-\frac{1 \cdot 96500}{8314 \cdot 298} \cdot \psi_p e^{-\frac{k}{2314 \cdot 298} x}}$$

se $x=0$

$$10^{-3} e^{-\frac{96500 \cdot 0,0025}{8314 \cdot 298} \cdot 1}$$

se $x = \frac{1}{k}$

$$10^{-3} e^{-\frac{96500}{8314 \cdot 298} \cdot e}$$

$$[Na^+] = 1,27 \cdot 10^{-20}$$

$$[Cl^-] = 8,22 \cdot 10^{-10}$$

Non corretti, uscì prima

Trovare σ_p in sol. acquosa NaCl $10^{-3} M$

$$T = 25^\circ C$$

$$\psi_p = 20 mV$$

interfaccia piana

concentrazione di ioni Ag^+ superficiali in eccesso rispetto a carica nulla

$$\sigma_D = -\epsilon_r \epsilon_0 K \cdot \psi_p \Rightarrow \sigma_p = \epsilon_r \epsilon_0 K \cdot \psi_p$$

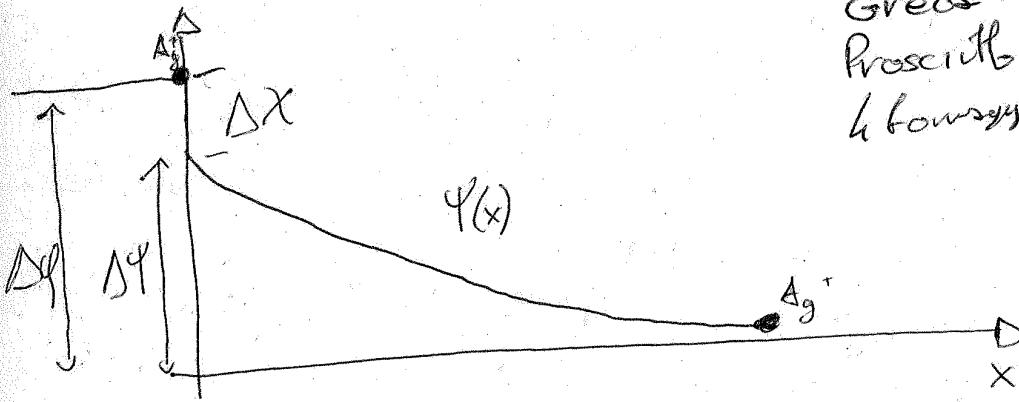
$$K = F \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_r \epsilon_0 RT}}$$

$$\sigma_p = \frac{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0}}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0}} \cdot \sqrt{\frac{2I}{RT}} F \psi_p =$$

$$= \frac{\sqrt{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}}{\sqrt{8314 \cdot 298}} \sqrt{2} \cdot 96500 \cdot 0,02 = 1,46 \cdot 10^{-3} \frac{C}{m^2}$$

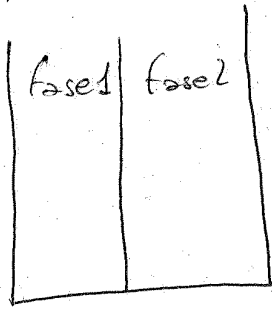
Solido ionico AgI
 Equilibrio termocinetico

Ora studieremo 32
 ψ dalla composizione della fase liquida



Gravità oltre qualche
 proscribed dove
 è l'omogeneo

Andiamo a imporre le cond. di equilibrio per
 le ioni Ag^+ uno al fondo e l'altro
 sono in equilibrio fra loro



Il potenziale chimico deve
 essere uguale nelle due
 fasi

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

↓
 fisicamente è il lavoro minimo
 che dobbiamo compiere per
 prendere una molecola
 da un punto infinito
 e portarla in fase 1

$$\underbrace{\frac{\mu_i^1}{N_{Av}} + z_i e \cdot \psi^1}_{\text{lavoro minimo per fase 1}} = \frac{\mu_i^2}{N_{Av}} + z_i e \psi^2$$

lavoro minimo
 per fase 1

↓
 Se sono in equilibrio questo
 lavoro minimo deve essere
 uguale per la fase 2

$$\mu_i + z_i F \psi = \text{costante}$$

(33)

$$RT \ln \frac{N_{Ag^+}}{PCZ} + z_{Ag^+} F \varphi_p = RT \ln \frac{C_{Ag^+}}{C_{Ag^+}^{PCZ}}$$

di solito cambia pochissimo
come abbiamo visto prima
→ fissiamo $= 0$

$$z_{Ag^+} F \varphi_p = RT \ln \frac{C_{Ag^+}}{C_{Ag^+}^{PCZ}}$$

$$\varphi_p = \frac{RT}{z_{Ag^+} F} \ln \frac{C_{Ag^+, b}}{C_{Ag^+, b}^{PCZ}} \quad \left. \vphantom{\varphi_p} \right\} \text{ simile a pile di Nernst}$$

fissata la C_{Ag^+} nel bulk allora fissiamo φ_p
per quello che sono chiamati ioni di potenziale

$$\sigma_p = K \epsilon_0 \epsilon_r \varphi_p$$

Stimare il potenziale di parete può essere molto difficoltoso
e quindi solitamente si usano vari sistemi per ogni
materiale

Quali sono le incognite:

$$C_{H^+,sup}, \Gamma_{A^-}, \Gamma_{AH}, \psi_p$$

⇒ dovrebbe essere risolvibile chiedendo come risultato la ψ_p

$$\left\{ \begin{aligned} K_2 &= \frac{C_{H^+,sup} \cdot \Gamma_{A^-}}{\Gamma_T - \Gamma_{A^-}} \\ \Gamma_T &= \Gamma_{A^-} + \Gamma_{AH} \end{aligned} \right. \Rightarrow \Gamma_{A^-} (K_2 + C_{H^+,sup}) = K_2 \cdot \Gamma_T$$

$$F \cdot \Gamma_{A^-} = \frac{K_2 \cdot \Gamma_T}{K_2 + C_{H^+,sup}} \cdot F$$

$$C_{H^+,sup} = C_{H^+,bulk} e^{-\frac{zF}{RT} \psi_p}$$

$$\Gamma_{A^-} \cdot F = K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p$$

$$K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p = \frac{K_2 \Gamma_T}{K_2 + \frac{C_{H^+,bulk}}{K_2}} e^{-\frac{zF}{RT} \psi_p} \cdot \frac{K_2}{K_2}$$

Orizz. risolviamo per ψ_p
manipolando per renderla più bella

$$1 + \frac{C_{H^+,bulk}}{K_2} e^{-\frac{zF}{RT} \psi_p} = \frac{F \Gamma_T}{K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p}$$

$$e^{-\frac{zF}{RT} \psi_p} = \left(\frac{F \Gamma_T}{K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p} - 1 \right) \frac{K_2}{C_{H^+,bulk}}$$

Applichiamo il ln

Inoltre bisogna tracciare σ_p in funzione di pAg (35)

$$\sigma_p(pAg)$$

con PCZ

$$pAg^{PCZ} = 4,0$$

In 10^{-5} non
verticale le condizionali

$$\sigma_p = K \epsilon_0 \epsilon_r \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{i,bulk}}{C_{i,bulk}^{PCZ}}$$

$$K = \sqrt{\frac{2\Gamma}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}$$

$$I = \frac{1}{2} \left[1^2 \cdot (C_{Ag^+}) + 1^2 (C_{Cl^-}) \right]$$

- ~~10^{-5}~~
- -4
- -3
- -2
- -1

~~6~~

trascurabile
da 10^{-6} in poi
(Nooooo bisogna
considerare $C_{NO_3^-}$ non
del C_{Cl^-})

$$I = \frac{1}{2} \cdot C_{Ag^+}$$

$$\sigma_p = \frac{\cancel{F} \epsilon_0 \epsilon_r \cancel{RT}}{\cancel{F} \epsilon_0 \epsilon_r \cancel{RT}} \frac{RT}{zF} \sqrt{3 \cdot \frac{1}{2} C_{Ag^+}} \ln \frac{C_{Ag^+}}{10^{-5} \cdot pAg^{PCZ}}$$

Gouy - Chapman (solido ionico)

- 1) punto di carica zero
- 2) concentrazione di elettroliti in soluzione
- 3) concentrazione di ioni che determinano il potenziale in soluzione

Da queste conosciamo tutto

$$1) \rightarrow \varphi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{i,b}}{C_{i,b}}$$

$$2) \varphi = \varphi_p e^{-\kappa x} \quad (\text{con Debye})$$

$$\varphi = \dots \quad (\text{se abbiamo solo 1 elettrolita})$$

simmetrico

$\varphi =$ calcolo numerico (se nessuno cond. è soddisfacibile)

$$3) C_i = C_{i,b} e^{-\frac{zF}{RT} \varphi}$$

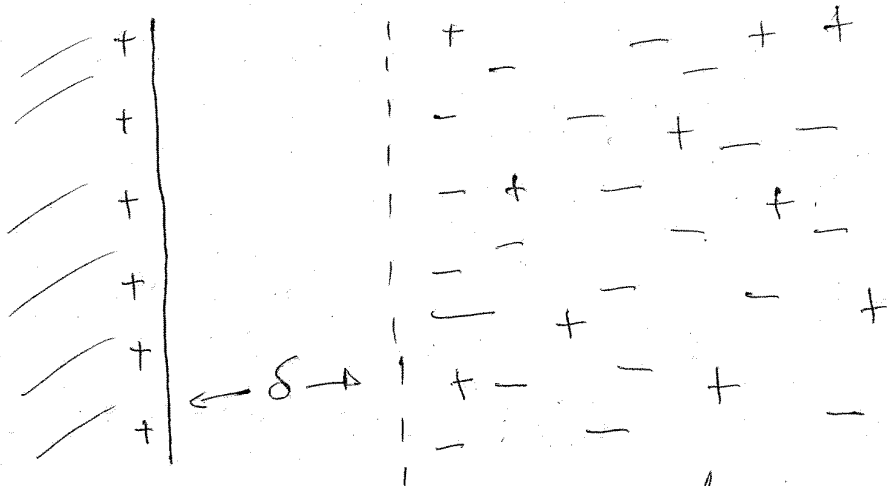
$$4) \sigma_p = -\sigma_0 = \kappa \epsilon_0 \epsilon_r \varphi_p \quad (\text{con Debye})$$

$$= \dots \quad (\text{altra relazione con il})$$

simmetrici

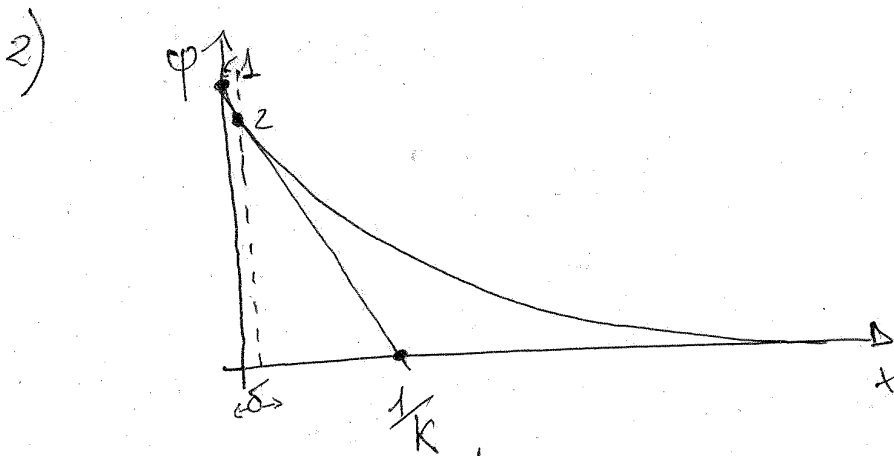
= calcolo numerico

Strato di Stern



Noi l'abbiamo sempre trascurato: quando è lecito non considerarlo?

1) Quando non c'è fenomeno di assorbimento solutivo (specifico)



Quando $\delta \ll \frac{1}{k}$

ovvero quando il potenziale in 1 (ϕ_1) è quasi identico a 2 (ϕ_2)

Strato di Stern a 1-2-3 molecole d'acqua
 a decimi di nanometri
 a 1-2-3 nanometri per esser sicuri

granularità applicata

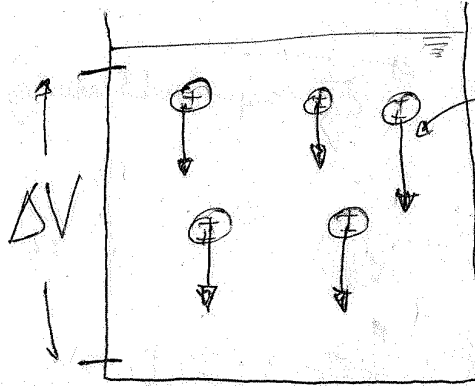
fenomeno indotto

38

moto → solido (liquido fango)

campo elettrico → potenziale di sedimentazione

generato un campo elettrico

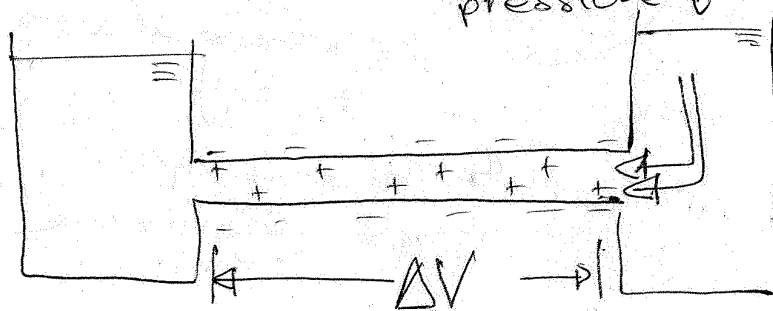


lascio sedimentare o applico una centrifuga

liquido (solido fango)

campo elettrico potenziale di scorrimento

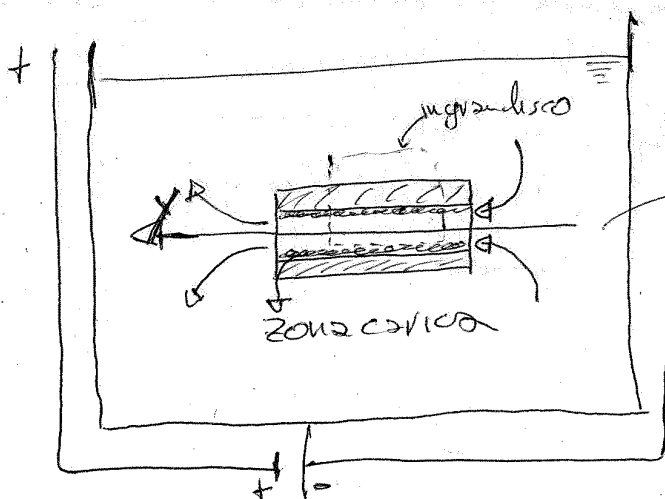
applico una pressione



campo elettrico generato

Analizziamo meglio i primi due fenomeni

Electroosmosi

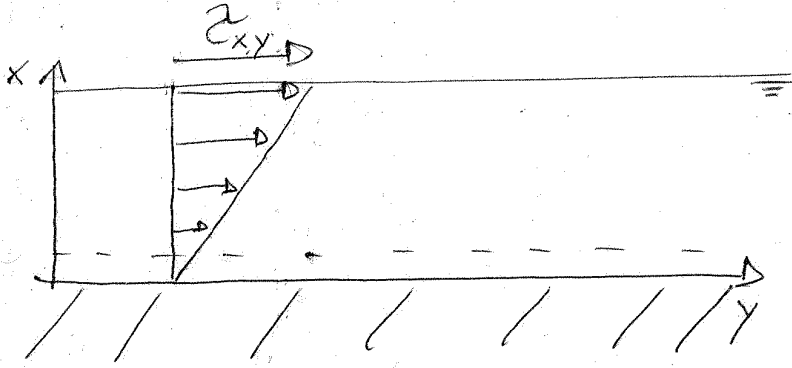


tubicino immerso in H₂O con campo elettrico esterno

sistema preso su asse X = asse del tubo (2D)

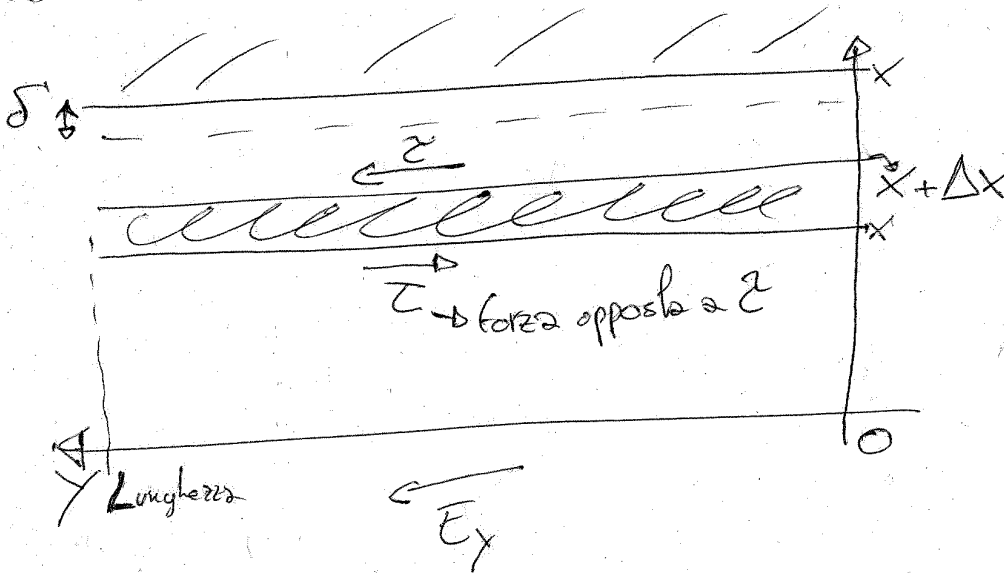
Come si muove il liquido?

39



Applico una forza di taglio e ottengo un gradiente di velocità.

Nel nostro caso \Rightarrow prendiamo una porzione $x+\Delta x$ e facciamo bilancio di forze



$$\rho_g \cdot L \cdot P \cdot \Delta x \cdot E_y + \tau \cdot L \cdot P \Big|_{x+\Delta x} - \tau \cdot L \cdot P \Big|_x = 0$$

profondità

$$\frac{\tau|_{x+\Delta x} - \tau|_x}{\Delta x} + \rho_g E_y = 0$$

per $\Delta x \rightarrow 0$ diventa la derivata

$$\Rightarrow \frac{d\tau}{dx} + \rho_g E_y = 0$$

40

$$\mu \frac{dV_x}{dx} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d\varphi}{dx}$$

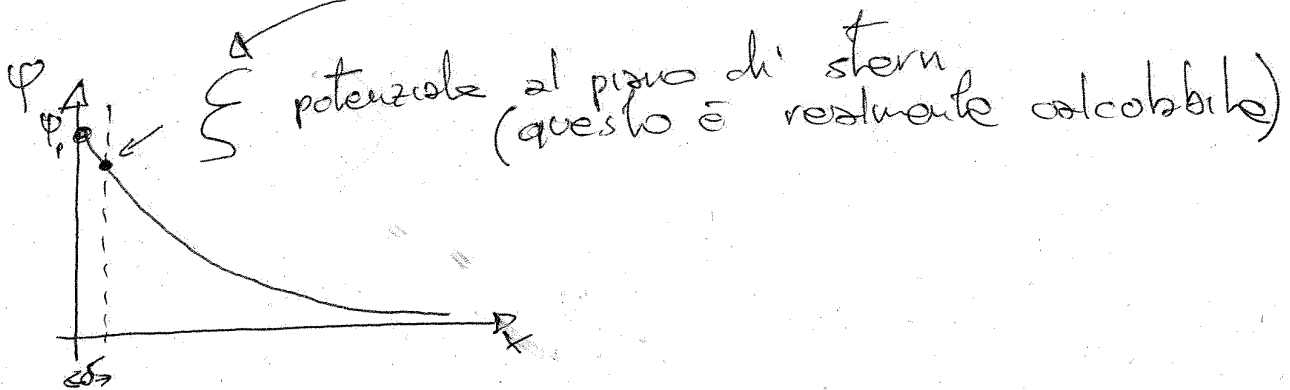
Integriamo da zero ma solo fino alla $x_s =$ piano di scorrimento

$$\mu \int_0^{x_s} \frac{dV_x}{dx} = \epsilon_0 \epsilon_r \int_0^{x_s} \frac{d\varphi}{dx}$$

$$\mu (V_y|_{x_s} - V_y|_0) = \epsilon_0 \epsilon_r (\varphi|_{x_s} - \varphi|_0)$$

↓
Veloce al piano di scorrimento è 0

questo è 0 perché centro tubo



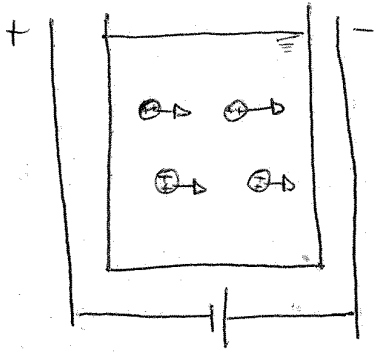
$$V_y|_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r E_y}{\mu} \Sigma$$

Σ è prossimo a φ_p se $\frac{1}{k}$ è molto più grande di ϵ (stern)

Elettroforesi:

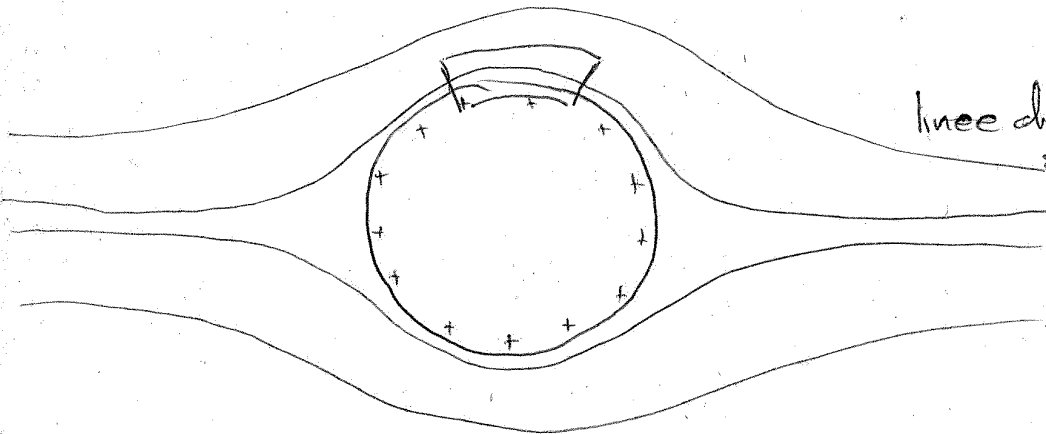
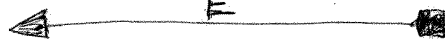
(41)

Applicazioni: - Deposizione di pigmenti



- Miscela del poliestere ξ
- Separazione di proteine e ormoni

↳ Consideriamo una particella con carica superficiale



linee del campo elettrico se la particella è isolante.

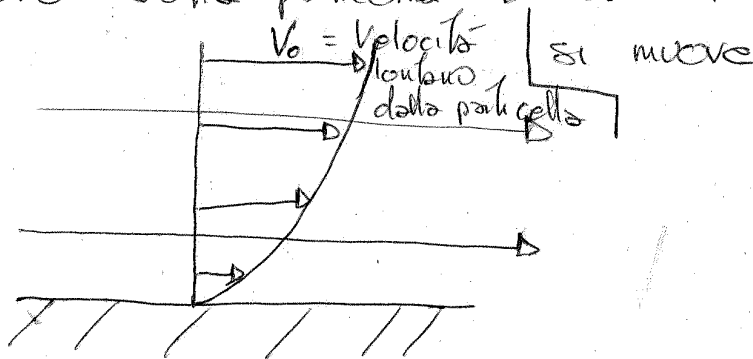
Con che velocità si muoverà questa particella?

1^a soluzione: Smoluchowski

- Spessore dello strato di ioni molto piccolo:

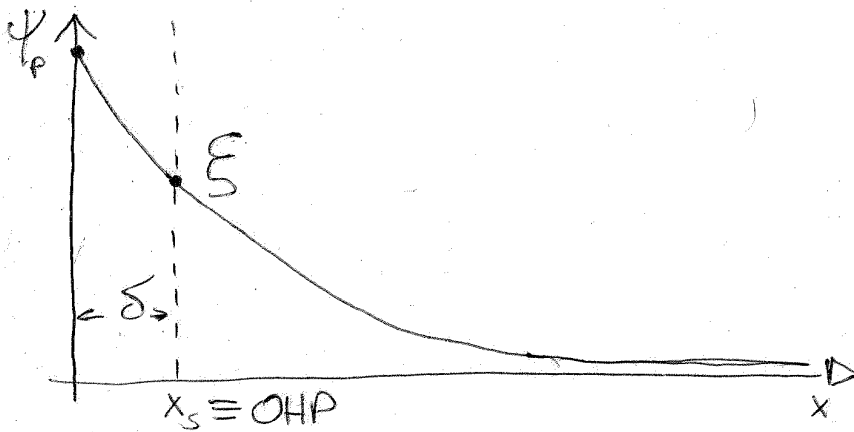
$$\lambda \gg \frac{1}{K}$$

Mi metto sulla particella \Rightarrow vedo il liquido che



Stessa soluzione del moto elettroosmotico! \Rightarrow stessa soluzione

42



Una volta che abbiamo ξ possiamo approssimare x_s con lo strato di Helmholtz (δ) e quindi stimare ψ_p

- 1) ξ valutato su OHP
- 2) no adsorbimento specifico

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\rho_f \quad \text{la integriamo tra } x^* \text{ (un punto dentro OHP) e } x \text{ che tende } \infty$$

$$\int_{x^*}^{\infty} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = - \int_{x^*}^{\infty} \rho_f dx$$

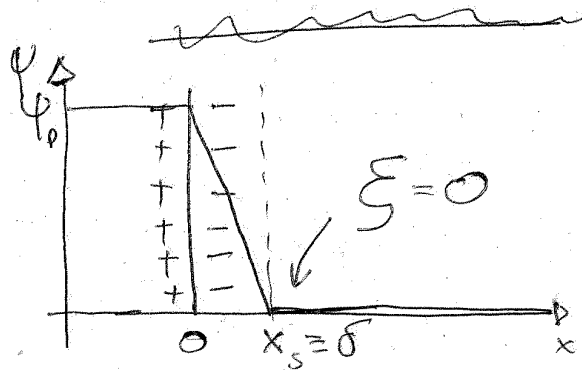
$$\epsilon_0 \epsilon_r \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=\infty} - \epsilon_0 \epsilon_r \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=x^*}$$

in qualunque punto x^* sia lì dentro il nostro risultato non cambia perché lì dentro non c'è carica

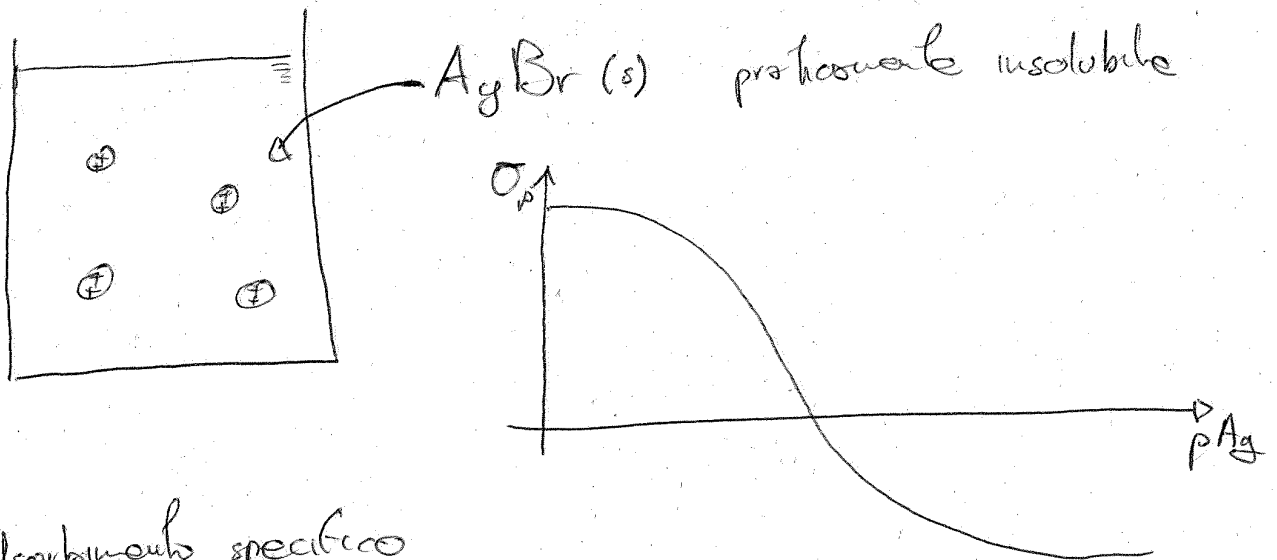
$$\epsilon_0 \epsilon_r \left(\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{\infty} - \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x^*} \right) = -Q_D = Q_P$$

$$- \epsilon_0 \epsilon_r \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x^*} = Q_P$$

Mentre se ci sono ioni adsorbibili in modo specifico il nostro ξ potrebbe già essere $= 0$ ma solamente perché compensato dagli ioni adsorbibili. (43)

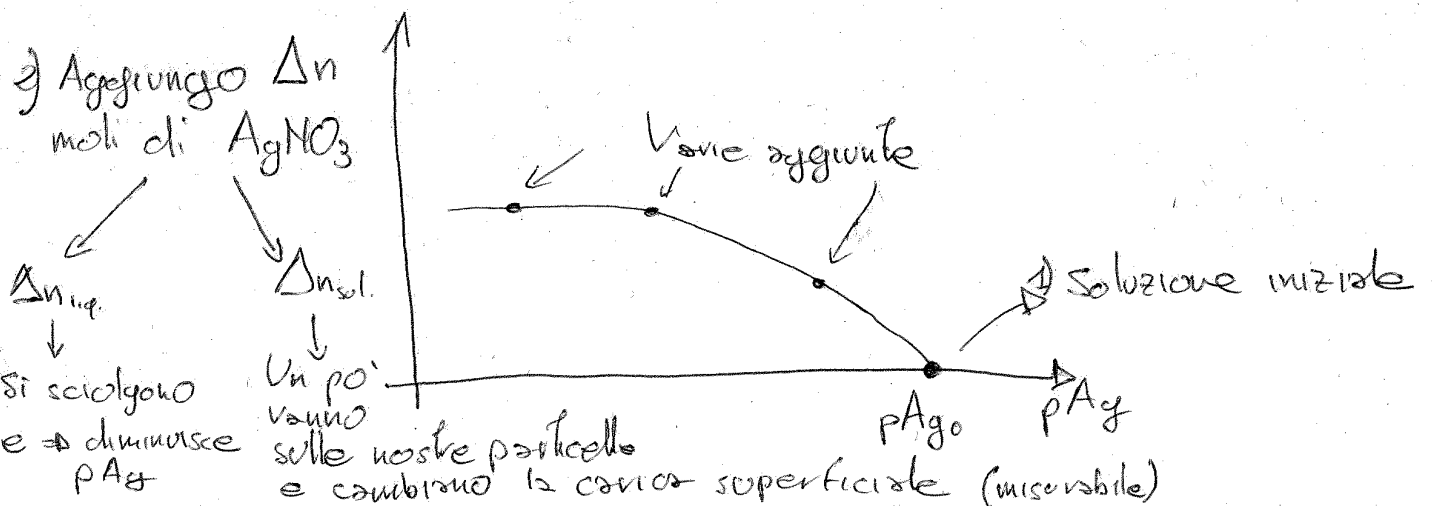


Altra informazione che si può avere è σ_p in modo sperimentale



No adsorbimento specifico

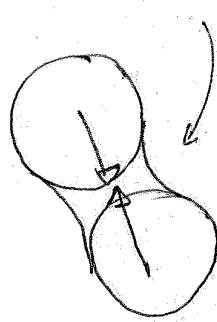
Per ottenere σ_p misureremo $\Delta \sigma_p$



3) Forze steriche (polimeri)

(44)

4) Forze capillari (ponti di fluidi o gas)



Tutte su scale dei 10-200 nm \approx dimensione delle particelle
~~che~~ - a queste si sottostanno

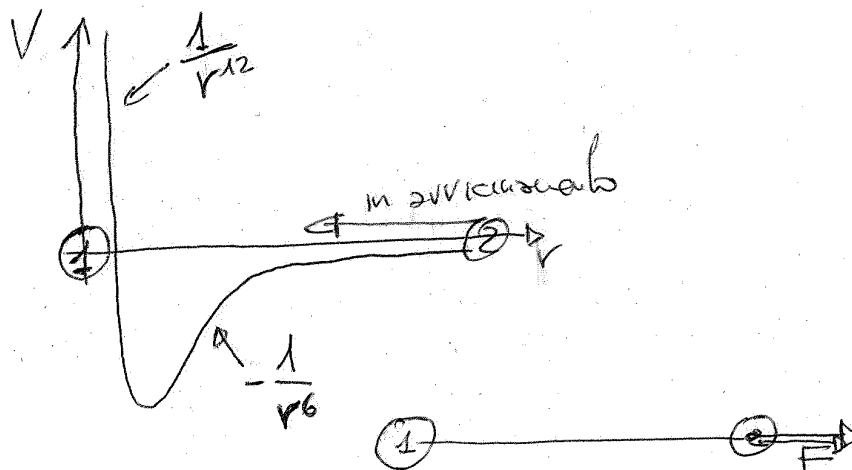
5) Forze a corto raggio (idrofilia, idrofobia)

Parleremo poco dei polimeri anche se è il metodo sperimentale più usato per controllare le sospensioni

Forze di VdW

Consideriamo molecole di un gas:

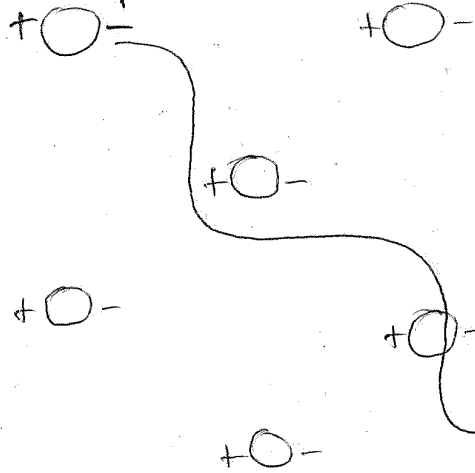
le interazioni sensibili si possono classificare con una energia potenziale



$$F = - \frac{dV}{dr}$$

Caratteristiche peculiare delle forze di London

Generazione casuale del dipolo



Effetto collettivo su scale dell'ordine dei nanometri

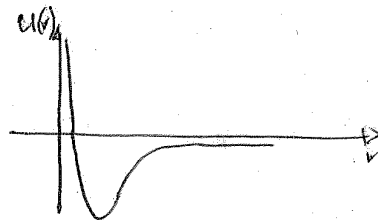
propagazione molto veloce

Interazione quasi additiva

Forze piuttosto grande e che agisce su scale di 10 nm - 20 nm

Piccolo riassunto

$$F = - \frac{du}{dr}$$

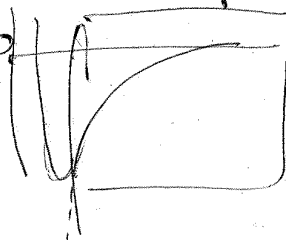


L = per avvicinare le due molecole =
 ↓
 lavoro reversibile

$$\int_{\infty}^r (-F) dr = \int_{\infty}^r \frac{du}{dr} dr = u(r) - \underbrace{u(\infty)}_0 = u(r)$$

$$u(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

descrive bene l'energia potenziale fino al minimo



$$U(m_1, p_2) = \int_{V_2} -\frac{B}{r^6} \cdot q_2 \cdot 2\pi y \, dx \, dy$$

esprimiamo r in funzione di x e y

$$r^2 = (R+x)^2 + y^2$$

$$= \int_{x=0}^{\delta} \int_{y=0}^{\infty} -\frac{B}{((R+x)^2 + y^2)^3} q_2 \cdot 2\pi y \, dx \, dy = \text{tabella integrali} =$$

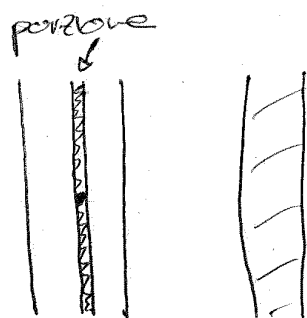
$$= -\frac{\pi B q_2}{6} \left\{ \frac{1}{R^3} - \frac{1}{(R+\delta)^3} \right\}$$

2) Ora sommiamo su tutta la p_1

$$U_{p_1, p_2} = \int_{V_1} U_{m_1, p_2} \cdot q_1 \, dV_1 = ~~\dots~~$$

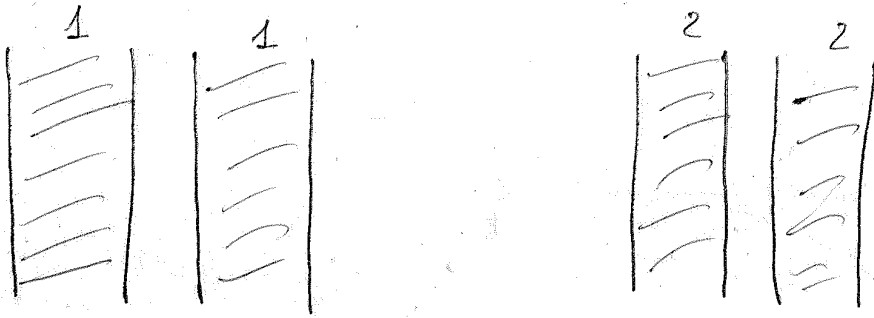
$$= \frac{-\pi B q_2}{6} \left\{ \frac{1}{R^3} - \frac{1}{(R+\delta)^3} \right\} q_1 \int dR$$

$$h < R < h + \delta$$



67

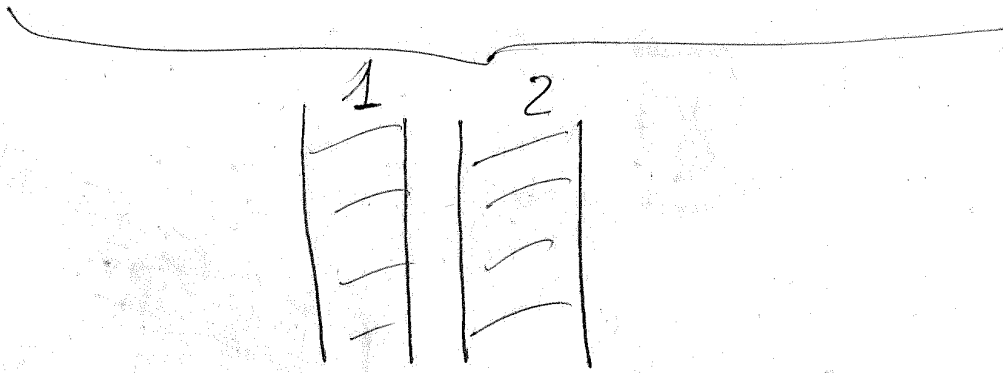
Che cosa è questa costante ?



Miscelazione
vicaria

A_{11}

F
 \downarrow
 A_{22}



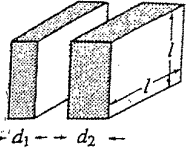
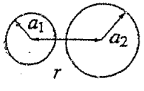
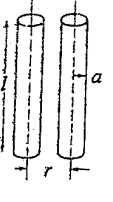
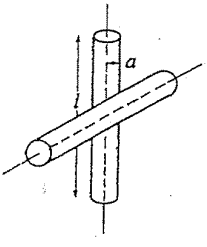
\downarrow
 F
 \downarrow
 $A_{12} = ?$ correla con $A_{11} - A_{22}$

$$\begin{cases} A_{12} = \pi^2 q_1 q_2 B \\ A_{11} = \pi^2 q_1^2 B \\ A_{22} = \pi^2 q_2^2 B \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{12} = \sqrt{\pi^2 q_1^2 B} \cdot \sqrt{\pi^2 q_2^2 B} \\ \sqrt{A_{11}} \cdot \sqrt{A_{22}} = A_{12} \end{cases}$$

Media geometrica

Table 5.1.

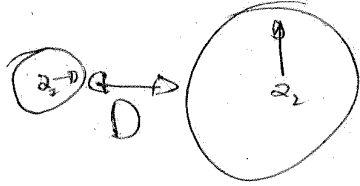
Geometry	Potential
	$-\frac{l^2 A}{12\pi} \left(\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+d_1+d_2)^2} + \frac{1}{(h+d_1)^2} + \frac{1}{(h+d_2)^2} \right)$
	$-\frac{A}{6} \left(\frac{2a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right)$
	$-\frac{A l}{24 a} \left(\frac{a}{r-2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r-2a}{a} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \ln \frac{r-2a}{a} + \dots \right) \quad a \gg r - 2a$ $-\frac{3\pi}{8} A \frac{la^4}{r^5} \left(1 + \frac{25}{4} \frac{a^2}{r^2} + 31.9 \frac{a^4}{r^4} + 150.7 \frac{a^6}{r^6} + \dots \right) \quad l \gg r \gg a$ $-A \frac{a^4 l^2}{r^6} \left(1 - \frac{l^2}{2r^2} + \dots \right) \quad r \gg l$
	$-\frac{A}{6} \frac{a}{r-2a} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r-2a}{a} + \dots \right) \quad a \gg r - 2a$ $-\frac{\pi}{2} A \left(\frac{a}{r} \right)^4 \left(1 + \frac{5a^2}{r^2} + 21.875 \frac{a^4}{r^4} + \dots \right) \quad a \gg r$

From Mahanty & Ninham 1976.

(19)

$$F(D) \approx 2\pi \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 + a_2} U(D)$$

ρ
interazione fra due piastre
più facile da calcolare



Approssimazione di
Derjaguin

App. valida in ogni caso con
ogni tipo di forza (elettrica, ecc...)

e funziona bene se

$$D \ll a_1, a_2$$

Prima abbiamo calcolato nel vuoto e se c'è un
mezzo 3 questa viene sempre schemata

Si usa una teoria più recente di Lifshitz
che parla alla stessa interazione fra due
piastre tramite per la costante A

$$A_{12(3)} = A_{12(3)}^{(0)} + A_{12(3)}^{(20)} \cdot f(\eta)$$

Queste sono
difficilmente misurabili
e \Rightarrow si usano vari
mezzi

in funzione della distanza
che dipende dalle costanti
di permittività in funzione
della frequenza