



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 417

DATA : 02/11/2012

A P P U N T I

MATERIA : Chimica Fisica Applicata

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 APPLICATA

15.09.09

prof. MARCO VANINI int. 4684

Consulenza | GIOVEDÌ 10.30 materiali 14.30 chimici
 libri sul portale della didattica → importante DISHAW "Introduction..."

esame scritto obbligatorio, orale facoltativo

scritto	orale	voto finale
< 24	NO	S
>= 24	NO	$\frac{S+24}{2}$
>= 24	SI	$\frac{S+0}{2}$

PROGRAMMA

1. Meccanica e termodinamica dell'interfaccia
2. Struttura dell'interfaccia solido-liquido (connette l'izzata da fenomeni elettrici)
3. Forze interfaciali nei sistemi dispersi e aggregazioni
4. Evoluzione di un sistema disperso

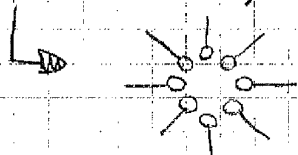
Si andrà a studiare:

- termodinamica chimica
- Meccanica molecolare
- Fenomeni di superficie (sistemi finemente dispersi → emulsioni di goccioline sottili, sospensioni di particelle sottili, dispersioni di liquidi)

APPLICAZIONI DEI FENOMENI DI SUPERFICIE

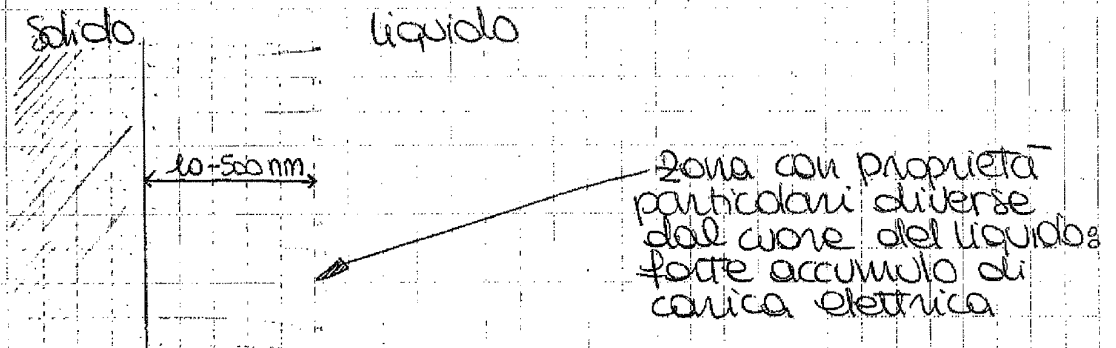
- Produzione di nanoparticelle

ad esempio impieghi farmaceutici (per avere una taglia specifica adatta al sangue), pesticidi, catalizzatori, pigmenti (es. vernici che non colano sul muro), investimenti, materiali per l'elettronica (bisogna controllare perfettamente la dimensione e la forma), il particolare è SELF ASSEMBLY (assunzione di una determinata conformazione)

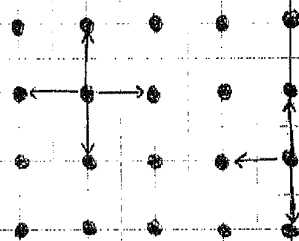


i sistemi si autoassemblano nella taglia desiderata incorporando sostanze chimiche da utilizzazione

es. Solido - liquido: c'è una zona all'interfaccia in cui le proprietà sono diverse dalla fase solida e dalla fase liquida.



Si creano queste zone perché in hanno forze di valenza da compensare:



Il reticolo cristallino della fase solida ha forze di valenza nel cuore compensate ma non all'interfaccia.

Meccanica dell'interfaccia

Meccanica in condizioni di equilibrio o di quasi equilibrio.

Si considera l'interfaccia come una superficie senza spessore con proprietà particolari.

Lavorando su scale grosse (es. goccia d' H_2O di 1mm di diametro) non si ha difficoltà ad individuare l'interfaccia. Lavorando su scale piccole (nm), è più difficile la localizzazione dell'interfaccia.

scala piccola



non ho più la precisione

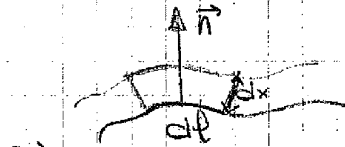
L'interfaccia ha una forza legata a una grandezza chiamata TENSIONE INTERFACIALE γ .

Vediamo il lavoro da compiere - consideriamo la porzione di contorno $d\ell$:

$$dL = d\vec{F} \cdot d\vec{x} = d\vec{F} \cdot \vec{n} dx$$

lavoro
 $d\vec{F}$ forza
 $d\vec{x}$ spostamento
scalare

\vec{n} è definito come prima.



$d\vec{F}$ dovrà essere maggiore di quello per tener tesa l'interfaccia come già detto quindi:

$$dF > \underbrace{\gamma d\ell}_{dF_{eq}} \vec{n}$$

CASO ESTREMO: L minimo

$$dL_{min} = d\vec{F}_{eq} \cdot \vec{n} dx \Rightarrow dL_{min} = \gamma d\ell \vec{n} \cdot \vec{n} dx$$

$$\text{essendo } \vec{n} \cdot \vec{n} = 1 \Rightarrow dL_{min} = \underbrace{\gamma d\ell dx}_{\substack{\text{superficie} \\ dA}} = \gamma dA$$

Vediamo il lavoro da fornire per unità di superficie (per incremento).

γ : \rightarrow forza per unità di lunghezza del contorno da applicare per tenere la superficie distesa $[N/m] = \gamma$

\rightarrow lavoro per unità di incremento della superficie da applicare per espandere la superficie in maniera quasi statica (lavoro minimo o reversibile) $[J/m^2] = \gamma$

Se n'ha una superficie solida n' utilizza il lavoro per unità di incremento.

$$dL_{rev} = \gamma dA$$

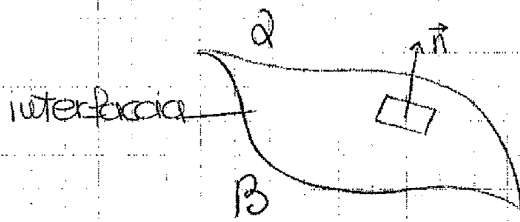
\hookrightarrow unità di superficie = area

$$\text{Se } P \text{ e } T = \text{cost} \rightarrow dL_{rev} = dG$$

L_{min} è legato a forze termodinamiche (dG)

\downarrow
energia libera di Gibbs

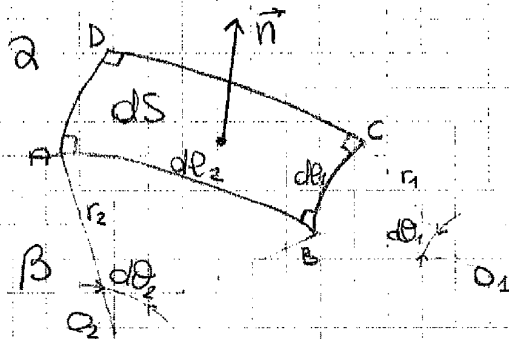
16.09.09



La pressione in fase α è \neq da quella in fase β . L'interfaccia crea un salto.

Per stabilire una tensione interfaciale, la P in α e β è vicino all'interfaccia, mi utilizza l'equazione di Young-Laplace.

Individuiamo sulla superficie un rettangolide di estensione infinitesima (tagliamo i due piani in modo \perp). Analizziamo le forze:



$$dS = dl_1 dl_2$$

area

La superficie avrà una certa curvatura quindi dl_1 mi approssima alla circonferenza migliore possibile. Questa circonferenza avrà una curvatura con centro in O e raggio r .

$$dl_1 = r_1 d\theta_1 \rightarrow \text{vale per } \overline{BC} \text{ e } \overline{AD}$$

\rightarrow esprime in radianti

stessa cosa per i lati dl_2 :

$$dl_2 = r_2 d\theta_2 \rightarrow \text{vale per } \overline{AB} \text{ e } \overline{DC}$$

Supponiamo di essere in condizioni statiche, vediamo l'equilibrio delle forze:

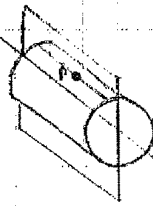
- forze di pressione (esercitate dal fluido)
- forze dovute alla tensione superficiale

Analizziamo solo le forze che agiscono sull'interfaccia - Mettiamoci di fronte al lato BC , avremo:



Si avrà un bilancio di forze in direzione n

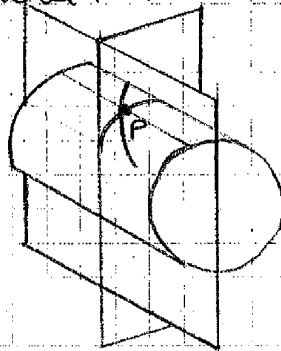
Supponiamo di avere una sostanza (ρ , fluido) a forma di cilindro.



P ha un raggio di curvatura R

Togliamo l'interfaccia (superficie del cilindro) con un piano // alla generatrice.

Se tagliamo il punto P con un piano \perp al primo precedente in cui:



La sezione col cilindro è una circonferenza quindi il raggio di curvatura è pari al raggio del cilindro.

Se tagliamo con un altro piano \perp al secondo ho un'ellisse etc...

Il raggio di curvatura dipende dalla direzione che prendo rispetto al mio punto P .

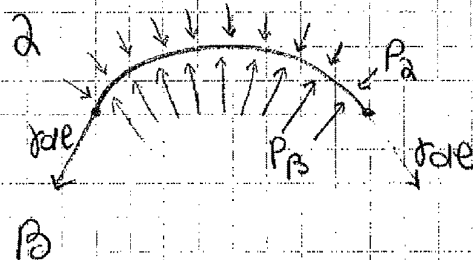
La somma $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ è invariante rispetto all'orientazione che scelgo.

Ci sono 2 casi in cui R_2 è al valore minimo possibile e R_1 è al valore massimo possibile. Questi sono i raggi principali.

R_1, R_2 : raggi principali

r_1, r_2 : raggi per qualsiasi orientazione

$$(P_B - P_a) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \text{ eq. di Young-Laplace}$$



P_B deve contrastare le forze che spingono in basso

$$P_B - P_A = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{il raggio di curvatura è uguale a quello della sfera.}$$

Premione nella goccia > della premione esterna

es. GOCCIA d'H₂O

$$\gamma = 0,070 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \text{a } T_{\text{ambiente}}$$

$$R = 1 \text{ mm} \quad \Delta P = ?$$

$$P_B - P_A = \frac{2\gamma}{R} \rightarrow \Delta P = \frac{2 \cdot 0,07}{10^{-3}} = 140 \text{ Pa} = 0,0014 \text{ bar}$$

N.B. Se R aumenta di 10 volte anche P aumenta di 10 volte.

$$R = 100 \mu\text{m} \quad \Delta P = 0,014 \text{ bar}$$

$$R = 10 \mu\text{m} \quad \Delta P = 0,14 \text{ bar}$$

$$R = 1 \mu\text{m} \quad \Delta P = 1,4 \text{ bar} \quad (\text{più del doppio di quella atmosferica})$$

$$R = 100 \text{ nm} \quad \Delta P = 14 \text{ bar}$$

Se avessi una sospensione in P parte non ho più la condizione di equilibrio.

TENSIONE SUPERFICIALE

acqua $70 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ → millinewton

liquidi organici apolari $20 - 30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$

liquidi organici polari (es. alcool - aldeidi...) $40 - 50 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$

mercurio (liquido a temperatura ambiente) $480 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$
metalli

Le tensioni sono forze di legame non compensate, più forte è il legame, più devono essere compensate.

liquidi organici apolari hanno interazioni di Van der Waals mentre quelli polari oltre alle interazioni di Van der Waals hanno anche interazioni di natura elettrostatica.

Tensione interfacciale liquido organico-H₂O è $\approx 50 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ → dipende dalle affinità ei-

$P_a = P_{atm}$ P_b cambia secondo le leggi dell'idrostatica

$$P_b = P_0 - \rho_B g S(r)$$

↑
a livello ϕ

NB. $P(z) = P_0 - \rho_B g z$

↑ ↓
a una quota elevata
generica z gravità

$P_0 = P_{atm}$ perché ho un'interfaccia piana.



$$P_{atm} - \rho_B g S - P_{atm} = P_b - P_a$$

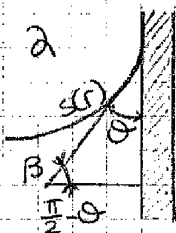
$$\Rightarrow -\rho_B g S = \gamma \left\{ \frac{d^2 S / dr^2}{\left[1 + \left(\frac{dS}{dr}\right)^2\right]^{3/2}} - \frac{dS/dr}{r \left[1 + \left(\frac{dS}{dr}\right)^2\right]^{1/2}} \right\}$$

Per risolvere l'equazione devo porre 2 condizioni al contorno:

- condizione di simmetria (al centro il menisco ha curvatura ϕ)

$$\left. \frac{dS}{dr} \right|_{r=0} = 0$$

- condizione di pendenza sulla parete (comportamento del menisco in prossimità della parete)



θ è l'angolo di contatto (è sempre nella fase liquida e non in quella gas). È una proprietà del sistema, ma ha sempre con una coppia liquido-solido.

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

Si trova la forma del menisco e l'innalzamento capillare.

INNALZAMENTO CAPILLARE

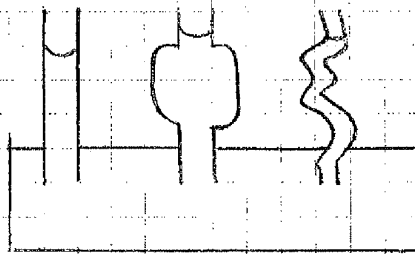
Il liquido sale sul capillare in base alla formula

es. Se θ è piuttosto piccolo $\theta \approx \theta^{\circ} \rightarrow \cos \theta \approx 1$. Ad esempio H₂O in vetro, m'arde che il liquido bagna bene il solido.

acqua

\varnothing capillare	h
1 mm	$\approx \frac{2 \cdot 0,070 \cdot 1}{1000 \text{ m}^3 \cdot 10^4 \frac{\text{M}}{\text{s}^2} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 0,028 \text{ m} \approx 28 \text{ mm}$
0,1 mm	280 mm
0,01 mm	2800 mm

Questo innalzamento m'avrebbe anche se il tubo non fosse dritto.



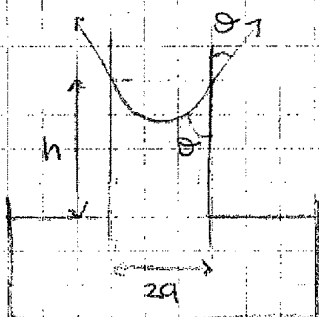
Ho lo stesso innalzamento perché devo guardare solo il menisco.

L'aumento di pressione è lo stesso. Uso la stessa equazione per avere la forma del menisco. importante nella risalita capillare di mezzi porosi.

Il mezzo poroso è formato da una serie di canali. Se a contatto con l'acqua, essa risale in tutti i canali. Nei canali più piccoli l'acqua risale di più, in quelli più grossi risale di meno.



22.09.09



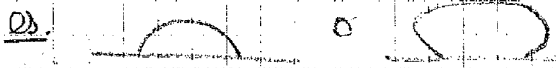
peso spinta capillare

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

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

θ è ciò che determina se abbiamo un abbassamento o un innalzamento.

Da cosa dipende la forma assunta dalla goccia?

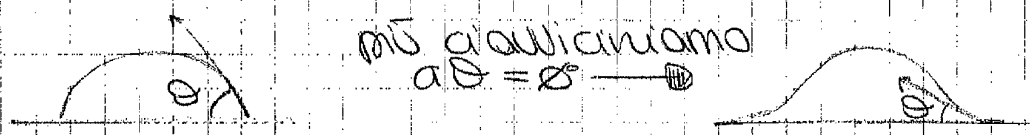


γ_{lg} è sempre positivo (denominatore sempre positivo) il numeratore può essere ≥ 0 (differenza di 2 quantità positive).

1° caso: numeratore > 0

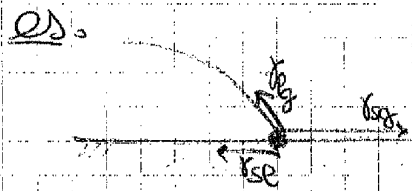
$$0 < \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} > \infty \begin{cases} 0 < \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \leq 1 & \textcircled{1} \\ \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} > 1 & \textcircled{2} \end{cases}$$

① $0 < \cos \theta \leq 1 \rightarrow 90^\circ < \theta < 0^\circ$
 più avviciniamo a $\theta = 0^\circ$



Il limite è quando $\theta = 1$ e la goccia è piatta

② θ non soddisfa l'equilibrio: le tensioni interfaciali non tali da non generare nessuna condizione di equilibrio.



γ_{sg} : molto più elevato rispetto a γ_{sl} e γ_{lg}

la resistenza max in ha se γ_{lg} e γ_{sl} agiscono dalla stessa parte quindi:

$\gamma_{sg} > \gamma_{lg} + \gamma_{sl}$ se però γ_{sg} è maggiore non si viene mai equilibrio \rightarrow in acqua: opandi mento continuo.

es. Nel caso in cui deposito in H_2O \rightarrow opandere molto basso \rightarrow non si riesce a definire un angolo di contatto.

2° caso: numeratore < 0

$$-\infty < \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} < 0 \begin{cases} -1 \leq \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} < 0 & \textcircled{3} \\ \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} < -1 & \textcircled{4} \end{cases}$$

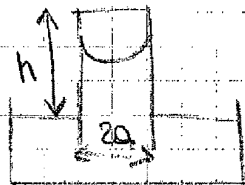
Con solidi duri (legami forti \rightarrow metallici - ioni - covalenti) il θ è $< 90^\circ$. Con solidi teneri (legami trascurabili - legami di Van der Waals) il θ può essere $\geq 90^\circ$. Se questo non capita è perché la superficie è grama (es. quando ho i vetri \rightarrow devo ossidare la superficie per togliere la sostanza oleosa e avere adesione).

ESERCIZIO

① etanolo a 30°C $\gamma = 2,189 \cdot 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}$ $\rho = 0,780 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
standard aria densità

$\theta \approx 0^\circ$ Calcolane!

- 1) Innalzamento capillare in un tubo con diametro interno di 20 mm.
- 2) Sovrapressione da applicare sopra il liquido per riportare il livello a θ (AP da applicare per togliere l'innalzamento)



per far tornare il livello a zero innescare aria compressa dopo aver tolto il tubo.

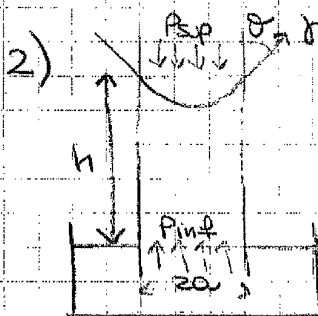
1) Pressione = sopra e sotto $\rightarrow P_{sup} = P_{inf} = P_{atm}$

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho g a} = \frac{2\gamma}{\rho g a}$$

$$\rho = 0,780 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 0,780 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$a = 0,20 \text{ mm} = 0,00020 \text{ m}$$

$$h = \frac{2 \cdot 2,189 \cdot 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}}{0,780 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,00020 \text{ m}} = 5,7 \text{ cm} = 57,2 \text{ mm}$$



peso capillare pressione

$$\uparrow -\pi a^2 h \rho g + 2\pi a \gamma \cos\theta + (P_{inf} - P_{sp}) \pi a^2 = 0$$

$$h = 0$$

$$-\pi a^2 h \rho g + 2\pi a \gamma \cos\theta + (P_{inf} - P_{sp}) \pi a^2 = 0$$

$$2\gamma \cos\theta + (P_{inf} - P_{sp}) a = 0$$

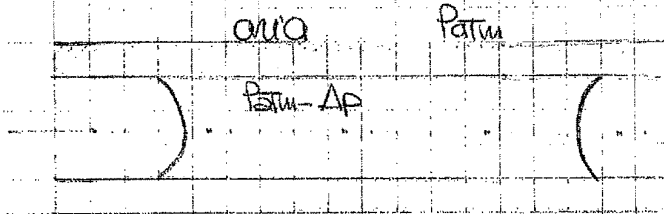
$$\gamma = 30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

$$\theta = 0$$

$$\rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

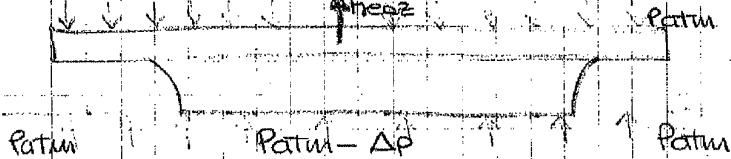
$$V = 2 \text{ cm}^3 \quad h = 1 \text{ mm}$$

↳ volume della goccia



Tutte le volte che c'è un'interfaccia con c'è un ΔP

Analizziamo la metà superiore del sistema



F_{freez} : forza di reazione dei distanziali

Facciamo il bilancio verticale:

$$\uparrow F_{freez} - P_{atm} S_{tot} + P_{atm} (S_{tot} - S_{goccia}) + (P_{atm} - \Delta P) S_{goccia} = 0$$

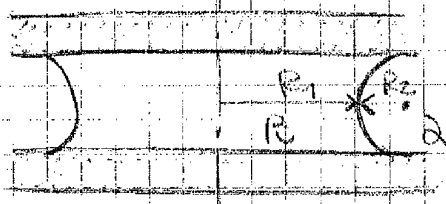
\uparrow forze agenti sulla piastrina superiore
 \uparrow forze agenti sulla piastrina inferiore
 \uparrow forza alla goccia

$$\rightarrow F_{freez} = S_{goccia} \Delta P$$

$$S_{goccia} = \frac{\pi}{4} D^2$$

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

($P^B - P^A$)



$$R_1 = \frac{D - 2h}{2} \approx \frac{D}{2}$$

$$R_2 = h/2$$

I raggi di curvatura sono positivi se contenuti in β - quindi R_1 è positivo e R_2 è negativo

$$P^B - P^A = \gamma \left[\frac{2}{D} - \frac{2}{h} \right] = 2\gamma \frac{h-D}{hD} = -2\gamma \frac{D-h}{hD}$$

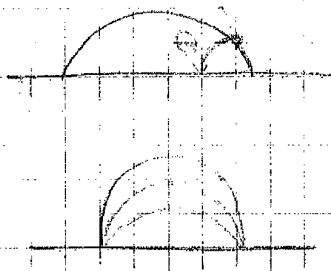
$$\approx -2\gamma \frac{D}{hD} \leftarrow \text{tolgo } h \text{ perché trascurabile rispetto a } D \rightarrow \approx -\frac{2\gamma}{h}$$

$$L_{ades} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Il lavoro di adesione dipende da γ_{AB} ; hanno se sono difficili da staccare (es. H_2O -acciaio che sono molto affini).

Metodi per misurare γ tensione superficiale

- 1) risalita capillare (con un tubo di vetro)
- 2) Analisi della forma di gocce o bolle



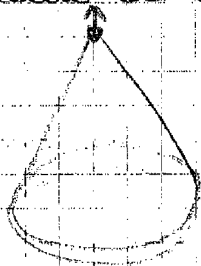
Una macchina digitalizza l'immagine usandola l'angolo di contatto θ , m ipotizza una certa tensione superficiale (γ) e mide la forma dipendete m confronta con il dato sperimentale, se è sbavato m cambia γ fino a che il profilo non coincide con quello sperimentale

Con γ bassa m ha un profilo sferico se no con γ alta m ha .

Questo nel caso delle gocce, con le bolle m opera nello steso modo.

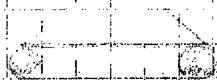
- 3) Bilancia col anello (usato da anni)

anello di metallo (in alcuni casi di platino) attaccato ad una bilancia, e tirato verso l'alto

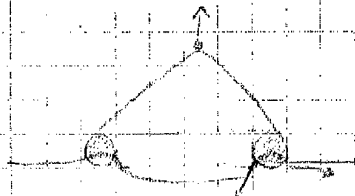


L'anello m posera m l'equilibrio che m deve analizzare per trovare γ

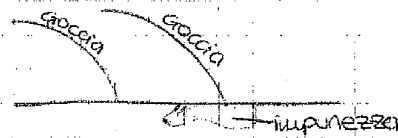
Vediamo la sezione:



vediamo l'anello, il liquido per un po' rimane attaccato all'anello ma comincia a scivolare



il liquido tende a spingere verso il basso.



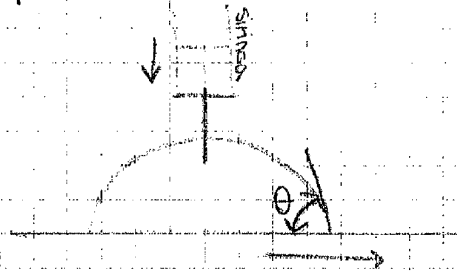
Si hanno 2 comportamenti \neq

La goccia depositata deve raggiungere l'equilibrio... rallenta e aumenta la sua velocità... varia θ

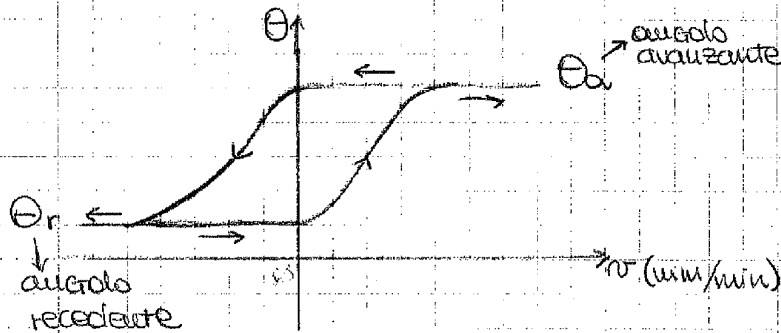


L'angolo finale dipende dalla somma di tutti i fattori.

Depositiamo il liquido con una miniera:

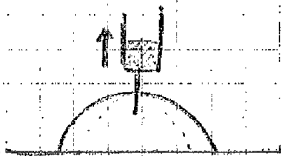


mi aumenta la quantità di liquido



mi ha un fronte avanzante per v positive: θ per v basse non dipende dalla velocità della goccia.

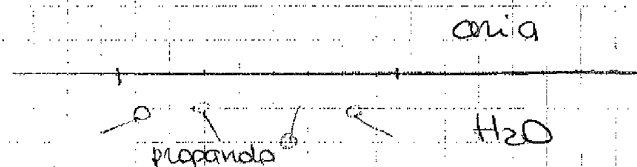
Se mi oppongo la soluzione, la goccia torna indietro cambia θ

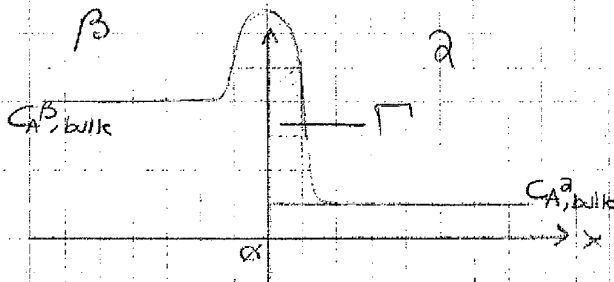


L'angolo statico non è ben definito e compreso tra 2 valori θ_a e θ_r . Si fanno allora 2 misure, una di θ_a e una di θ_r e si fa la media:

$$\theta = \frac{\theta_a + \theta_r}{2} \quad \text{mi ha un'isteresi dell'H}_2\text{O}$$

EFFETTO DELL'ADSORBIMENTO SULLA TENSIONE SUPERFICIALE



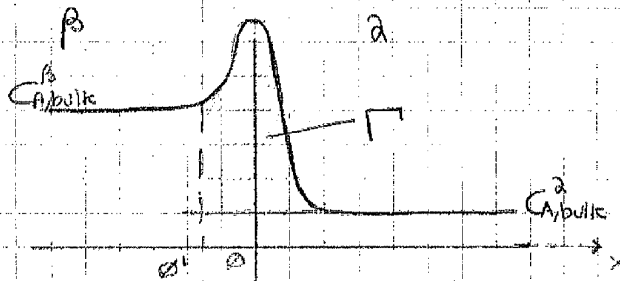


A è costante fino all'interfaccia. All'interfaccia c'è una concentrazione superficiale (Γ [mol/m²]) che compensa quella lontano dall'interfaccia.

$$n_A = c_{A,bulk}^\alpha V^\alpha + c_{A,bulk}^\beta V^\beta + \Gamma S$$

n_A → n° di moli di A
 $c_{A,bulk}^\alpha V^\alpha$ → volume fase α
 $c_{A,bulk}^\beta V^\beta$ → volume fase β
 ΓS → concentrazione superficiale → quantità adsorbita
 all'interfaccia la concentrazione è costante

Γ dipende da dove posizioniamo l'interfaccia. Infatti ad esempio si potrà anche avere:



cambia la quantità adsorbita

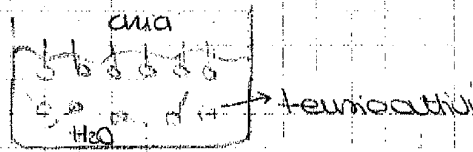
Nei solidi l'interfaccia è ben definita. Con 2 fluidi è un problema localizzare i equilibri bisogna definirlo (comunque le funzioni termodinamiche non variano con lo spostamento dell'interfaccia).

la termodinamica mette in relazione la δ di un sistema con la quantità adsorbita.

$$\frac{d\delta}{dc_{A,bulk}^\alpha} = - \frac{RT}{c_{A,bulk}^\alpha} \cdot \Gamma \quad \text{GIBBS}$$

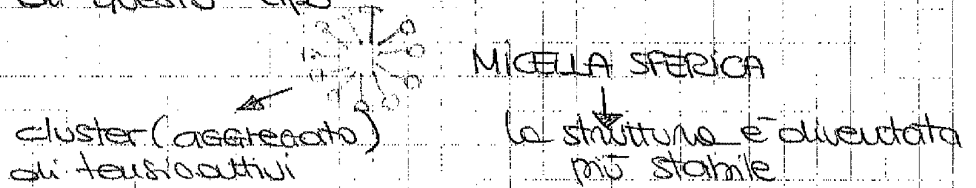
Quantità adsorbita positiva → C_A negativo.
 Quantità adsorbita negativa → C_A positivo.

C'è una transizione nei comportamenti sopra una concentrazione critica.



→ sotto C_{cr} : alta concentrazione di tensioattivi sulla superficie

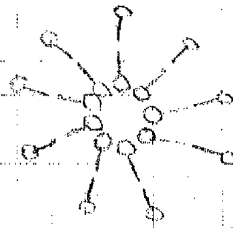
→ a $C = C_{cr}$: nel liquido si formano nuove entità di questo tipo



→ a $C > C_{cr}$: aggiungendo ancora tensioattivi, si formano altre micelle perché non vanno più alla superficie, per questo γ diminuisce.

La pressione osmotica non varia perché una molecola di tensioattivo = una micella (mi va a vedere il n° di molecole disciolte nel liquido).

→ a $C \gg C_{cr}$: concentrazioni molto elevate, la forma delle micelle può cambiare in:

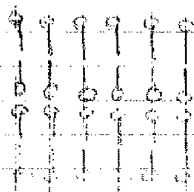


2 strati di molecole di tensioattivi opposti

VESCICA → dentro si ha la soluzione acquosa

usata per solubilizzare sostanze che in H_2O non sono solubili (es. per i farmaci in cui si hanno molecole organiche non solubili in H_2O).

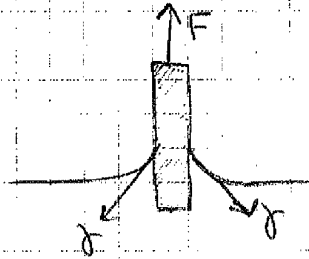
→ a $C \gg \gg C_{cr}$: cambia ancora la forma



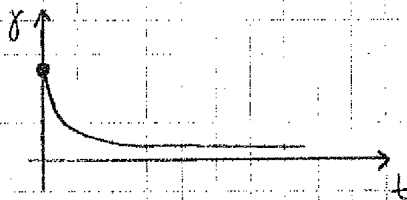


di solito si trascurano le trasversali per i calcoli matematici complessi e per la difficoltà di misurarle.

2) tempi di risposta (o tempo di ritorno della tensione superficiale)



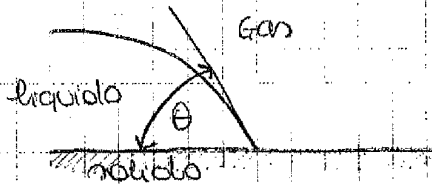
F per tenere sollevata la piastrina è data da γ , peso della piastrina, Archimede



sollevando la piastrina, si crea una nuova interfaccia... l' H_2O si sposta subito nella nuova interfaccia, se lembetti-vo di mette un po' di più (diff. rapide peraminare alla nuova interfaccia) \rightarrow mabbiamo allora la γ .

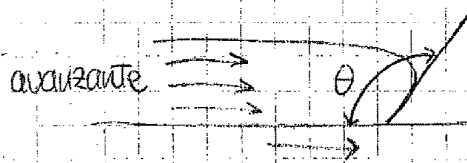
3) Angolo di contatto - miscelazione dinamica

condizioni statiche



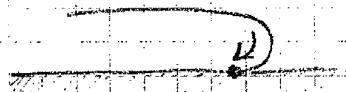
Spingiamo il liquido in avanti, in modo che avanzi velocemente.

es. liquido pompato in un tubo



$\theta_{avanzante} > \theta_{statico}$ in base alla velocità di avanzamento.

$\theta = 180^\circ$

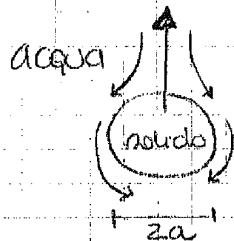


Il liquido avanza come un cuneo, la velocità del liquido è \propto .

Per qualunque altro angolo non è possibile... non c'è ancora una soluzione al problema.

eccezione: sistemi liquido-gas... bolle di gas controllate dalla σ ... la tensione superficiale ha un ruolo importante.

esempi 1) Particella di metano (materiale plastico leggero) in H_2O . Si ha una particella sferica di diametro $a < 1 \text{ mm}$.



La particella sale fino a una U_t terminale.

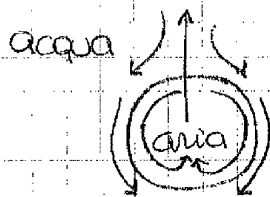
$$U_t = \frac{2}{9} \frac{\rho_p - \rho_f}{\mu} \cdot g a^2$$

ρ_p - particella ρ_f - fluido
 μ - viscosità
 a - raggio della particella
 U_t - velocità terminale

La particella solida fa una certa resistenza al fluido.

2) Bolla d'aria pura e sferica di diametro $a < 1 \text{ mm}$.

→ in teoria



L'interfaccia si muove e si può avere sconnessione (si muove l'attacco).

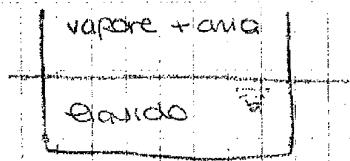
$$U_t = \frac{3}{9} \frac{\rho_p - \rho_f}{\mu} \cdot g a^2$$

Aviene solo se in una H_2O bidistillata.

→ in pratica

con H_2O distillata etc... si segue la legge (1).

Per quanto l' H_2O ma pura contiene delle impurezze costituite da molecole o che tendono ad adsorbirsi all'interfaccia.



$$RT \ln \frac{P_v}{P_{v0}} = \int_{P_{v0}}^{P_{v0} + \Delta P} \tilde{V}_L dp \approx \tilde{V}_L \Delta P$$

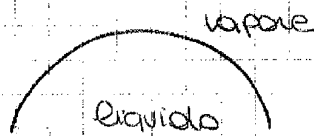
fluidi incompressibili
 il quoziente volume
 molare non cambia
 con la pressione

$$\rightarrow \frac{P_v}{P_{v0}} = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \tilde{V}_L \Delta P \right\}$$

$$\rightarrow \frac{P_v}{P_{v0}} = 1,00007 \text{ differenza praticamente trascurabile}$$

$$\text{a } 100 \text{ bar} \rightarrow \frac{P_v}{P_{v0}} = 1,07 \text{ variazione del } 7\%$$

Si può immaginare un'altro modo la sovrappressione: faccio la goccia e ho un'interfaccia curva \rightarrow ho un ΔP fra le fasi



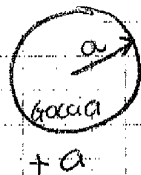
$$\Delta P = P_{liq} - P_{vap} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \leftarrow \text{Young-Laplace}$$

$$\rightarrow RT \ln \frac{P_v}{P_{v0}} = \gamma \tilde{V}_L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Il liquido con interfaccia curva: va in equilibrio con il suo vapore.

R_1 e R_2 sono positive quando:

$$R_1 = R_2 = \begin{cases} +a \\ -a \end{cases} ?$$



perché se raggio in contrasse all'interno del liquido: positiva la fase β quindi $P_{liq} - P_{vap}$

$$\frac{P_v}{P_{v0}} = \exp \left(\frac{2\gamma \tilde{V}_L}{RTa} \right) \text{ goccia (fase continua)}$$

$$\frac{P_v}{P_{v0}} = \exp \left(-\frac{2\gamma \tilde{V}_L}{RTa} \right) \text{ bolla (2 fasi diverse)}$$

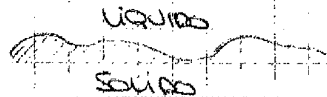
Posso fare una derivazione analoga per un sistema solido-liquido:

↳ al posto delle tecniche di vapore ho la solubilità

$$RT \ln \frac{C_s}{C_{s0}} = \gamma \tilde{V}_s \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

la solubilità del solido nel liquido varia se il solido ha interfaccia non piana

↓
eq. di OSTWALD



$$RT \ln \frac{C_s}{C_{s0}} = \frac{2\gamma \tilde{V}_s}{a}$$

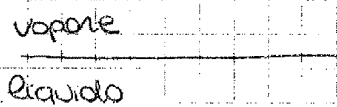
se il solido è sotto forma di particelle sferiche

L'effetto è significativo per 20-60 nm per i gas, mentre per i solidi bastano anche dimensioni maggiori perché γ è più alta (per i solidi a μm → effetto significativo)

● **EFFETTI**: esistenza di una dimensione critica

liquido/vapore; interfaccia piana

Hg: P_{v0} è nota (tecniche di vapore = pressione parziale del vapore)



P^* : pressione parziale del vapore di H₂O in fase gas
↳ la fissio.

es. H₂O in equilibrio con il suo vapore

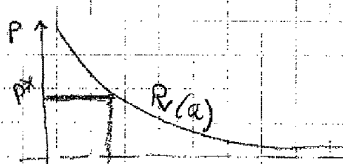
Si hanno 3 casi:

- $P^* > P_{v0}$ } si instaurano trasformazioni → CONDENSABIONE
- $P^* < P_{v0}$ } per raggiungere l'equilibrio → EVAPORAZIONE
- $P^* = P_{v0}$ → equilibrio termostatico, non succede niente

liquido/vapore; interfaccia a goccia

è tutto uguale, cambia solo la P_v che varia in funzione delle dimensioni delle particelle

$$P_v = P_{v0} e^{\frac{2\gamma \tilde{V}_s}{aRT}}$$



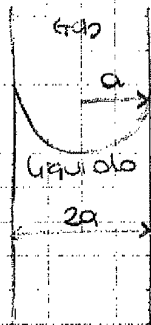
evaporazione | a^* | condensazione

Si arriverà all'equilibrio in una condizione intermedia C^* .

A C^* le a_1 aumentano subito e crescono, le a_2 si riducono. Il discorso è analogo per particelle con dimensioni variabili nel liquido.

CONDENSAZIONE CAPILLARE

Fenomeno per cui in capillari o solidi porosi abbiamo condensazione di vapori anche se le pressioni parziali del vapore sono inferiori alla tensione di vapore.



ipotesi: capillare parzialmente riempito di liquido. Il liquido bagna le pareti ($\theta < 90^\circ$) con raggio capillare $2a$.

$$R_1 = R_2 = -a$$

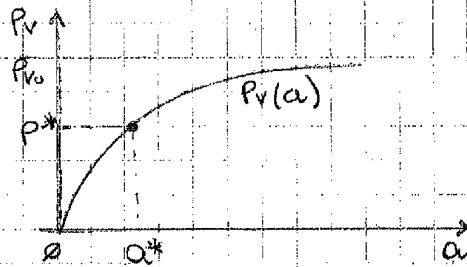
non è in fase liquido quindi $\leq \theta$

$$RT \ln \frac{P_v}{P_{v_0}} = -2 \frac{\gamma}{a} \tilde{V}_L \rightarrow$$

$$P_v = P_{v_0} \cdot e^{-\frac{2\gamma\tilde{V}_L}{a}}$$

$$a \rightarrow \infty, a \rightarrow \infty \\ P_v \rightarrow P_{v_0}, P_v \rightarrow \infty$$

Supponiamo di avere pressione parziale P^* nell'ambiente. Se il raggio del capillare $a = a^*$ siamo all'equilibrio.



$a > a^*$ tensione vapore reale > tensione vapore \rightarrow evaporazione \rightarrow il capillare si svuota

$a < a^*$ \rightarrow condensazione (anche se siamo al di sotto della tensione di vapore)

Questo fenomeno è molto importante per solidi porosi più che per i capillari.



\rightarrow \approx ammassaggio di capillari.

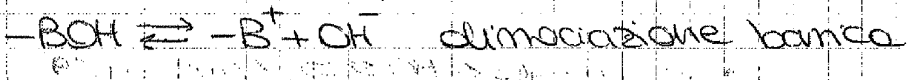
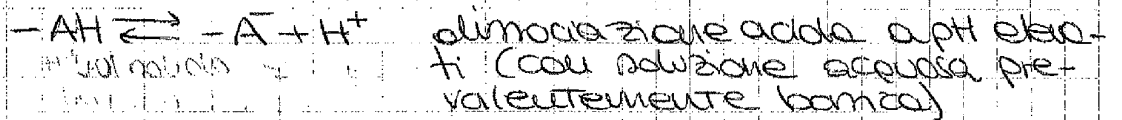
Nel solido poroso in forma liquido anche se nell'aria c'è tensione di vapore inferiore.

osservazione: Un po' di liquido in forma sempre perché comunque nel capillare c'è sempre un vertice in cui $a < a^*$. Per pori con $a \approx 10 \text{ nm}$

Esistono 4 meccanismi che portano alla carica superficiale:

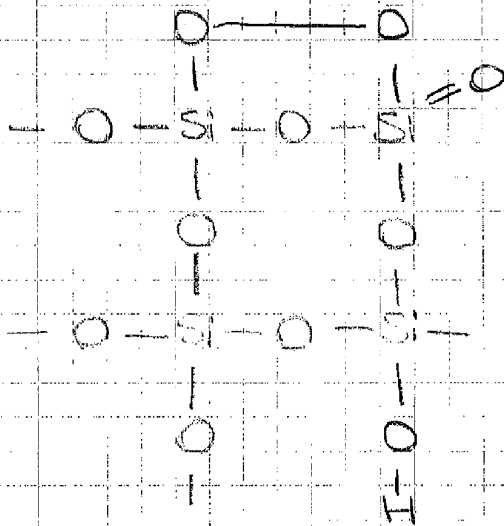
- ① dissociazione di gruppi superficiali
- ② diminuzione selettiva di ioni
- ③ adsorbimento specifico di ioni
- ④ inclusione di carica

① dissociazione di gruppi superficiali perché alcune superfici possiedono gruppi acidi e basici che possono dissociare.



● Categorie speciali a dissociazione:

*** ossidi metallici (ferroici (Fe_2O_3, Fe_3O_4), di titanio (TiO_2), di silicio (SiO_2), alluminio (Al_2O_3)).

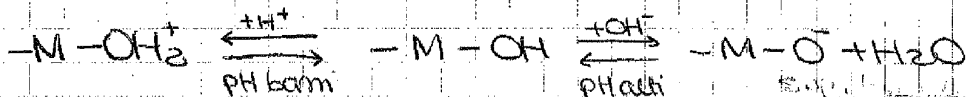


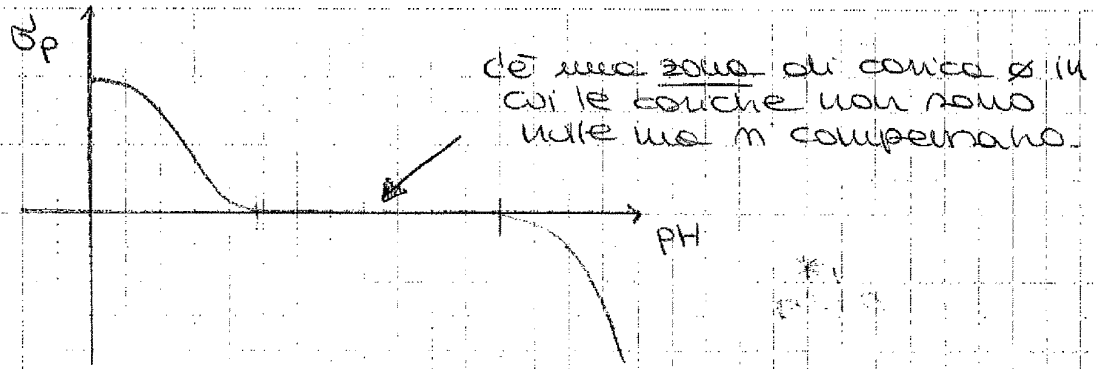
Alle superficie: gli atomi di ossigeno possono legarsi fra loro oppure. Gli atomi di silicio possono legarsi covalentemente con l'ossigeno o il idrogeno può legarsi con l'ossigeno.

*₂ La carica superficiale dipende da impurezze o ossidi superficiali → quindi dalla preparazione del materiale.

Il metallo dell'ossido in superficie ha alcuni atomi liberi:

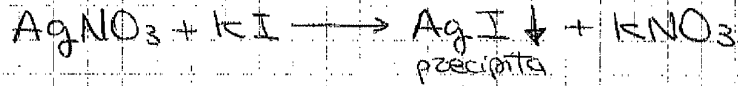
-MOH- può dissociare ma in forma acida che basica in ambiente acido e basico.





② dissoluzione selettiva di ioni: nottante ioni che poco solubili (es. sali) con solubilità di 10^{-10} , 10^{-20}

Ioduro di argento AgI con prodotto di solubilità 10^{-16}

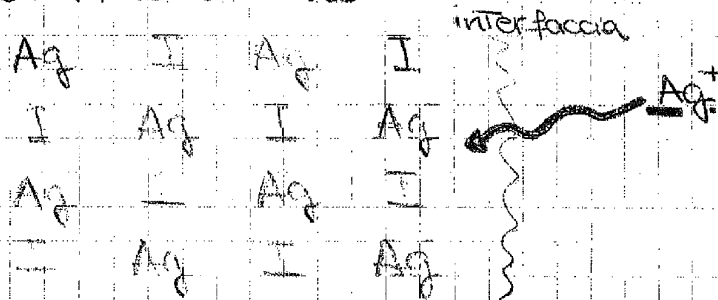


Supponiamo di avere un eccesso di ioduro:

$$K_s = [Ag^+][I^-] \approx 10^{-16} \frac{mol^2}{l^2}$$

$$[I^-] = 10^{-4} \frac{mol}{l} \quad [Ag^+] = 10^{-12} \frac{mol}{l} \quad \text{ioni in soluzione}$$

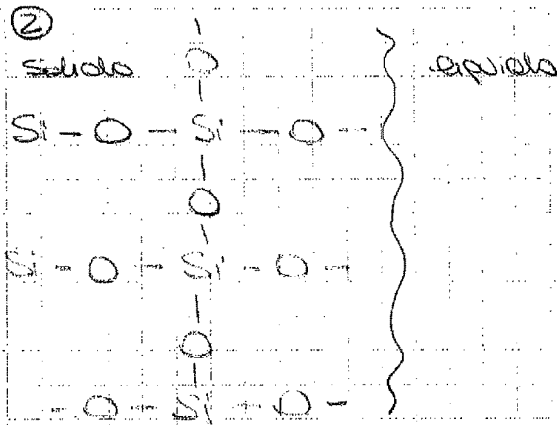
l'interfaccia sarà:



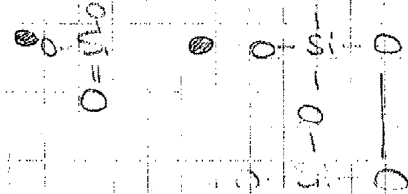
In questa situazione con molti ioni I^- e pochi Ag^+ , alcuni ioni Ag^+ tendono a scappare lasciando dei buchi... la superficie si carica negativamente.

Combinando le concentrazioni $[I^-] = 10^{-7} \frac{mol}{l}$ e $[Ag^+] = 10^{-9} \frac{mol}{l}$ qualche ione Ag^+ ritorna

e la superficie diventa meno negativa... continuando ad aumentare le concentrazioni di ioni Ag^+ , la superficie diventa neutra e può anche diventare positiva.



il solido chiude le vacanze con dei difetti.



interfaccia

● Si-O-H questi sono i gruppi in grado di generare la carica superficiale

la differenza tra le 2 superfici è la concentrazione di siti che possono generare carica superficiale. Per AgI mostra che la concentrazione di siti è 50 volte più alta degli ossidi metallici (SiO₂), per polimeri è 5-10 volte minore del cristallo di silice.

③ adsorbimento specifico di alcuni ioni in superficie (questo spiega perché ad esempio le particelle delle emulsioni sono cariche).

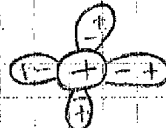
tensioattivi (ioni: es. interfaccia olio/H₂O) in emulsioni

anioni (di solito) su colloid metallici (adsorbimento di ioni, spiega perché gli ioni colorati sono carichi)

Il meccanismo d'adsorbimento crea:

legami fra ioni adsorbiti e superficie

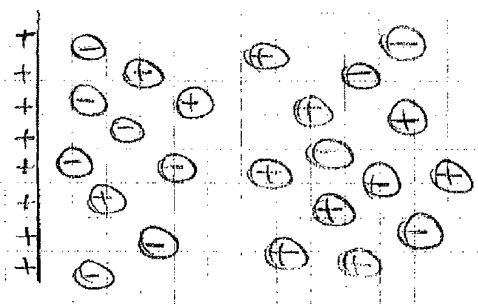
spesso i cationi in H₂O sono molto idratati



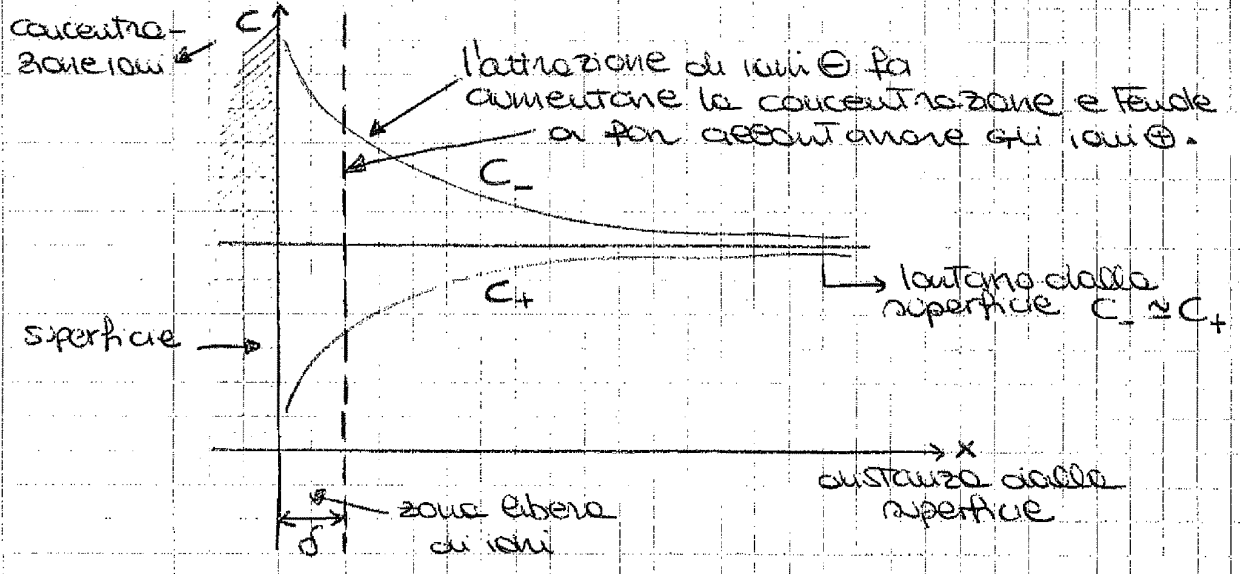
mentre gli anioni sono poco idratati o non lo sono per niente

⊖ Spesso si muove da solo

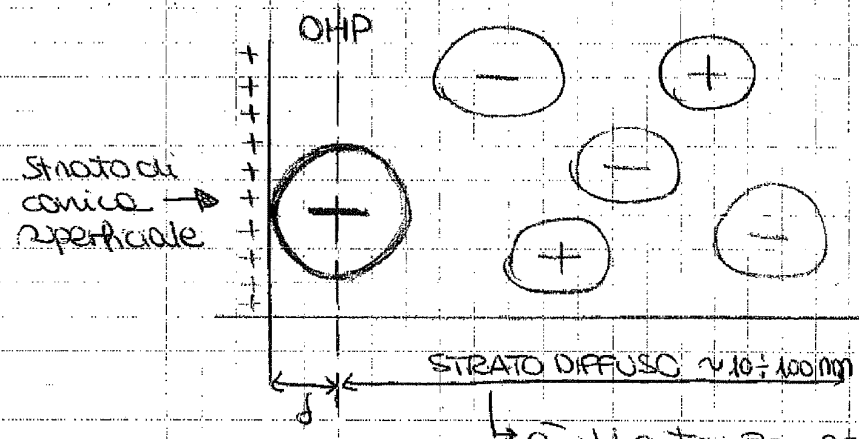
→ quindi all'interfaccia il catione tende a scappare mentre gli anioni rimangono lì... si ha un'assemblamento di carica ⊖ all'interfaccia.



Ci sono un aumento di concentrazione di ioni \ominus alla superficie ma non sono immobili... Gli ioni \oplus vengono respinti dalla superficie e, qualche arriva alla superficie ma la maggior parte sta più lontano.



Gli ioni \ominus hanno una certa dimensione equinali il centro dello ione non riesce ad arrivare a coordinata δ . Si avranno fino a una distanza δ che corrisponde al no. Debye. Tra la superficie e il δ m ha uno strato libero da ioni detto STRATO DI STERN.

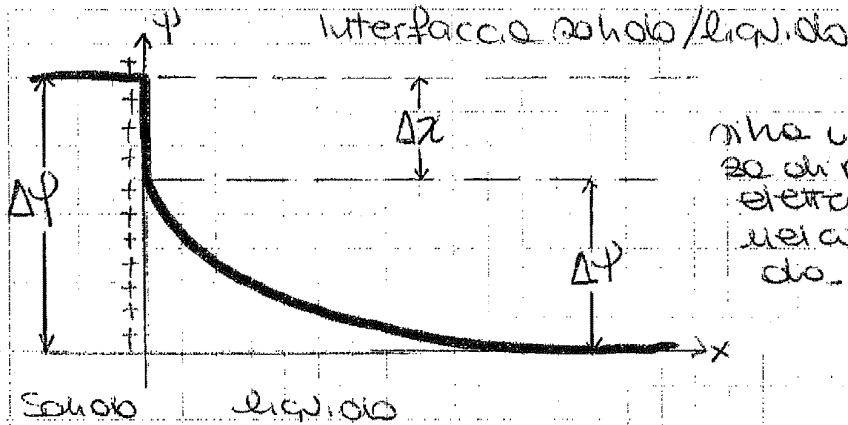


OHP: limite dello strato di stern $\approx A$ (raggio dello ione disperso) [outer helmholtz plane]

STRATO DIFFUSO $\approx 10-100$ mg in base al materiale

è abbastanza sottile, strato in cui risiede la controcarica. Si ha un eccesso di carica \oplus e un difetto di carica \ominus .

Lo strato di carica superficiale e lo strato diffuso di controcarica creano lo strato neutro. In



$\psi(x)$ = lavoro per portare la carica elettrica unitaria da infinito (cuore del fluido) fino al punto "x" senza perturbare il campo elettrico della soluzione.

↓
potenziale elettrico in un generico punto x

$\Delta\psi_{est}$ = potenziale esterno o potenziale di volta (misurabile).

Rappresenta il lavoro per portare la carica elettrica dal cuore del fluido a un punto del fluido in prossimità della superficie del solido.

$\Delta\psi_{chi}$ = lavoro che dobbiamo fare compiere alla carica per attraversare l'interfaccia. (non misurabile)

perché la carica è perturbata → $\Delta\psi_{int}$ = potenziale interno o di Galvani (non misurabile)

Rappresenta il lavoro per portare la carica elettrica dal cuore del fluido al cuore del solido.

Sul solido il potenziale non cambia.

Una carica immersa in un campo elettrico subisce una F che dipende dalla carica stessa (q) e dall'intensità del campo elettrico (E)

$$\vec{F} = q\vec{E} \longrightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla}\psi$$

↓
derivata di potenziale elettrico

↙
gradiente di potenziale elettrico

zione degli ioni presenti ($C_i =$ moli di i per unità di volume), una mole di ioni porta una carica molare $z_i \cdot F$
 valore \rightarrow Fondo dello ione?

$$\rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\sum_i z_i F C_i}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Aggiungiamo l'ipotesi 4):

$$\mu_i + z_i F \psi = \text{cost} \quad \leftarrow \text{potenziale elettrico}$$

\downarrow potenziale elettrochimico
 uniforme in ogni punto del sistema
 \swarrow potenziale chimico

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln C_i$$

$$\mu_{i,0} + RT \ln C_i + z_i F \psi = \text{cost} \quad \text{relazione tra } C_i \text{ e } \psi$$

$$\ln C_i = \kappa - \frac{z_i F}{RT} \psi \quad \text{faccio quindi l'esponenziale}$$

$$\text{e per togliere le costanti } C_i = e^{\kappa - \frac{z_i F}{RT} \psi}$$

la impiego $\leftarrow \kappa^*$

nel caso del liquido per $x \rightarrow \infty$ vogliamo che $\psi \rightarrow 0$ e che $C_i \rightarrow C_{b,i}$ quindi:

$$\kappa^* = C_{b,i}$$

Condizione di equilibrio termodinamico:

$$C_i = C_{b,i} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \quad \text{DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN}$$

in qualsiasi punto dello strato diffuso

$$\rightarrow \rho_f = \sum_i F z_i C_i = \sum_i z_i F C_{b,i} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\sum_i z_i F C_{b,i} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{eq. di Poisson-Boltzmann}$$

\rightarrow eq. differenziale nella variabile $\psi \rightarrow$ eq. diff.

Si può risolvere analiticamente solo in alcuni casi particolari:

- Sviluppo del potenziale in serie di Taylor raccomandandosi al 1° ordine.

$$e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \approx 1 - \frac{z_i F \psi}{RT} \quad \left[e^{-x} \approx 1 - x \right]$$

$$P_g = \sum_i z_i F C_i = \sum_i z_i F C_{bi} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \approx \sum_i \left[z_i F C_{bi} \left(1 - \frac{z_i F \psi}{RT} \right) \right]$$

$$= \underbrace{\sum_i z_i F C_{bi}}_{\text{zerale alla } P_g \text{ ma con la concentrazione del bulk } \rightarrow P_{g, \text{bulk}} = 0} - \sum_i \frac{z_i^2 F^2 C_{bi} \psi}{RT}$$

zerale alla P_g ma con la concentrazione del bulk $\rightarrow P_{g, \text{bulk}} = 0$

le cariche si compensano e non c'è carica netta.

▲ moltiplichiamo e dividiamo per 2:

$$-2 \sum_i \frac{z_i^2 F^2 C_{bi} \psi}{RT} \cdot \frac{1}{2} =$$

$$= -2 \frac{F^2 \psi}{RT} \left(\frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_{bi} \right)$$

I → forza ionica della soluzione (e tu puoi dividere la concentrazione degli elettroliti)

es. NaCl 1M con NaCl completamente dissociato.

$$C_{Na^+} = 1M \quad z_{Na^+} = 1$$

$$C_{Cl^-} = 1M \quad z_{Cl^-} = -1$$

forza ionica $\rightarrow I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_{bi} = \frac{1}{2} [z_{Na^+}^2 C_{Na^+} + z_{Cl^-}^2 C_{Cl^-}] = 1M$

es. CaSO₄ 1M

$$C_{Ca^{++}} = 1M \quad z_{Ca^{++}} = 2$$

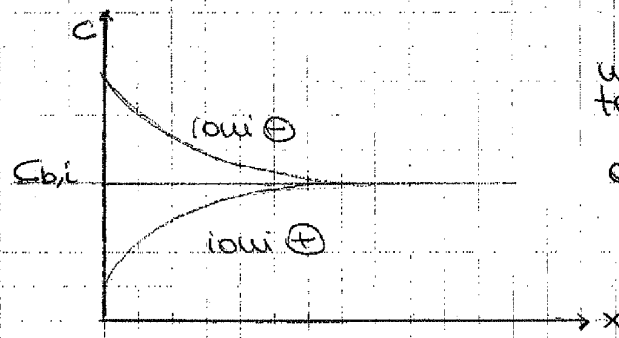
$$C_{SO_4^{--}} = 1M \quad z_{SO_4^{--}} = -2$$

$$I = \frac{1}{2} (z_{Ca^{++}}^2 C_{Ca^{++}} + z_{SO_4^{--}}^2 C_{SO_4^{--}}) = 4M$$

La forza ionica aumenta con la concentrazione... con concentrazioni molto elevate la I supera le valori di concentrazione.

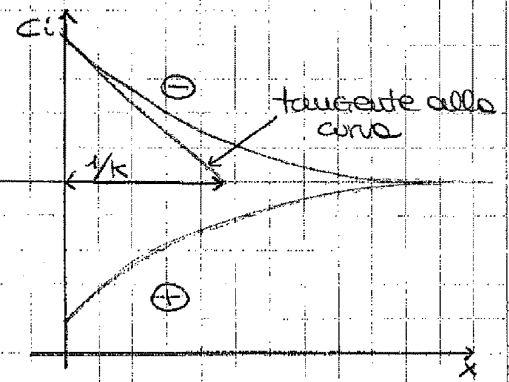
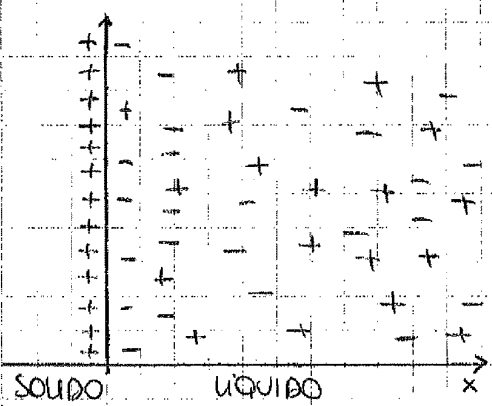
$\frac{1}{k}$ da un'informazione allo spessore in cui i fenomeni elettrici hanno importanza (3-4 volte $\frac{1}{k}$) nello stato diffuso

Aandamento delle concentrazioni



molto lontani dalla parete: $C_i = C_{bi}$
 alla parete ($x=0$) la concentrazione è:
 $C_i|_{x=0} = C_{bi} \left(1 - \frac{z_i F}{R T} \psi_0 \right)$

nel caso in esame: con ioni \oplus la concentrazione è bassa (lo ione tende a scappare) e viceversa.



la zona in cui avvengono fenomeni elettrici è molto dotta, dai 7-8 nm nei casi estremi ai 300-400 nm
 → si ipotizza quindi uno strato diffuso:

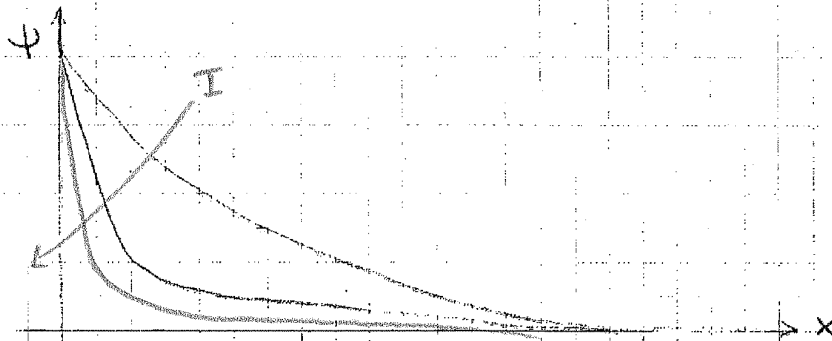
$$Q_0 = \int_{x=0}^{x \rightarrow \infty} \rho_q dx$$
 densità di carica dello strato diffuso
 spessore dello strato diffuso

ρ_q in funzione di x → confronto $\frac{d^2\psi}{dx^2} = k^2\psi$ con l'equazione di Poisson $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ quindi:

$$\rho_q = -\epsilon_0 \epsilon_r k^2 \psi$$

$$\psi = \psi_0 e^{-kx}$$

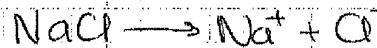
compressione dello stato diffuso.



L'approssimazione di Debye vale se:

$\frac{z_i F \psi}{RT} \approx 0$ è piccolo per vedere se è valida bisogna confrontarla con una soluzione esatta.

Si ha una soluzione esatta all'equazione di Poisson-Boltzmann quando è presente in soluzione un solo elettrolita simmetrico:



→ Nel bulk: $C_{b+} = C_{b-} = C_b$ non ha separazione di carica → concentrazione ione \oplus = concentrazione ione \ominus

$z_+ = -z_- = z$ vale la stessa cosa per la carica.

Risolviamo l'equazione di Poisson-Boltzmann supponendo che in soluzione ci sia un solo elettrolita simmetrico:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i C_{bi} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} = \\ &= -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[z_+ C_{b+} e^{-\frac{z_+ F \psi}{RT}} + z_- C_{b-} e^{-\frac{z_- F \psi}{RT}} \right] = \\ &= -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[z C_b e^{-\frac{z F \psi}{RT}} - z C_b e^{+\frac{z F \psi}{RT}} \right] = \text{cambio segno esatto} \\ &= \frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[-z C_b e^{-\frac{z F \psi}{RT}} + z C_b e^{+\frac{z F \psi}{RT}} \right] = \end{aligned}$$

$$2 \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right]$$

Ora mi può integrare entrambi i membri rispetto alla variabile dx

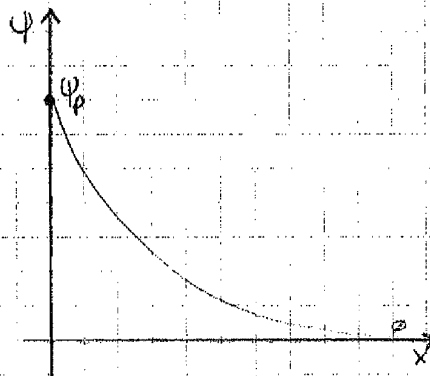
$$\int \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right] dx = \int 4 \frac{zC_0F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \operatorname{tanh} \left(\frac{zF}{R_T} \psi \right) \frac{d\psi}{dx} dx \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \text{cost} = 4 \frac{zC_0F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int \operatorname{tanh} \left(\frac{zF}{R_T} \psi \right) d\psi \rightarrow$$

$$\int \operatorname{tanh}(a\psi) d\psi = \frac{1}{a} \cosh(a\psi) + \text{cost} \quad \underline{\underline{\int}}$$

$$\rightarrow \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \text{cost} = 4 \frac{zC_0F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{R_T}{zF} \cosh \left(\frac{zF}{R_T} \psi \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 4 \frac{R_T C_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\cosh \left(\frac{zF}{R_T} \psi \right) + h^* \right] \quad \leftarrow \text{nuova costante}$$



deteciamo h^* imponendo:

$$x \rightarrow \infty \quad \left| \begin{array}{l} \psi \rightarrow \infty \\ \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0 \end{array} \right.$$

$$0 = \frac{4R_T C_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\underbrace{\cosh(\infty)}_{=1} + h^* \right]$$

Per avere l'uguaglianza $h^* = -1 \rightarrow 0 = 0$

14.10.09

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \pm \sqrt{\frac{4R_T C_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\cosh \left(\frac{zF\psi}{R_T} \right) - 1 \right]} \quad \text{Vediamolo}$$

Con potenziale di parete $> \infty$ e con potenziale di parete $< \infty$:

quindi k diventa:

$$k = \sqrt{\frac{2C_0 z^2 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}$$

Esprimiamo C_0 in funzione della k quindi:

$$\frac{k^2 \epsilon_0 \epsilon_r RT}{2 z^2 F^2} = C_0$$

$$\rightarrow \frac{d\psi}{dx} = - \sqrt{\frac{2RT k^2 \epsilon_0 \epsilon_r RT}{\epsilon_0 \epsilon_r 2 z^2 F^2}} \operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right) =$$

$$= - \sqrt{\frac{4RT^2 k^2}{2 z^2 F^2}} \operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right) = - \frac{2RTk}{zF} \operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right)$$

Condizioni al contorno:

$$\psi|_{x \rightarrow \infty} = 0 \text{ (fatta prima)}$$

$$\psi|_{x=0} = \psi_p$$

Risoliamo il sistema

$$\int \frac{d\psi}{dx} = - \frac{2RTk}{zF} \operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right)$$

$$\psi|_{x=0} = \psi_p$$

$$\text{Scegliamo la relazione } \frac{d}{dx} \ln \left(\tanh \frac{ax}{2} \right) = \frac{a}{\operatorname{muh}(ax)} \rightarrow$$

$$\rightarrow \int \frac{a}{\operatorname{muh}(ax)} dx = \ln \left(\tanh \frac{ax}{2} \right)$$

in una forma:

$$\frac{\frac{zF}{2RT}}{\operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right)} d\psi = -k dx \text{ integrando}$$

$$\operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right)$$

$$\int \frac{\frac{zF}{2RT}}{\operatorname{muh} \left(\frac{zF\psi}{2RT} \right)} d\psi = -k \int dx \rightarrow \ln \left[\tanh \left(\frac{zF}{4RT} \psi \right) \right] = -kx + \text{cost}$$

$$\text{con } a = \frac{zF}{2RT}$$

$$\rho_D = \int_0^\infty -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2} \rightarrow \rho_D = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) dx \rightarrow$$

$$\rho_D = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=0}^{x \rightarrow \infty} \rightarrow \rho_D = -\epsilon_0 \epsilon_r \left[0 + \frac{zF}{zF} \mu n h \left(\frac{zF\psi_p}{2RT} \right) \right]$$

$\text{con } x \rightarrow \infty, \psi \rightarrow 0$ $\text{con } x=0, \psi = \psi_p$
 $\mu n h(0) = 0$

derivato di carica sulla particella

$$\rho_p = -\rho_D$$

es. Cristalli di AgI immerse in una soluzione acquosa di NaCl a $10^{-3} M$ (nel bulk) - la concentrazione di tutti gli ioni che non hanno Na^+ o Cl^- e trascurabili (Ag^+ o I^-) - siamo a una $T = 25^\circ C$. Trovare $1/k$, C_{Na^+} e C_{Cl^-} a $x=0$ e $x=1/k$ in 2 condizioni:

- 1) $\psi_p = -5 mV$ sulla superficie del solido
- 2) $\psi_p = -100 mV$

$\epsilon_r = 80$
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} C/V \cdot m$
 $F = 96500 C/mol$
 $R = 8,31 J/mol \cdot K$
 $T = 298 K$
 $z_{Na^+} = 1$ $z_{Cl^-} = -1$
 $C = 10^{-3} \frac{mol}{l} = \frac{10^{-3} mol}{10^3 m^3} = 1 \frac{mol}{m^3}$

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 C_b z^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}$$

$[C = \frac{mol}{m^3}]$ $[J = N \cdot m]$

$$\frac{1}{k} = 0,97 \cdot 10^{-8} m^{-1} \rightarrow \frac{1}{k} = 9,7 nm$$

$$\psi_p = -5 mV$$

$$C_i = C_{bi} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \rightarrow C_i = C_{bi} \left(1 - \frac{z_i F \psi_p}{RT} e^{-kx} \right)$$

$$\bullet x=0 \quad C_{Na^+} = 1 \frac{mol}{m^3} \left(1 - \frac{1 \cdot 96500 \frac{C/mol}{298 K \cdot 8,31 \frac{J/mol \cdot K}}{(-5 mV)} \cdot e^{-kx}} \right) =$$

$$= 1,195 \frac{mol}{m^3}$$

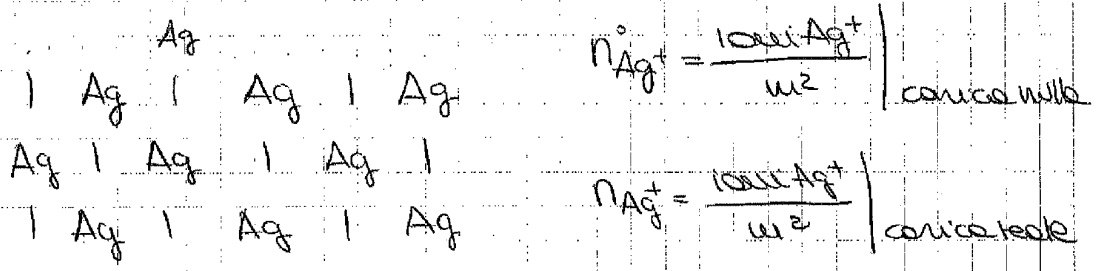
$$C_{Cl^-} = 0,805 \frac{mol}{m^3}$$

20.10.09 ³³

esercizio Sospensione di AgI in soluzione acquosa di NaCl $10^{-3} M$. $\psi_p = 20 mV$, $T = 25^\circ C$ - Calcolare!

- 1) $N_{op} = ?$ approssimazione di Debye
- 2) concentrazione superficiale Ag^+ in eccesso, rispetto alla concentrazione di carica δ

$$n_{Ag^+} - n_{Ag^+}^{\circ} = ?$$



$$1) N_{op} = \epsilon_0 \epsilon_r \left[\frac{2k_B T}{2F} \mu_{Ag^+} \left(\frac{2F\psi_p}{2k_B T} \right) \right] = -N_{D0} = k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p$$

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 C_b z^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R T}} = 1,03 \cdot 10^8 m^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} C/Vm$$

$$\epsilon_r = 80$$

$$R = 8,31 J/mol \cdot K$$

$$T = 298 K$$

$$F = 96500$$

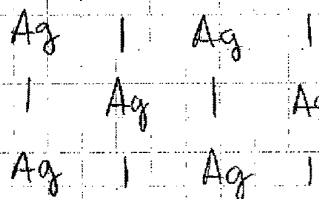
$$\psi_p = 20 \cdot 10^{-3} V = 0,020 V$$

$$N_{op} = 1,46 \cdot 10^{-3} \frac{C}{m^2}$$

$$C_b = 1 \frac{mol}{m^3}$$

$$z = 1$$

2) stato di carica δ



Alle superficie $n_{Ag^+}^{\circ} = 2,5 \frac{1000}{mm^3}$ è la carica del reticolo.

↳ quantità di ioni che rispondono caricare su una sup. ideale

Equazione termodinamica per gli ioni Ag^+ :

$$\mu_{Ag^+}^s + zF\psi^s = \mu_{Ag^+}^l + zF\psi^e$$

\swarrow \nearrow
 potenziale
 elettrochimico

Consideriamo prima il liquido -

Il potenziale elettrochimico dipende dalla concentrazione, in particolare se il sistema è ideale:

$$\mu_{Ag^+}^{el} + RT \ln C_{Ag^+} + zF\psi^e$$

Il potenziale elettrochimico nel cuore del liquido lo abbiamo sempre posto = 0. La concentrazione nel cuore del liquido la abbiamo sempre considerata come la concentrazione del bulk $C_{Ag^+}^b$ (variabile):

$$\mu_{Ag^+}^{el} + RT \ln C_{Ag^+}^b = 0$$

Consideriamo la superficie del solido.

Il potenziale elettrochimico sarà:

$$\mu_{Ag^+}^{ss} + RT \ln \Gamma_{Ag^+} + zF\psi^s$$

↳ grandezza concentrazione superficiale (moli di ioni Ag^+ per unità di superficie).

Diciamo che il potenziale elettrico nel cuore del liquido è 0 in più o in meno che:

$$\psi^s = \Delta\psi = \Delta\chi + \Delta\psi = \Delta\chi + \psi_p$$

↳ potenziale di parete

$$\Rightarrow \mu_{Ag^+}^{ss} + RT \ln \Gamma_{Ag^+} + zF(\Delta\chi + \psi_p)$$

Saranno quindi che la condizione di equilibrio sarà:

$$\mu_{Ag^+}^{ss} + RT \ln \Gamma_{Ag^+} + zF(\Delta\chi + \psi_p) = \mu_{Ag^+}^{el} + RT \ln C_{Ag^+}^b \quad (1)$$

Consideriamo la situazione nel punto di carica zero (non c'è carica superficiale):

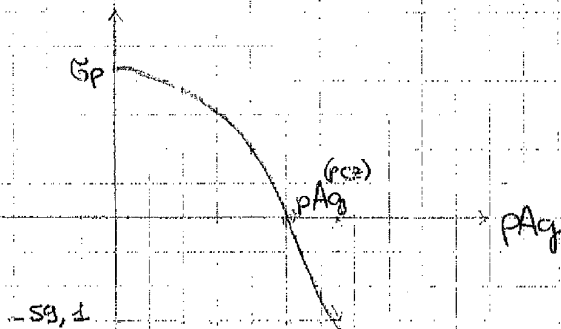
$$pA_{Ag}^{(PCZ)} = -\log C_{Ag^+} \rightarrow C_{Ag^+} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{e}}$$

$$K = \sqrt{\frac{2F^2 C_0 z^2}{E_0 \epsilon_r RT}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 96500^2 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{80 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 298}} = 1,03 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$C_{Ag^+,b} = 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{e}}$$

$$C_{Ag^+,b}^{(PCZ)} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{e}}$$

$$\psi_p = \frac{8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \ln \frac{10^{-2} \text{ mol/m}^3}{10^{-4} \text{ mol/m}^3} = -59,1 \text{ mV}$$



$$\bar{C}_p = 80 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot \left[\frac{2 \cdot 1,03 \cdot 10^7 \cdot 298 \cdot 8,31}{1 \cdot 96500} \text{ mV} \cdot \left(\frac{1 \cdot 96500 \cdot 59,1}{2 \cdot 298 \cdot 8,31} \right) \right]$$

$$= 0,00053 \text{ C/m}^2$$

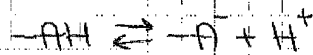
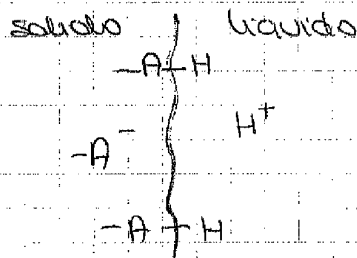
21.10.09

$$\psi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C}{C_{PCZ}}$$

attenzione per questa relazione: Γ non cambia molto.

Se in soluzione in presenza dei dimoni la situazione è + complessa.

es. Acidi che in soluzione formano dissociazione



In questo caso vanno Γ descritti come segue tutto il processo nel dettaglio:

$$\textcircled{1} K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]_s}{[AH]}$$

$$e^{-\frac{F}{RT} \psi} = -\frac{k_a}{C_{T,b}} \left[1 - \frac{F \Gamma_{TOT}}{k_s E_r \psi} \right] \text{ facciamo le esponente}$$

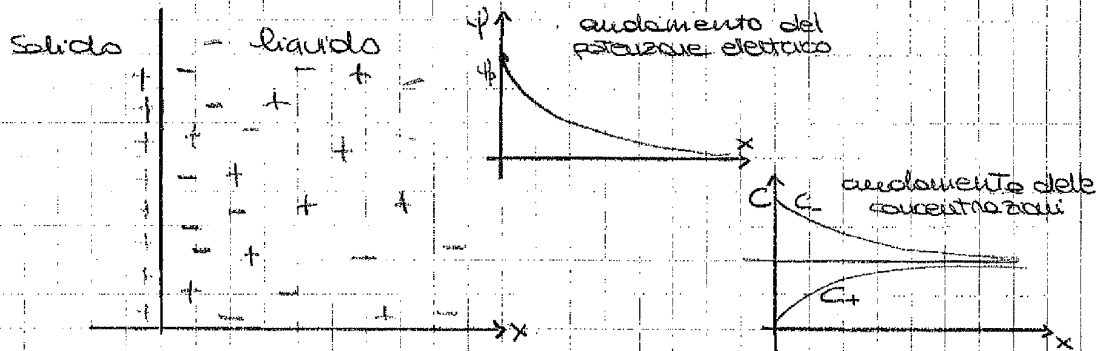
$$-\frac{F \psi}{RT} = \ln \frac{k_a}{C_{T,b}} + \ln \left[-1 + \frac{F \Gamma_{TOT}}{k_s E_r \psi} \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \psi = \underbrace{\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{C_{T,b}}{k_a}}_{\text{ha la stessa struttura di quelle dei solidi ionici}} - \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \left[-1 + \frac{F \Gamma_{TOT}}{k_s E_r \psi} \right]}_{\text{fattore correttivo}}$$

Considerando pH modifichiamo ψ , però c'è un fattore di disturbo che dipende anche dagli altri ioni infatti c'è k che dipende da I cioè da tutti gli ioni.

→ In questi casi abbiamo perciò sempre ipotizzato un meccanismo di reazione che può verificarsi (come per esempio nel caso della dissociazione acida).

Considerando interfacce prane e solido che n carica elettricamente → nel liquido m del suo controcatione.



Come valutiamo qualitativamente le caratteristiche del modello?

1) punto di carica zero

2) composizione della soluzione

- ioni che determinano il potenziale
- concentrazione poli
- forza ionica complessiva (determina k)

$$a) \psi_p = \frac{zF}{RT} \ln \frac{C_{poli}}{C_{poli}^{(ref)}}$$

$$b) \psi(x) = \psi_p e^{-kx}$$

Spesso lo stato diffuso è così nobile rispetto alla dimensione della particella che si può pensare a un'interfaccia piana (es. terra e atmosfera)

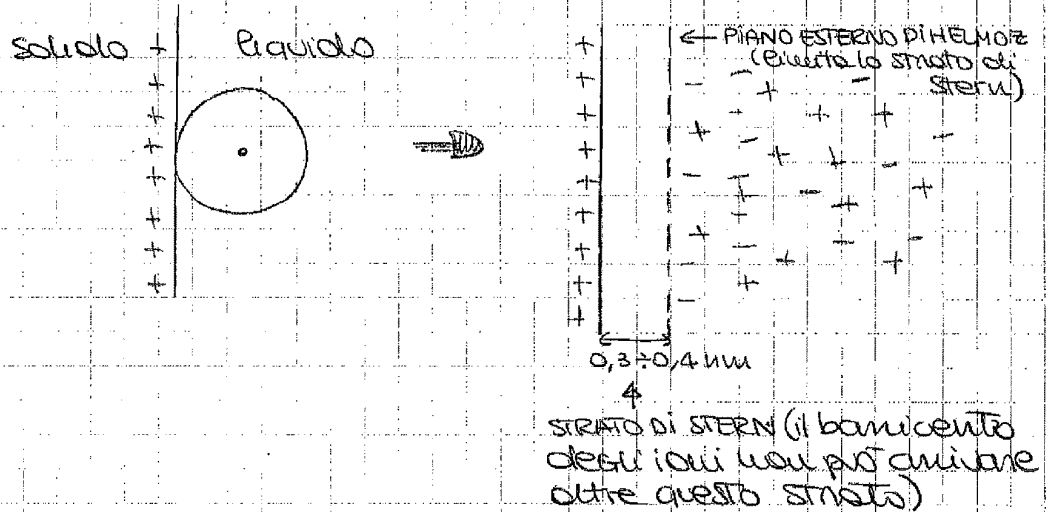


a: raggio particella

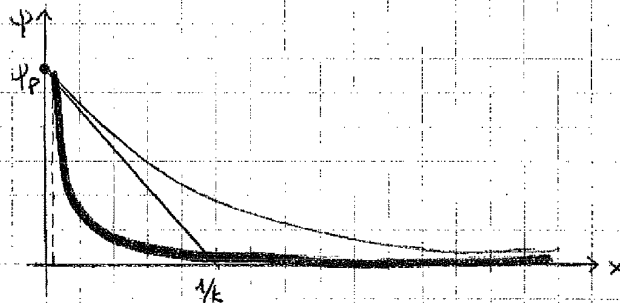
$1/\kappa$: lunghezza di Debye

$\frac{a}{1/\kappa} = \kappa a$; se $\gg 1 \rightarrow$ approssimazione piana. In tutti gli altri casi bisogna considerare tutto (si utilizzano allora le coordinate sferiche)

● Abbiamo considerato gli ioni puriformi. In realtà hanno una certa dimensione (1-10 nm) e non raggiungono completamente la superficie.



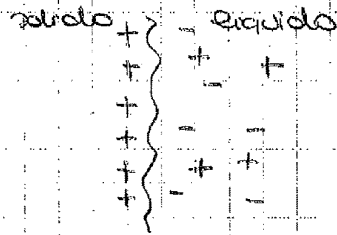
Spesso però non è così... se $1/\kappa = 10-20$ nm, lo strato di 0,20 nm è praticamente attaccato alla superficie... non lo si considera. Se invece $1/\kappa = 2-3$ nm, allora bisogna considerare lo strato di Stern.



Tutto questo vale se non c'è adsorbimento specifico di qualche ione alla superficie.

Con adsorbimento si hanno delle complicazioni.

Fenomeni elettrocinetici



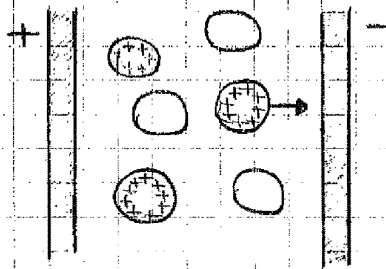
solido immerso in una soluzione acquosa

strato di controcarica più o meno diffuso presente nel liquido

Si parla di fenomeni elettrocinetici quando uno dei due strati si muove rispetto all'altro... non si può più applicare l'ipotesi dell'equilibrio.

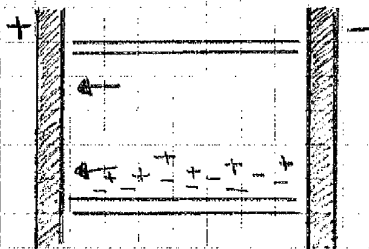
Tipi di fenomeni:

- 1) **Elettroforesi** → si applica un campo elettrico che fa muovere le particelle rispetto al liquido



Il recipiente è collegato ad un condensatore. Le particelle positive and negative si muovono verso il polo negativo e positivo rispettivamente.

- 2) **Elettroosmosi** → si applica un campo elettrico, si tiene fermo il solido e si muove il liquido.



tubo di quarzo immerso in H₂O... se facciamo caricare positivamente il tubo (con un condensatore) nel liquido si avrà una corrente.

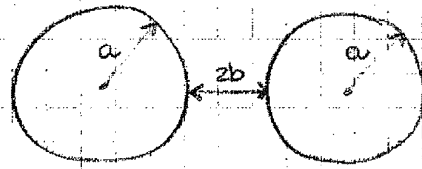
Il tubo è caricato quindi si muove il liquido.

- 3) **Potenziale di sedimentazione** (è l'opposto dell'elettroforesi... si muovono le particelle che si sedimentano e si crea un campo elettrico)
- 4) **Potenziale di scorrimento** (è l'opposto dell'elettroosmosi... si fa muovere il liquido nel tubo e si crea un campo elettrico)

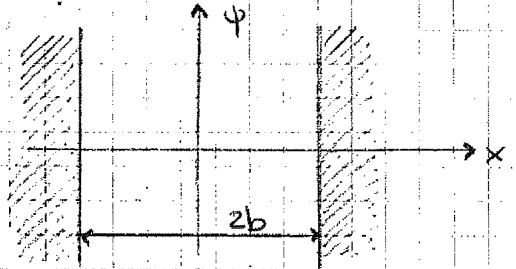
Il 3) e 4) non hanno un particolare interesse.

L'elettroforesi è per la deposizione di un rivestimento.

che la zona può essere considerata piana.
 Trovare la distribuzione di potenziale elettrico tra le 2 particelle $\Psi(x) = ?$ e la densità di carica elettrica sulla parete $\sigma_p = ?$.



$b \ll a$



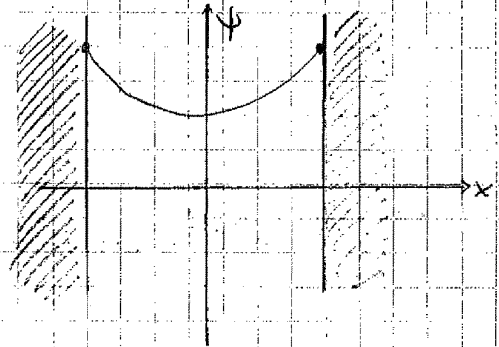
noti: Ψ_p, b, k

↳ piccolo perché vale l'approssimazione di Debye.

$\sigma_p = k \epsilon_0 \epsilon_r \Psi_p$

Si parte dall'equazione di Poisson-Boltzmann:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = k^2 \Psi \\ \frac{d\Psi}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ \Psi \Big|_{x=b} = \Psi_p \end{array} \right. \text{CONDIZIONI AL CONFINO}$$



$\Psi = A e^{-kx} + B e^{kx}$

$\frac{d\Psi}{dx} = -kA e^{-kx} + kB e^{kx}$

$x=0 \rightarrow 0 = k(-A e^{-k \cdot 0} + B e^{k \cdot 0}) \rightarrow A = B$

$x=b \rightarrow \Psi_p = A(e^{-kb} + e^{kb}) \rightarrow A = \frac{\Psi_p}{e^{-kb} + e^{kb}}$

↳ moltiplico e divido per 2 $\rightarrow A = \frac{2\Psi_p}{2(e^{-kb} + e^{kb})} = \frac{\Psi_p}{\cosh(kb)}$

$\Psi(x) = \frac{\Psi_p}{2} \frac{e^{kx} + e^{-kx}}{\cosh(kb)} \rightarrow \Psi(x) = \Psi_p \frac{\cosh(kx)}{\cosh(kb)}$

$$F = - \frac{dV}{dr} \leftarrow \text{en. potenziale}$$

↑
distanza

Si può esprimere la F in termini di energia potenziale.

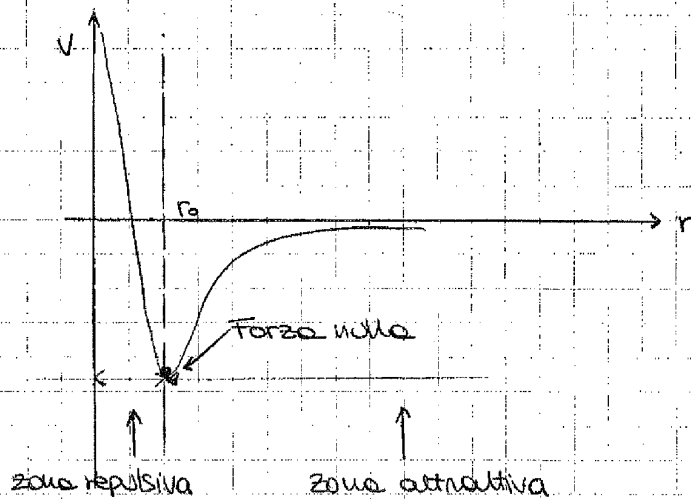
$$\frac{dV}{dr} < 0 \quad |F| > 0 \quad // \quad \frac{dV}{dr} > 0 \quad |F| < 0$$

$$\int_R^\infty F dr = - \int_R^\infty dV \quad \rightarrow \quad V(R) - V(\infty) = \int_R^\infty F dr$$

lavoro che fa il campo di forza creato dalla particella 1 per portare la particella 2 da R a ∞

lavoro da compiere per portare la particella 2 da ∞ a R ← oppure

Possiamo $V(\infty) = 0$ visto che il potenziale è definito a meno di una costante arbitraria.

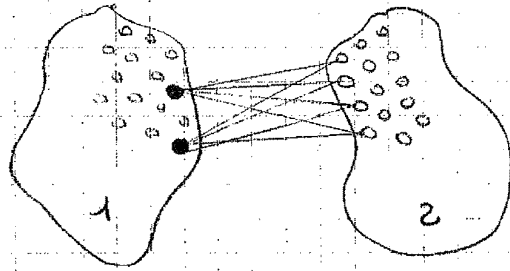


Le forze di Van der Waals sono generate da forze che agiscono su corpi macroscopici.

la forza attrattiva è generalmente $\propto -B/r^6$

←
distanza

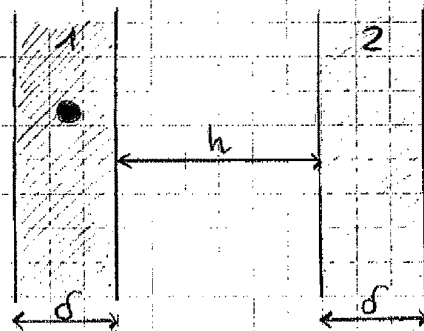
a livello macroscopico:



- questa molecola sente l'interazione attrattiva da parte di tutte le molecole della particella 2, la particella 1 viene attratta dalla particella 2.

Nella trattazione non consideriamo altre forze perché tutte con vapori e orientazioni casuali → la media in campo macroscopico non è 0. Rimangono solo le forze puramente attrattive (LONDON).

MODELLO DI HAMAKER per valutare London

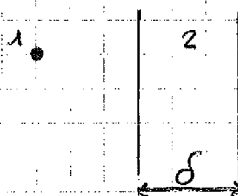


2 piastre solide a distanza h, in mezzo ho il vuoto.

1 e 2 non di 2 sostanze ≠.

δ = spessore della piastra

Vediamo la forza complessiva agente su una molecola di 1 a seguito della presenza di 2.



*** molecola 1 - molecola 2 $V_{12} = -\frac{\beta}{r^6}$

*** molecola - piastra (azione additiva)

$$V_{mp} = -\sum_i \frac{\beta}{r_i^6} n_i(r_i) = -\int \frac{\beta}{r^6} dn(r) = -\int \frac{\beta}{r^6} \rho_2 dV(r)$$

n = di molecole a distanza r

ρ_2 = molecole / volume

$$= \int_{R=h}^{R=h+\delta} - \frac{\pi \beta q_2}{6} \left[\frac{1}{R^3} - \frac{1}{(R-\delta)^3} \right] q_1 S dr \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{pp}(h) = - \frac{\pi^2 q_1 q_2 \beta}{12\pi} S \left[\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+\delta)^2} - \frac{1}{(h+\frac{\delta}{2})^2} \right]$$

A: costante di Hamaker

Spesso la distanza fra le due superfici è minore dello spessore della piastra.

$h \ll \delta \rightarrow$ se questa condizione è verificata i due termini diventano trascurabili:

$$V_{pp}(h) = - \frac{A}{12\pi h^2} S \quad \text{in più anche usare}$$

$$V(h) = \frac{V_{pp}}{S} = - \frac{A}{12\pi h^2}$$

$V_{\text{imm}} \sim -1/r^6$ $V_{pp} \sim -1/h^2$
--

L'energia potenziale decade come $1/r^6$, molto rapido - mentre le forze di London si mantengono a distanze fino a 0,5 nm (decade subito) - Tra due piastre l'energia decade più lentamente e l'effetto m'ha fino a 20 nm.

$$\oplus A_{12} = \pi^2 q_1 q_2 \beta \quad \text{per 2 piastre} \neq$$

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= \pi^2 q_1^2 \beta \\ A_{22} &= \pi^2 q_2^2 \beta \end{aligned} \right\} \text{per 2 piastre} =$$

$$\text{Conoscendo } A_{11} \text{ e } A_{22} \rightarrow A_{12} = \sqrt{\pi^2 q_1^2 \beta} \sqrt{\pi^2 q_2^2 \beta} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}}$$

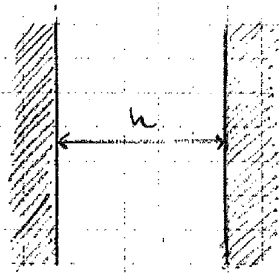
\oplus A distanze piccole m'ha una parte repulsiva.

Sembra una buca di potenziale così bamba che m'potrebbe considerare come ∞ .

2 PIASTRE

28.10.09

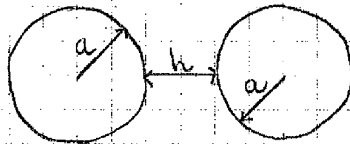
$\frac{1}{5N}$



$$V_A(h) = - \frac{A}{12\pi h^2}$$

L'energia potenziale rappresenta il lavoro che devo compiere per avvicinare le 2 piastre da ∞ a h ... è un'energia per unità di superficie (se moltiplico per S^2 ho un'energia).

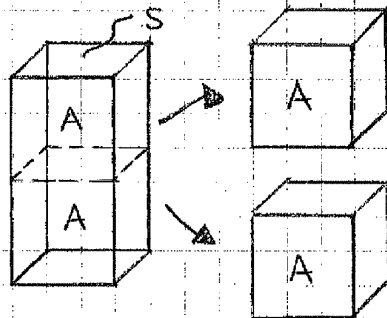
2 PARTICELLE SFERICHE



$$V_A(h) = - \frac{Aa}{12h}$$

Queste V_A sono calcolate considerando che non ci sia niente tra le particelle ... se c'è qualcosa cambia la costante di Hamaker (costante del materiale, mai della geometria).

Mettiamo in relazione V_A di Van Der Waals con le tensioni superficiali o all'interfaccia



LAVORO DI COESIONE:
Supponiamo di avere un parallelepipedo di fluido di sezione S . Dividiamo il parallelepipedo in due.

Si avrà una nuova interfaccia con 2 volte S :

$$L_{unione} = 2 S \gamma$$

$$L_{coesione} = 2 \gamma$$

↑
termine
superficiale della
sostanza

Supponiamo che le uniche forze che le molecole si scambiano fra loro siano quelle di Van Der Waals.

Calcoliamo il lavoro minimo per separarli.

$$L_{\min} = S \gamma_A + S \gamma_B - S \gamma_{AB}$$

energia spesa per avere una nuova superficie tra aia e A

energia spesa per avere una nuova superficie tra aia e B

interfaccia rimossa tra A e B

Il lavoro di adesione non è il lavoro minimo riferito alla superficie:

$$L_c = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Se A e B sono formate da sostanze apolari, le uniche forze che m'occurrono sono quelle di Van Der Waals:

$$L_{\min} = -V_A (h_0) S = \frac{A_{AB}}{12\pi h_0^2}$$

$$\frac{A_{AB}}{12\pi h_0^2} = \underbrace{\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}}_{L_c} \quad \text{con } A_{AB} = \sqrt{A_{AA} A_{BB}}$$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{A_{AA} A_{BB}}}{12\pi h_0^2} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \Rightarrow \sqrt{\frac{A_{AA} A_{BB}}{12 h_0^2 \pi \cdot 12 \pi h_0^2}} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

moltiplico e divido per 2 $\Rightarrow 2 \sqrt{\frac{A_{AA}}{2 \cdot 12 \pi h_0^2} \cdot \frac{A_{BB}}{2 \cdot 12 \pi h_0^2}} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$

da $L_c = 2 \gamma_A = \frac{A_{AA}}{12\pi h_0^2}$ ricavo $\gamma_A = \frac{A_{AA}}{2 \cdot 12 \cdot \pi \cdot h_0^2}$ e analogamente γ_B .

$$\Rightarrow L_c = 2 \sqrt{\gamma_A \gamma_B}$$

Questa equazione trovata ha però dei problemi:

- non m'risce ad applicare a un sistema fatto da due liquidi.
- m'applica a sistemi solido-liquido \rightarrow m'può calcolare la γ del liquido ma non quella del solido.

$$\gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L} \quad \square$$

Sfruttiamo questa equazione associandola a quella di Young.

Se γ_L è più alta di quella del liquido siamo nel comportamento C_{20} ; se γ_L è dell'ordine di quella del liquido, o più bassa, il liquido tende a spandersi.

es. vetro-metallo $\rightarrow \gamma_s > \gamma_L \rightarrow$ spandimento
 $\theta \approx 0^\circ$

mercurio-metallo $\rightarrow \gamma_L > \gamma_s \rightarrow$ si forma la goccia
 $\theta \approx 180^\circ$

FORZE ELETTRICHE NEL DOPPIO STRATO



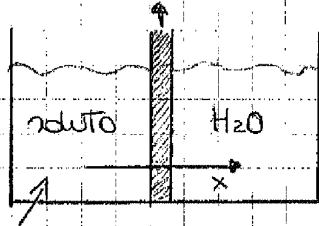
Le particelle si caricano e si crea una controcarica.

Si originano così uno scambio di forze

si ha un'interazione osmotica (interazione repulsiva) dovuta a un gradiente di pressione osmotica.

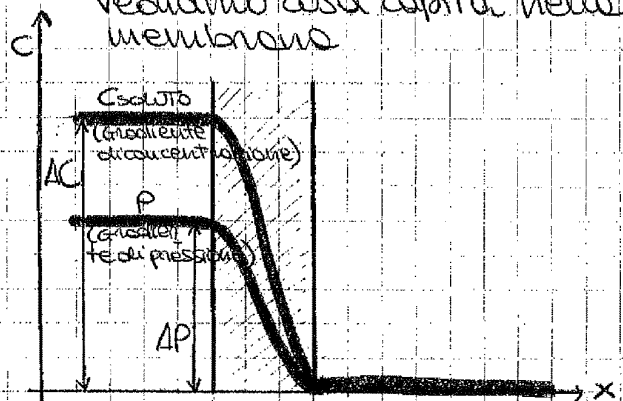
OSMOSI: fenomeno che si ha ogni volta che si blocca la diffusione di un soluto... non si ha un gradiente di pressione o di gradiente di concentrazione.

membrana permeabile all' H_2O ma non al soluto



la Parovento

Vediamo cosa capita nella membrana



la ΔP che viene a crearsi è: $\Delta P = RTAC$ legge di Vanthoff

Se si hanno più soluti che non possono passare, non cambia nulla e si divide:

$$\Delta P = RT \sum_i (C_{\alpha,i} - C_{\beta,i})$$

se l'elettrolita è simmetrico $C_+ = C_- = C$ quindi

$$\begin{cases} C_+(x) = C_b e^{-\frac{zF}{RT} \psi(x)} \\ C_-(x) = C_b e^{\frac{zF}{RT} \psi(x)} \end{cases}$$

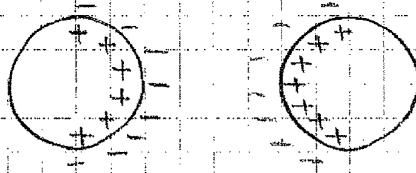
Sostituiamo:

$$\begin{aligned} P(x) - P_{bulk} &= RT \left[\left(C_b e^{-\frac{zF}{RT} \psi(x)} + C_b e^{\frac{zF}{RT} \psi(x)} - 2C_b \right) \right] = \\ &= RT C_b \left(e^{-\frac{zF}{RT} \psi(x)} + e^{\frac{zF}{RT} \psi(x)} - 2 \right) = RT C_b (2 \cosh - 2) \rightarrow \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{2 \cosh} \end{aligned}$$

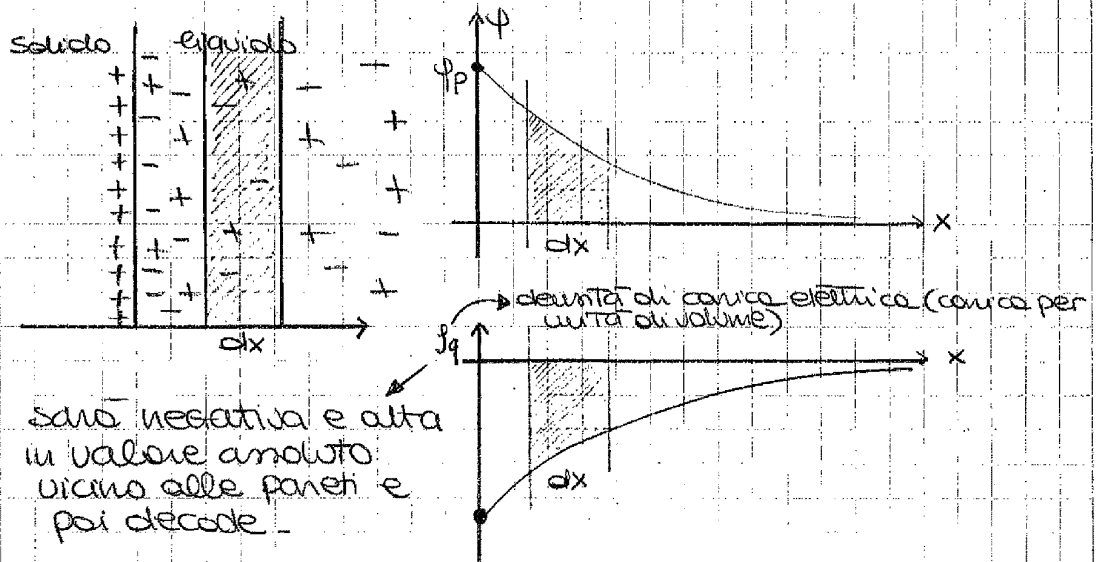
$$\rightarrow P(x) - P_{bulk} = 2 RT C_b \left(\cosh\left(\frac{zF}{RT} \psi(x)\right) - 1 \right)$$

Ogni punto dello strato diffuso ha $P(x) \neq P_{bulk}$ tanto più mano vicini alla superficie.

Altro effetto da considerare: presenza di cariche elettriche che generano effetti elettrostatici



Vediamo l'effetto su una piastra piana



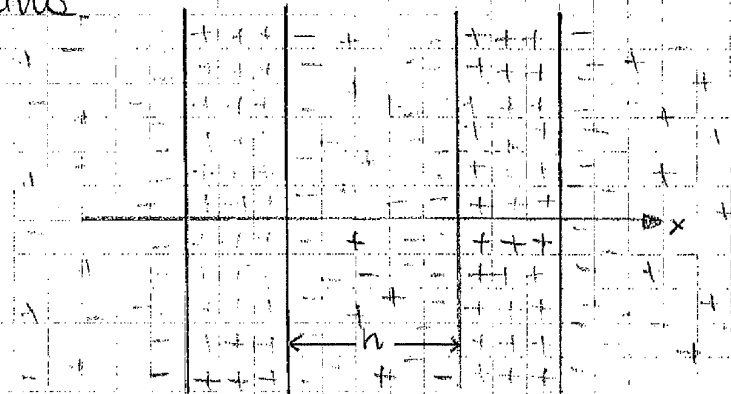
Consideriamo una porzione dx del nostro liquido. Vediamo la forza che agisce sulla porzione a seguito delle sole interazioni elettrostatiche (Coulombiane):

The diagram shows a vertical interface at $x=0$ between a solid (left) and a liquid (right). The solid contains positive charges (+) and the liquid contains negative charges (-). A coordinate system x is shown with points 0 , a , and b marked. Above the diagram, the equation for the force F_x is given as:

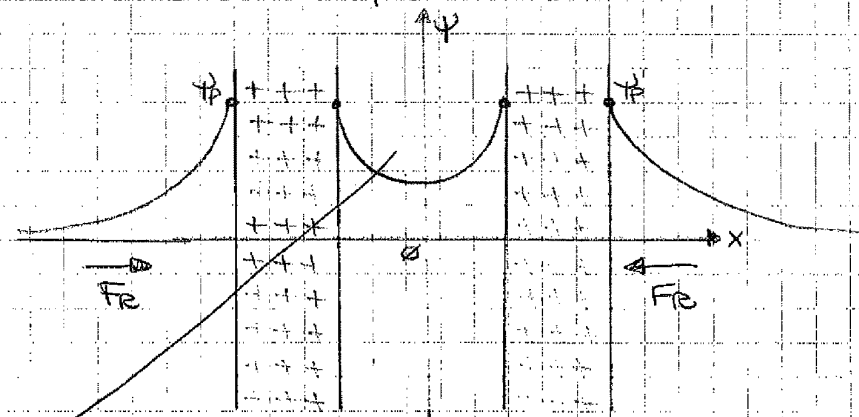
$$\frac{F_x}{S} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \Big|_{x=b} - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \Big|_{x=a} \right]$$

↑ dovuta all'effetto elettrico

solido liquido
 Come queste due forze influenzano le particelle acqua se?
 Consideriamo due particelle piatte a forma di piastrina.



Vediamo come va il potenziale:



$$\psi(x) = \psi_p \frac{\cosh kx}{\cosh(\frac{kh}{2})} \rightarrow k = \dots \cosh(\dots) = \dots$$

Le due piastine a seguito di effetti osmotici e elettrici subiscono un effetto repulsivo \rightarrow consideriamo le piastine fisse... ci sono una forza che le tiene ferme F_e .

Facciamo il bilancio di forze

Come volume di controllo prendiamo una sezione S lungo una faccia corrisponde all'asse del moto ($x=0$) e una faccia corrisponde a x molto grande (in mezzo al liquido).

Se l'avvicinamento è veloce rimane costante la carica sulle piastre.

Riprendiamo l'esercizio fatto qualche lezione fa

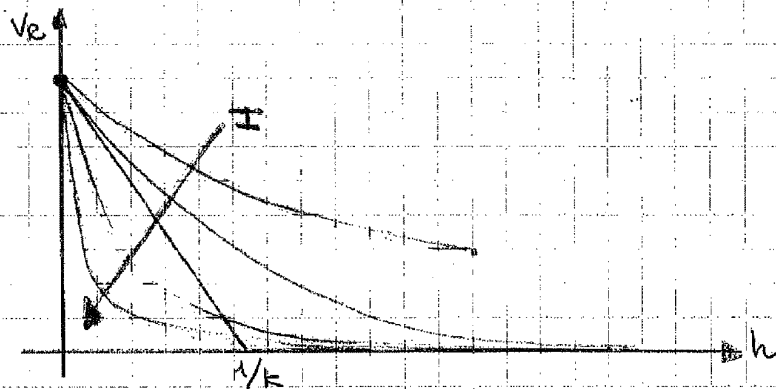
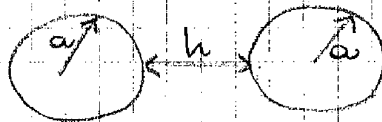
$$\bar{\sigma}_p = k \varphi_p \epsilon_0 \epsilon_r \tanh\left(\frac{kh}{z}\right)$$

Se le cariche in avvicinamento e φ_p rimane costante, la carica varia.

↳ degli ioni in soluzione vanno in superficie (processo lento)

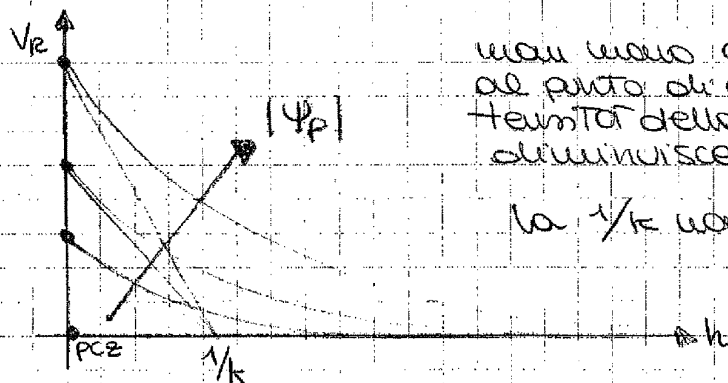
$$V_R(h) = \frac{64\pi\epsilon_0\epsilon_r}{k^2} a C_0 \tanh^2\left(\frac{zh}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \varphi_p\right) \cdot e^{-kh}$$

- kh PER PARTICELLE SFERICHE A φ_p COSTANTE



Possiamo modulare il potenziale in 2 modi:

- agendo su $k \rightarrow$ quindi sulla forza ionica
- agendo sulla concentrazione degli ioni che determinano il potenziale (ovvero su φ_p)



non vuol dire che mi avvicino al punto di carica zero, l'intensità della repulsione diminuisce

la $1/k$ non cambia