



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1478A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Gemello

MATERIA: Chimica Fisica Applicata + Eserc. Prof.Vanni-Marchisio

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 DISPERSI

SCRITTO + ORALE FACOLTATIVO (MA VOTO = 26)

4/5 + 3 ESERCIZI

NON SI PUÒ RIFIUTARE VOTO DA 2° APPELLO IN POI

MICROSCALA → IN CUI MATERIA NON È CONTINUA

MACROSCALA → MECCANICA DEL CONTINUO

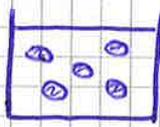
MESOSCALA → NO ESPERIENZA DIRETTA

(TRA NANOMETRO E MICRON)
MATERIA ANCORA CONSIDERABILE CONTINUA
MA CON DISCONTINUITÀ

↳ ES: FORZE DI NATURA SUPERFIC.;
SEPARAZ. DI CARICHE ELETTRICHE
INTERFACCE E COLLOIDI

QUAL'È IL RAPPORTO TRA L'AREA SUPERFIC.
E IL VOLUME D'INSIEME DI UN EMULSIONE
DI GOCCE D'OLIO IN ACQUA

↳ $\phi_{oe} = 0,01$

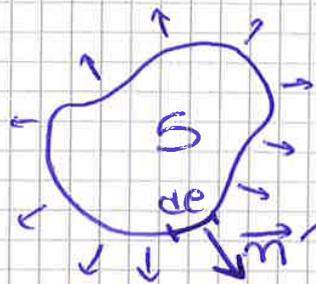


$$\frac{A_o}{V} = \frac{A_o}{V_o} \cdot \frac{V_o}{V} = \frac{N_{oi} \cdot 4\pi r^2}{N_{oi} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} \phi_{oi} = \frac{3\phi_{oe}}{r}$$

SE $r = 1 \text{ mm} \rightarrow A_o/V = 30 \text{ m}^2/\text{m}^3$
 $= 1 \mu\text{m} \rightarrow = = 30 \cdot 10^3 \text{ ''}$
 $= 1 \text{ nm} \rightarrow = = 30 \cdot 10^6 \text{ ''}$



DEVO MANTENERE UNA FORZA LUNGO TUTTA LA SUP. PER MANTENERLA DISTESA E IMPEDIRE DI CONTRARSI COME TENDEREBBE A FARE



$$d\vec{F} = \gamma de \vec{n}$$

↳ TENSORE SUPERFIC.

VERSORE \vec{n} \perp AL CONTORNO E TANGENTE ALLA SUPERF. S
FORZA DISTRIBUITA

IN CONDIZ. DI EQUILIBRIO: $d\vec{F}_{eq} = \gamma de \vec{n}$

SE INVECE S LA VOGLIO ESTENDERE: $dF > dF_{eq}$
CHE LAVORO DEVO COMPIERE?

$$d\mathcal{L} = d\vec{F} \cdot d\vec{x} > d\vec{F}_{eq} \cdot d\vec{x}$$

$$= \gamma de \vec{n} \cdot d\vec{x} = \gamma de dx \quad (\text{SONO ALLINEATI})$$

$$d\mathcal{L} > \gamma dS = d\mathcal{L}_{REV}$$

LAVORO MINIMO DA FORNIRE (REVERSIBILE)

$$d\mathcal{L}_{REV}|_{T,p} = dG$$

$$dG|_{T,p} = \gamma dS \rightarrow \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p}$$

DEF. TD TENSIONE SUPERFICIALE

$$1) dF = \gamma de \rightarrow [N/m]$$

$$2) d\mathcal{L}_{REV} = \gamma dS \rightarrow [J/m^2]$$

$$3) \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p} \rightarrow [J/m^2]$$

Table 2-1: Surface tension values for various liquids

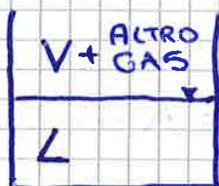
Liquid	T (°C)	Surface Tension (mN/m)
Helium	-272	0.16
Hydrogen	-254	2.4
Perfluoropentane	20	9.9
Oxygen	-183	13.2
Silicone (HMDS)	25	15.9
n-Heptane	20	20.3
Ethanol	20	22.0
Benzene	20	28.9
Olive oil	18	33.1
Ammonia	-33	34.1
Nitric acid	21	41.1
Glycerol	20	63.4
Methylene iodide	20	67.0
Water	20	72.7
Sodium chloride	801	114.
Lithium	181	394.
Zinc	360	877.
Iron	1530	1700.

Liquid A	Liquid B	γ (mN/m)
Water	mercury	375.0
	n-hexane	51.1
	n-octane	50.8
	toluene	36.1
	benzene	35.0
	chloroform	32.8
	benzaldehyde	15.5
	n-octanol	8.5
	n-butanol	1.8
	Mercury	ethanol
n-hexane		378
Fluorocarbon polymer	benzene	7.8

Tensioni interfacciali a 20 °C

$\gamma < 20 \text{ mN/m}$	{ GAS LIQUEFATTI FLUOROCARBURI SILICONI A BASSO PM
$20 < \gamma < 40 \text{ mN/m}$	
$40 < \gamma < 70 \text{ mN/m}$	SOST. ORGANICHE \rightarrow X VAN DER WAALS LEGAMI IDROGENO IMPORTANTI (ACQUA, AC. FORMICO, ...)
$\gamma > 100 \text{ mN/m}$	{ METALLI LIQUIDI \rightarrow LEGAME METALLICO \rightarrow Hg: 500 \rightarrow Fe: 1500 LIQUIDI IONICI \rightarrow LEGAME IONICO

CONTA LA FORZA DI LEGAME TRA MOLECOLE \neq



SE AGGIUNGO UN GAS \neq AL VAPORE
 LA TENSIONE SUPERFICIALE NON
 VARIA
 γ DIPENDE SOLO DAL LIQUIDO

\neq E' SE HO 2 LIQUIDI PERFETTAM. MISCIBILI AL
 CONTATTO

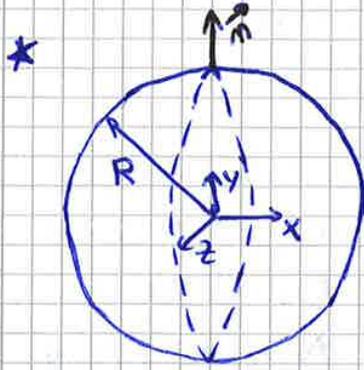


LA TENSIONE ALL'INTERFACCIA
 TRA ACQUA E BENZENE DIPENDE
 DA ENTRAMBI

$\gamma_{AB} = \text{TENS. INTERFACCIALE}$

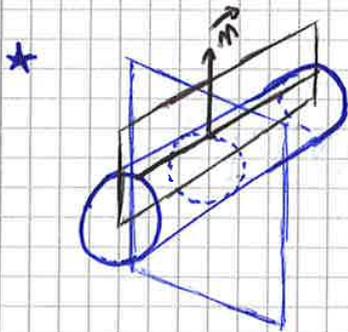
X DETERM. $\gamma_{AB} \exists \neq$ MODELLI

$\gamma_B < \gamma_{AB} < \gamma_A$ VALORE INTERMEDIO



$$\begin{cases} \pi_1 = R \\ \pi_2 = R \end{cases}$$

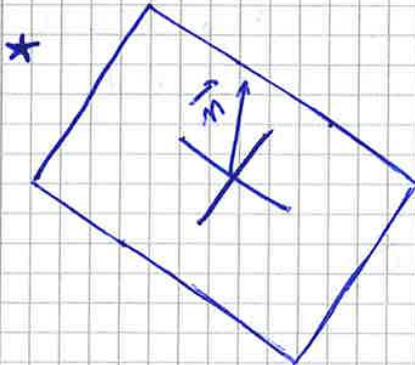
$$K = \frac{1}{\pi_1} + \frac{1}{\pi_2} = \frac{2}{R}$$



SCELTA + COMODA E' PRENDERE UN PIANO // ALLE BASI DEL CILINDRO (E L'ALTRO \perp)

$$\begin{aligned} \pi_1 &\rightarrow \infty \\ \pi_2 &\rightarrow R \end{aligned}$$

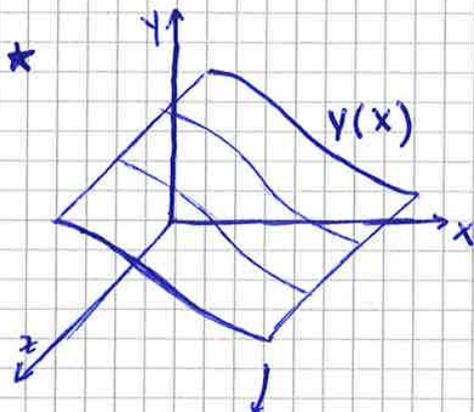
$$K = \frac{1}{\infty} + \frac{1}{R} = \frac{1}{R}$$



$$\begin{aligned} \pi_1 &\rightarrow \infty \\ \pi_2 &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

$$K = \frac{1}{\infty} + \frac{1}{\infty} = 0$$

IL PIANO HA CURVATURA NULLA

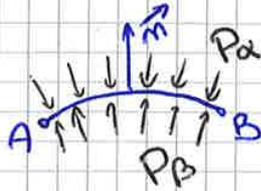


$$K = \frac{1}{\pi_1} + \frac{1}{\pi_2} = \frac{y''}{[1 + (y')^2]^{3/2}}$$

UN ESEMPIO DI QUESTO E' IL MENISCO DELL'ACQUA SU UNA PIASTRINA

SUPERF. OTTENUTA X TRASLAZIONE

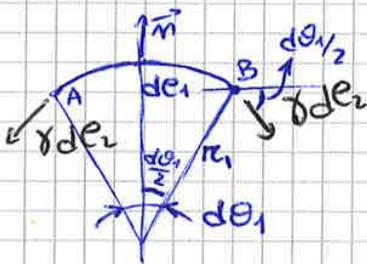
X EQUILIBRIO MECCANICO LE FORZE DEVONO COMPENSARSI



$$dF_p = p_\beta dS - p_\alpha dS$$

FORZA DI PRESSIONE

$dF = \gamma de$ FORZA INTERFACCIALE DISTRIBUITA



OPPOSTO A \vec{n}

$$dF_2 = -2 \gamma de_2 \sin \frac{d\theta_1}{2}$$

2 PARTI

$$dF_2 = -\gamma de_2 d\theta_1$$

ESSENDO θ_1 PICCOLO $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$

$$dF_p = (p_\beta - p_\alpha) dS$$

$$dF_2 = -\gamma de_2 d\theta_1$$

$$dF_1 = -\gamma de_1 d\theta_2$$

$$dF_2 = -\gamma de_1 de_2 \cdot \frac{1}{r_1}$$

$$dF_1 = -\gamma de_1 de_2 / r_2$$

$$d\theta_1 = \frac{de_1}{r_1}$$

$$d\theta_2 = \frac{de_2}{r_2}$$

$$de_1 de_2 = dS$$

X EQUILIBRIO MECCANICO: $dF_p + dF_2 + dF_1 = 0$

$$0 = (p_\beta - p_\alpha) dS - \frac{\gamma}{r_1} dS - \frac{\gamma}{r_2} dS$$

$$p_\beta - p_\alpha = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

IN QUESTO CASO $p_\beta > p_\alpha$

SE CONCAVITA' OPPOSTA $p_\beta < p_\alpha$



ESEMPIO 1: ACQUA $\gamma = 70 \text{ mN/m}$
 $R = 1 \text{ mm}$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2 \cdot 0,070}{0,001} = 140 \text{ Pa}$$

ESEMPIO 2: ACQUA $\gamma = 70 \text{ mN/m}$
 $R = 1 \mu\text{m}$

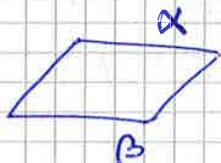
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = 140 \cdot 000 \text{ Pa} = 1,4 \text{ bar}$$

$$R = 100 \text{ mm} \Rightarrow \Delta P = 14 \text{ bar}$$

$$R = 10 \text{ mm} \Rightarrow \Delta P = 140 \text{ bar}$$

CONTRIBUTO IMPORTANTE

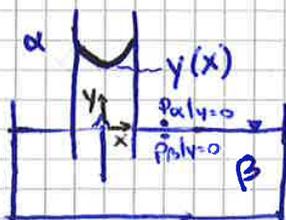
SE ABBIAMO UN'INTERFACCIA PIANA:



$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 0$$

② DETERMINIAMO LA FORMA DI i DA ΔP

ES: TUBICINO SOTTILE IN VASCA



ACQUA RISALE X CAPILLARITA'
 SI CREA MENISCO

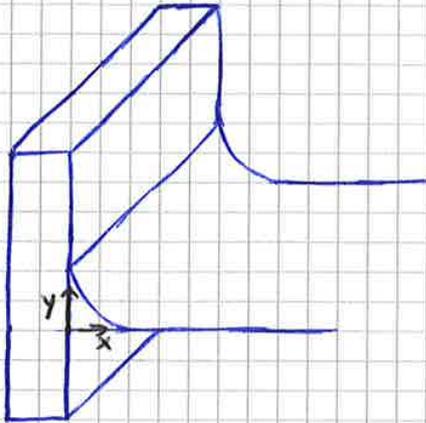
PRESSIONE SEGUE LEGGE STEVINO

$$P_\alpha = P_\alpha|_{y=0} - \rho_\alpha g y$$

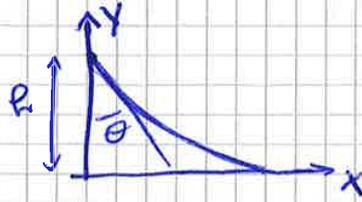
$$P_\beta = P_\beta|_{y=0} - \rho_\beta g y$$

IN $y=0$ $P_\alpha = P_\beta = P_0$ (INTERFACCIA PIANA)

ES: PIASTRINA IMMERSA IN UN LIQUIDO



MENISCO PIANO



$$R = a \sqrt{1 - \sin \theta}$$

LUNGH. CAPILLARE

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta \rho g}}$$

BOND

$$B_0 = \frac{\text{FORZA GRAVITA'}}{\text{FORZA CAPILLARE}}$$

METTE IN RELAZ. $\gamma, \Delta \rho, g, L$

$$B_0 = \frac{L^3 \Delta \rho g}{\gamma L} = \frac{\Delta \rho g L^2}{\gamma}$$

DIMENS. CARATTERISTICA DEL SISTEMA

$$\frac{\Delta \rho g}{\gamma} = \frac{2}{a^2} \rightarrow B_0 = 2 \left(\frac{L}{a} \right)^2$$

SE $B_0 \ll 1$ IL TERMINE GRAVITAZ. E' TRASCURAB.,
QUINDI ΔP COST

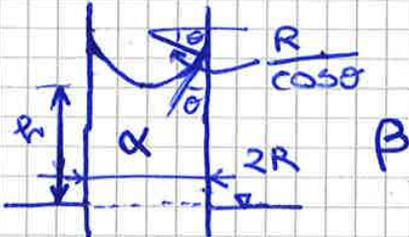
$$\Delta P = \gamma \underbrace{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}_{\text{COST}}$$

CON $B_0 \ll 1$ FORMA SFERICA

SE $B_0 \gg 1$ TRASCURO γ , QUINDI LE SUPERF.
HANNO FORMA PIANA

$$Bo = \frac{\Delta \rho g L^2}{\gamma}$$

SE IL CAPILLARE È MOLTO PICCOLO $Bo \ll 1$, E IL MENISCO AVRÀ FORMA SFERICA



APPLICHIAMO YOUNG-LAPLACE

$$P_\beta - P_\alpha = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \gamma 2 \frac{\cos \theta}{R} = P_{atm} - P_L |_R$$

PRESS. LIQ. APPENA SOTTO SUP.

$$P_L |_R = P_L |_0 - \rho_L g h$$

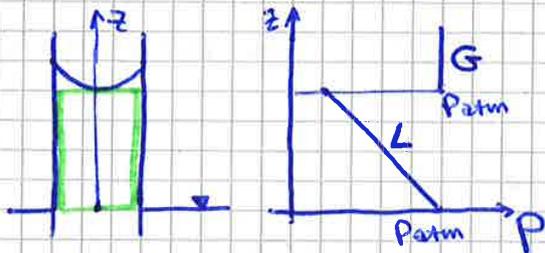
$\underset{P_{atm}}{\parallel}$

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

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

ABBIAMO OTTENUTO LA STESSA RELAZ. IN MODO ≠

DIAGRAMMA p LUNGO z



SI CREA DEPRESSIONE CHE TIENE SU IL LIQ.

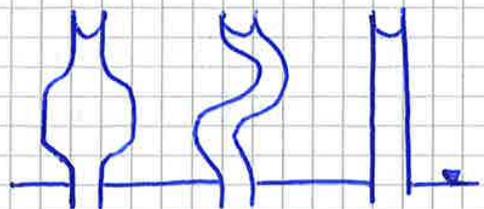
È UN ALTRO MODO X VEDERE LA COSA

C'È UN SALTO DI PRESSIONE

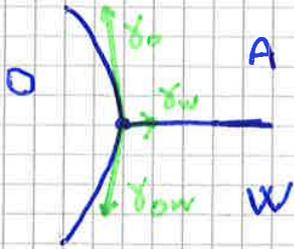
$$\Delta p = f(d) \leftarrow \text{FISSATO IL LIQUIDO / IL MATERIALE}$$

\hookrightarrow DIAM. CAPILLARE

SE IL TUBICINO HA FORMA ≠ (SEZIONE NON UNIFORME) NON HA IMPORTANZA



X IL BENZENE NON FUNZIONA (TOLUENE SÌ)

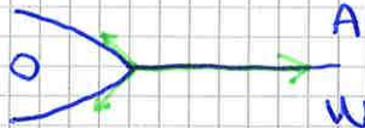


GOCCIA MOLTO PANCIUTA
SE $\gamma_o, \gamma_{ow} \gg \gamma_w$
(X BILANCIAM. FORZE)

SE AL CONTRARIO $\gamma_w \gg \gamma_o, \gamma_{ow}$



MA SE $\gamma_w > \gamma_o + \gamma_{ow}$ E' IMPOSSIBILE AVERE
EQUILIBRIO MECCANICO



LA GOCCIA SI ESPANDE ALL' INFINITO FINO A
RICOPRIRE SUP. O FINO A FORMARE FILM MONO
MOLECOLARE

$$S = \gamma_w - \gamma_o - \gamma_{ow}$$

↓
COEFFICIENTE DI SPANDIMENTO

SE $S > 0$ SI SPANDE INFINITAMENTE → TENSIOATTIVI
SE $S < 0$ RAGGIUNGE EQUIL. GOCCIA

CASO STRANO: BENZENE-ACQUA

SUBITO SI ESPANDE FINO A OCCUPARE TUTTA LA
SUP. X UN TOT DI TEMPO, POI TORNA INDIETRO

$$\gamma_w = 72,8 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_o = 28,9 \text{ mN/m}$$

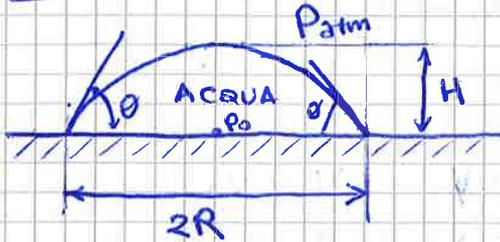
$$\gamma_{ow} = 35,0 \text{ mN/m}$$

$$S = +8,9 \text{ mN/m}$$

↳ SI SPANDE

ESERCITAZIONE 1

ESERCIZIO 1



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

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

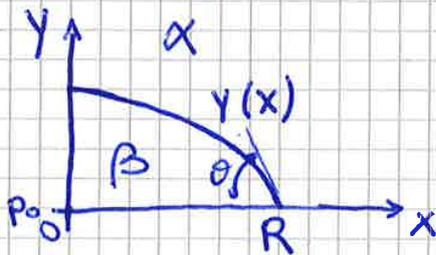
$$R = 0,25 \text{ cm}$$

$$\theta = 26,57^\circ$$

$$H = ?$$

$$p_0 - p_{atm} = ? [\approx 30 \text{ Pa}]$$

$$B_0 = \frac{\Delta p_0 \cdot g}{\gamma} \cdot \frac{L^2}{2} = \frac{1000 \cdot 9,81 \cdot (0,50 \cdot 10^{-2})^2}{0,07} = 3,5$$



$$p_\beta - p_\alpha = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$p_\beta - p_\alpha = \gamma \left\{ -\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}} - \frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}} \right\}$$

$$p_\beta = p_0 - \rho \cdot g \cdot y \quad \leftarrow \text{STEVINO}$$

↑
INCOGNITA

$$p_\beta - p_\alpha = \underbrace{(p_0 - p_{atm})}_{\Delta p_0} - \rho \cdot g \cdot y$$

$$\Delta p_0 - \rho \cdot g \cdot y = \gamma \left\{ -\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}} - \frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}} \right\}$$

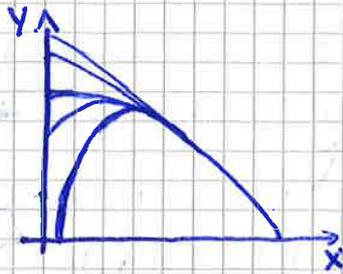
3 INCOGNITE: 3 CONDIZ. CONTORNO

$$\frac{dy}{dx} \Big|_{x=0} = 0$$

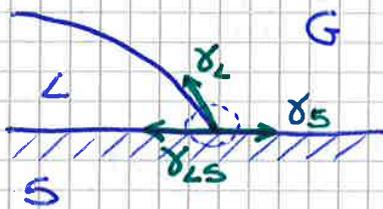
$$\frac{dy}{dx} \Big|_{x=R} = -\tan \theta$$

$$y \Big|_{x=R} = 0$$

C'E' UN PROBL: ABBIAMO IPOTIZZATO Δp_0



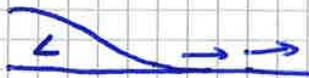
BISOGNA CAMBIARE Δp_0
A TENTATIVI FINO AD
AVERE $\approx y'|_{x=0} = 0$



$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L}$$

DIVERSI CASI DI θ :

$\theta = 0$



BAGNATURA COMPLETA

* $\gamma_S > \gamma_{SL}$
 $0^\circ < \theta < 90^\circ$



LIQUIDO BAGNA IL SOL.
BAGNATURA PARZIALE

* $\gamma_S < \gamma_{SL}$
 $90^\circ < \theta < 180^\circ$



ASSENZA BAGNATURA
 $150^\circ \times Hg$
 $180^\circ \times$ CASI PARTIC.

EQUAZ. YOUNG VALE IN CONDIZ. DI EQUILIBRIO TD

LA TENS. SUP. DI UN LIQ. DIPENDE SOLO DAL LIQ.
E NON DA v/g

X SOLIDO NON E' COSI'



γ_{s0} DEL SOLIDO IN EQUILIBRIO CON
IL SUO VAP. E QUINDI CON L'ARIA

UNA GOCCIA È CARATTERIZZATA COMPLETAM. DA A

$$dG(A_{SL}, A_{GL}, A_{SG}) =$$

$$= \frac{\partial G}{\partial A_{SL}} dA_{SL} + \frac{\partial G}{\partial A_{SG}} dA_{SG} + \frac{\partial G}{\partial A_{LG}} dA_{LG}$$

$$\frac{dG}{da} = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \frac{dA_{SL}}{da}}_{\gamma_{SL}} + \underbrace{\frac{\partial G}{\partial A_{SG}} \frac{dA_{SG}}{da}}_{\gamma_S} + \underbrace{\frac{\partial G}{\partial A_{LG}} \frac{dA_{LG}}{da}}_{\gamma_L}$$

• $A_{SL} = \pi a^2 \Rightarrow \frac{dA_{SL}}{da} = 2\pi a$

• $A_{SL} = A_{TOT} - \pi a^2 \Rightarrow \frac{dA_{SG}}{da} = -2\pi a$

• $A_{LG} = \pi(a^2 + R^2) \Rightarrow \frac{dA_{LG}}{da} = 2\pi a + 2\pi R \frac{dR}{da} = 2\pi \left(a + R \frac{dR}{da} \right)$

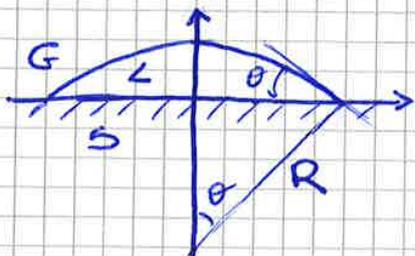
$$\frac{d(R^2)}{da} = \frac{dR^2}{dR} \cdot \frac{dR}{da} = 2R \frac{dR}{da}$$

$$V = \frac{\pi}{6} R (3a^2 + R^2)$$

$$dV = 0 \Rightarrow \frac{dV}{da} = 0 = \frac{\partial V}{\partial a} \frac{da}{da} + \frac{\partial V}{\partial R} \frac{dR}{da}$$

$\frac{\pi}{6} R 6a$ $\frac{\pi}{6} (3a^2 + 3R^2) \frac{dR}{da}$

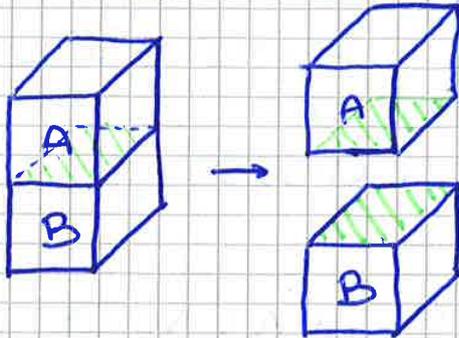
$$\frac{-6\pi a}{3a^2 + 3R^2} = \frac{dR}{da} \Rightarrow \frac{dR}{da} = -\frac{2aR}{a^2 + R^2}$$



$$R^2 = a^2 + (R-L)^2 \leftarrow \text{PITAGORA}$$

$$R^2 = \frac{a^2 + R^2}{2R}$$

LAVORO DI ADESIONE



$$\mathcal{L}_{REV} = \gamma_A S + \gamma_B S - \gamma_{AB} S$$

LAVORO RESTITUITO

$$\mathcal{L}_{ADES} = \frac{\mathcal{L}_{REV}}{S} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

NEL CASO IN CUI:

$$A = L$$

$$B = S$$

$$\mathcal{L}_{ad} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \Rightarrow \gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta$$

$$\mathcal{L}_{ad} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_S + \gamma_L \cos \theta$$

$$\mathcal{L}_{ad} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

$\theta = 0^\circ$ (BAGNATURA PERFETTA) $\mathcal{L}_{ad} = 2\gamma_L = \mathcal{L}_{coes, L}$

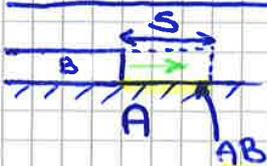
STESSE FORZE TRA L-L E TRA S-L

$\theta = 180^\circ$ $\mathcal{L}_{ad} = 0 \rightarrow$ NON DEVO COMPIERE LAVORO PER SEPARARLI

NO F COESIONE \leftarrow

SE $\theta \nearrow$, $\mathcal{L}_{ades} \downarrow$

LAVORO DI SPANDIMENTO

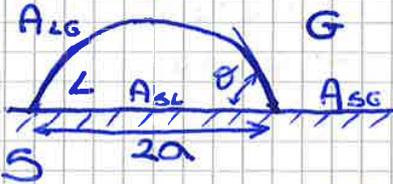


$$\mathcal{L}_{REV} = \gamma_{AB} S + \gamma_B S - \gamma_A S$$

$$\mathcal{L}_{SPAND} = \gamma_{AB} + \gamma_B - \gamma_A = -S$$

COEFF. SPANDIM.

$$\pi = \frac{A_{REALE}}{A_{IDEALE}} = \frac{A_{REALE}}{A_{PROIETT.}}$$



$$0 = \frac{\partial G}{\partial a} = \gamma_{SL} \frac{dA_{SL}}{da} + \gamma_S \frac{dA_{SG}}{da} + \gamma_L \frac{dA_{LG}}{da}$$

$$A_{SL}^{id} = \pi a^2$$

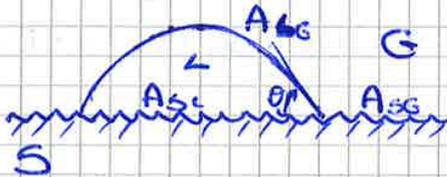
$$A_{SG}^{id} = S_{TOT} - \pi a^2$$

$$A_{LG}^{id} = \pi (a^2 + R^2)$$

$$\gamma_{SL} 2\pi a - \gamma_S 2\pi a + \gamma_L 2\pi a \cos \theta = 0$$

IDEALE

SE INVECE LE SUP. SONO REALI:



$$\gamma_{SL} 2\pi a \pi - \gamma_S 2\pi a \pi + \gamma_L 2\pi a \cos \theta = 0$$

REALE

IDEALE: $\cos \theta_0 = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$

REALE: $\cos \theta_r = \frac{\pi (\gamma_S - \gamma_{SL})}{\gamma_L}$

$$\cos \theta_r = \pi \cdot \cos \theta_0$$

$\pi > 1$ SEMPRE

EQUAZIONE DI WENZEL

$$\theta_0 < 90^\circ$$

$$\cos \theta_0 > 0$$

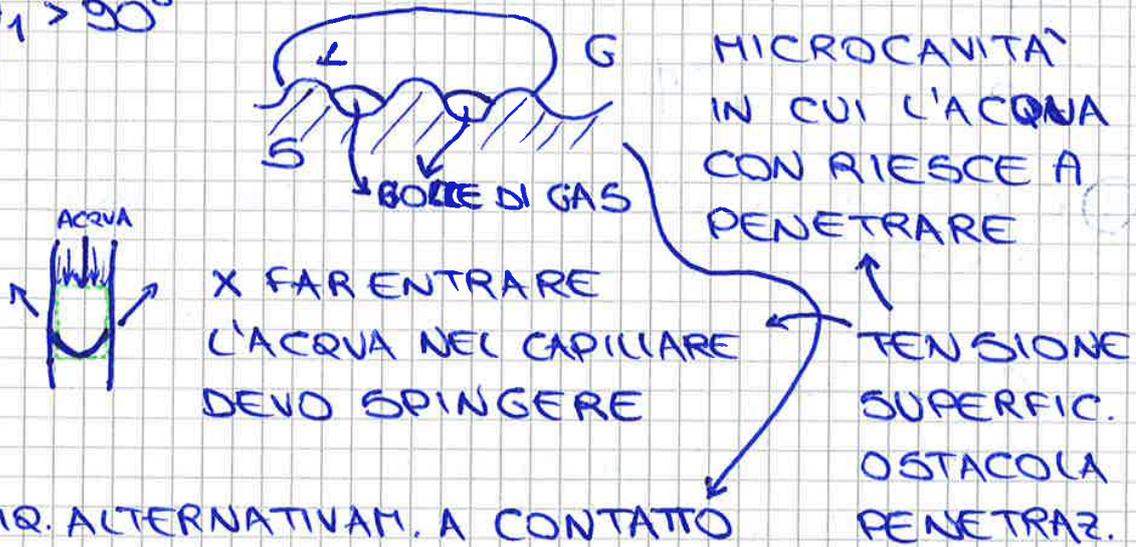
$$\cos \theta_r < \cos \theta_0 \rightarrow \theta_r < \theta_0$$

↳ BAGNAGGIO

↳ BAGNATURA

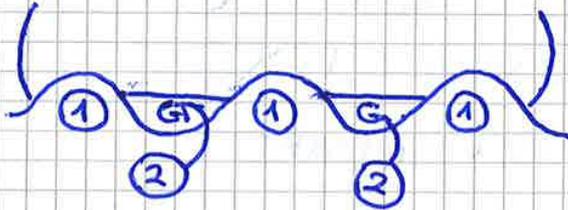
POSSIAMO SFRUTTARE WENZEL + CASSIE-BAXTER X ESALTARE IDROFOBIA

$\theta_1 > 90^\circ$



LIQ. ALTERNATIVAM. A CONTATTO CON GAS E CON SOLIDO

LIQ. VEDE UNA SUP. ETEROGENEA $\begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow G \end{matrix}$



G	δ
L	β
S	α

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\alpha \beta}}{\gamma_{\beta \alpha}}$$

$$\cos \theta_2 = \frac{\gamma_{GG}^\circ - \gamma_{GL}}{\gamma_{GL}} = -1$$

$\theta_2 = 180^\circ$

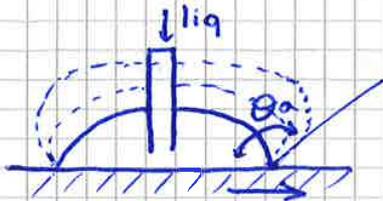
BOLLE DI GAS SI COMPORTANO COME UN SOLIDO (α)

$$\cos \theta = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2$$

SOLIDO ORIGINARIO 180°

$$\phi_2 = 1 - \phi_1$$

MEDIA PESATA

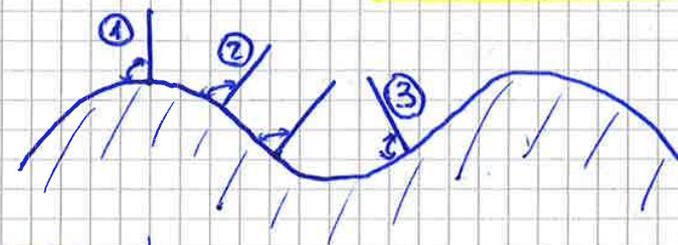


SE AGGIUNGO LIQ. LA GOCCIA,
PRIMA DI ALLARGARSI,
RAGGIUNGE θ_a



PRIMA DI DIMINUIRE SUP.
RAGGIUNGE θ_r

DOVUTO ALLA MACRORUGOSITA'



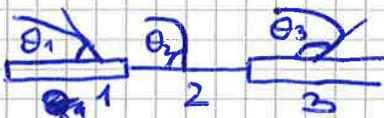
$\theta = 90^\circ$



ANGOLO DI CONTATTO APPARENTI \neq

UN ALTRO MOTIVO E' LA MACROETEROGENEITA'

GOCCIA SI METTE DOVE E' + COMODO



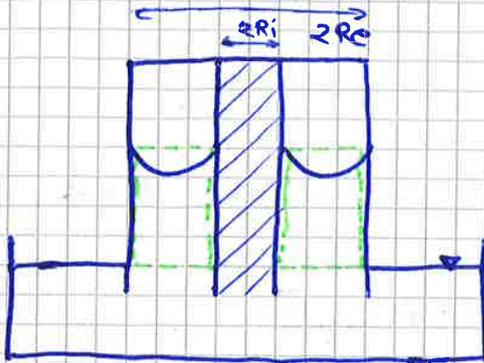
ESERCIZIO 1

ETANOLO $T = 30^\circ\text{C}$

$\gamma = 2,189 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$
 $\rho = 0,780 \text{ g/cm}^3$

- 1) INNALZAMENTO CAPILLARE IN UN TUBO CON $d = 0,20 \text{ mm}$?
- 2) SOVRAPRESSIONE X RIPORTARE IL MENISCO A LIVELLO ZERO?

ESERCIZIO 2



ACQUA

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

$$\rho = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\theta = 0^\circ$$

$$R_e = 1 \text{ cm}$$

$$R_i = 0,98 \text{ cm}$$

$$h = ?$$

$$\begin{cases} F_g = - \frac{D_e^2 - D_i^2}{4} \pi \rho g h \\ F_p = (p_{inf} - p_{sup}) \frac{D_e^2 - D_i^2}{4} \pi \\ F_\gamma = \gamma (\pi D_e \cos \theta + \pi D_i \cos \theta) \end{cases}$$

1) INNALZAMENTO CAPILLARE

$$p_{inf} = p_{sup} = p_{atm}$$

$$- \frac{D_e^2 - D_i^2}{4} \pi \rho g h + \pi \gamma (D_e \cos \theta + D_i \cos \theta) = 0$$

$$h = \gamma \frac{D_e + D_i}{D_e^2 - D_i^2} \frac{4}{\rho g} = \frac{2\gamma}{\rho g} \frac{R_e + R_i}{R_e^2 - R_i^2}$$

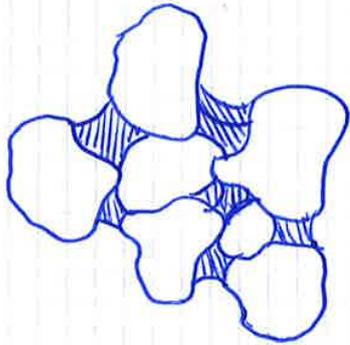
$$= \frac{2\gamma (R_e + R_i)}{\rho g (R_e - R_i)(R_e + R_i)} = \frac{2\gamma}{\rho g (R_e - R_i)} = 7,1 \text{ [cm]}$$



VETRO/CELLULOSA

SI ATRAGGONO

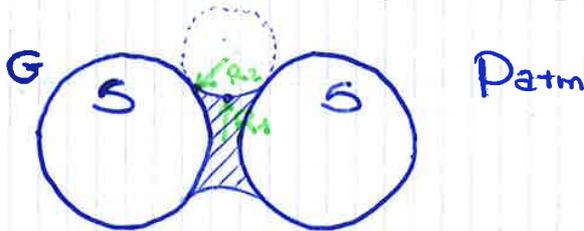
ALTRO FENOMENO: ADESIONE CAPILLARE



PONTI DI LIQUIDO, QUANDO IL SOLIDO E' BAGNABILE DAL LIQ. FANNO ADESIONE MOLTO FORTE

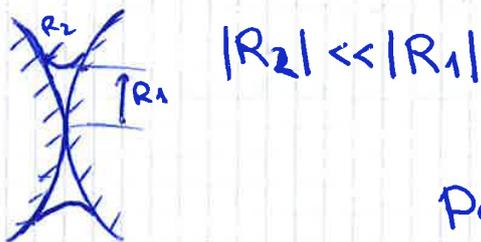
GRUMI: PONTI DI GAS X PARTICELLE SOLIDE NON BAGNABILE DAL LIQ
 ↓
 DIFFICILE DA SCIOLGERE

PONTE DI LIQUIDO: → SELLA



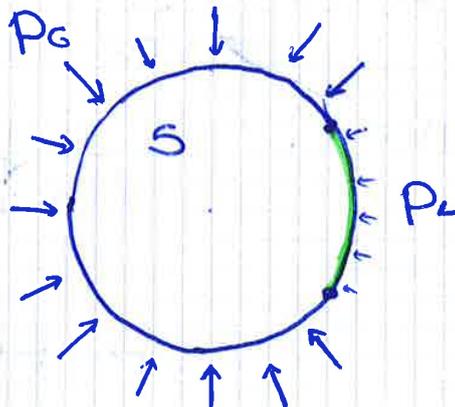
$$P_L - P_G = \gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) < 0 \quad \Leftarrow \frac{1}{|R_1|} < \frac{1}{|R_2|}$$

SE SUPERFICI A CONTATTO:



$$P_L \text{ E' } < P_G$$

SI VEDE UNA FORZA ATTRATTIVA TRA LE 2 PARTICELLE ($P_L < P_G$)



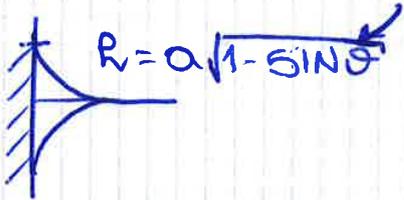
$$1) F_x = (-\gamma \cos \theta) L L$$

$$2) F_g = \rho L^2 \rho_s g$$

$$3) F_p = (p_{atm} + \gamma^* \rho_L g - p_{atm}) L^2$$

CASO LIMITE: AFFONDAMENTO INCIDENTE $\Rightarrow \gamma \rightarrow R$

AVEVAMO STUDIATO, NEL CASO DELL'INNALZA CAPILLARE

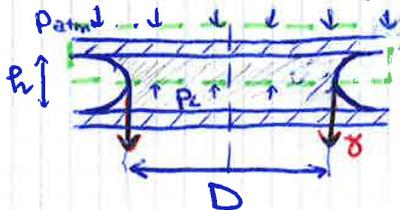


$$\gamma^* - \gamma = -a \sqrt{1 - \sin \theta}$$

$$\gamma^* = R - a \sqrt{1 - \sin \theta}$$

ESERCIZIO

PIASTRE ACCOPPIATE TENUTE DISTANZA FISSA



$$R \ll D$$

$$\theta = 0^\circ$$

$$1) F = f(\gamma, R, D)$$

$$F_\gamma = \gamma \pi D$$

$$p_L = p_G = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \gamma \left(-\frac{2}{R} + \frac{2}{D} \right) = \gamma \frac{2(R-D)}{RD}$$

$$R_1 = -\frac{R}{2}$$

$$R_2 = \frac{D}{2}$$

CENTRO IN G

CENTRO NEL LIQ

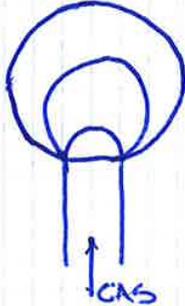
$$F_p = (p_G - p_L) \frac{\pi D^2}{4} = 2\gamma \frac{D-R}{RD} \frac{\pi D^2}{4}$$

$$F_{TOT} = F_p + F_\gamma = \pi D \gamma \left[1 + \frac{D-R}{2R} \right]$$

$$F_{TOT} = \pi D \gamma \left[\frac{R+D}{2R} \right] \approx \frac{\pi D^2}{2R} \gamma$$

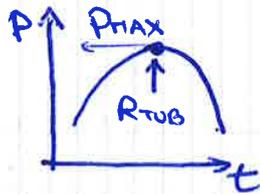
* FACCIAMO GORGOGLIARE GAS IN UN TUBICINO MOLTO PICCOLO, CHE CREA BOLLA

↑
* SAPERE P_v RECIPIENTE



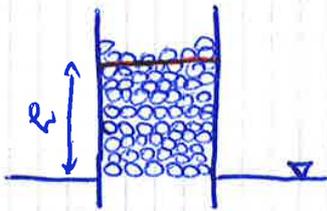
$$P_b = P_L + \gamma \frac{2}{R}$$

VEDO P A CUI SI STACCA LA BOLLA
USATO NEI SERBATOI



* ALIMENTANDO IN MODO ESTREMAM. LENTO UNA GOCCIA RICAVO θ AVANZANTE (E QUELLO RECEDENTE)

* θ X SOLIDO GRANULARE / POLVEROSO ?



TUBICINO PIENO DI POLVERE IN CUI SALE LIQ.

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

PRIMA FACCIAMO UNA PROVA CON $\theta = 0^\circ$ CON LIQ. APPOSITO X RICAVARE π

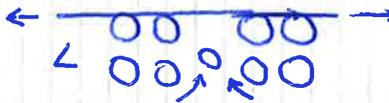
RIPETO PROVA, NOTO π , CON LIQUIDO VOLUTO

SPESSE NON MISURO R , MA LA SOVRAPPRESIONE X AVERE $R=0$

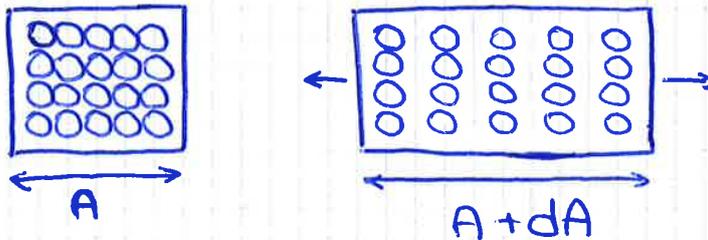
TUTTO CIÒ VALE X FENOMENI STATICI

SFORZO SUPERFICIALE/ENERGIA SUP.

γ TENSIONE SUPERFICIALE G

$dE_{REV} = \gamma dA$ X LIQUIDI 

X IL SOLIDO $E' \neq$ PLASTICO



g SFORZO SUPERFICIALE

$dE_{REV} = g dA$ ← ELASTICO

SE INVECE TAGLIAMO IL LAVORO E' LEGATO ALLA TENSIONE SUPERFICIALE E NON ALLO SFORZO SUP.

SE ABBIAMO SOLIDI VICINI A T_{fus} INCREMENTO DI AREA IN PARTE ELASTICO, IN PARTE PLASTICO (ARRIVO DI NUOVE MOLECOLE ALL'INTERFACCIA)

$dA = dA_{ee} + dA_{pe}$

$dE_{REV} = \gamma_s dA = g dA_{ee} + \gamma dA_{pe}$

$\gamma_s = g \frac{dA_{ee}}{dA} + \gamma \frac{dA_{pe}}{dA}$

ENERGIA SUPERFICIALE

↳ MA CAMBIATA TERMINOLOGIA NEL TEMPO NON E' UNA FUNZ. DI STATO, DIPENDE DA COME AVVIENE LA TRASFORMAZ.

SHUTTLE WORTH

$g = \gamma + A \frac{\partial \gamma}{\partial A_{ee}} \rightarrow \gamma_s \approx g \approx \gamma$

TANTO LE CONOSCIAMO CON GRANDE INCERTEZZA

$$\int_{P_{v0}}^{P_{vf}} \frac{RT}{P_v} dP_v = \int_{P_{L0}}^{P_{Lf}} \tilde{V}_L dP_L$$

RT ESCONDA) $\tilde{V}_L = \text{COST} \rightarrow$ ESCE DALL' \int

$$RT \ln \frac{P_{vf}}{P_{v0}} = \tilde{V}_L \Delta P_f$$

ACQUA A 300 K $\left\{ \begin{array}{l} \tilde{V}_L = 1,807 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \\ P_{v0} = 0,0353 \text{ bar} \end{array} \right.$

APPLICHIAMO CON UN TESSUTO IDRO

REPELENTE:

$\Delta P = 1 \text{ bar}$

$$P_v = P_{v0} \exp \left\{ \frac{\tilde{V}_L \Delta P}{RT} \right\} = 1,00007 P_{v0} \leftarrow \text{NON E' MISURABILE}$$

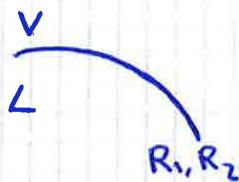
SE $\Delta P = 100 \text{ bar} \rightarrow P_v = 1,07 P_{v0} \leftarrow$ EFFETTO VISIBILE

UN ALTRO MODO X DARE UNA SOVRAPPRESSIONE SUL LIQ. E' USARE UN GAS INERTE

UN ALTRO MODO E' AVERE INTERFACCIA CURVA

$$P_{vf} - P_{v0} \ll \Delta P = P_{Lf} - P_{v0} = \underbrace{(P_{Lf} - P_{vf})}_{\Delta P_{Lv}} - (P_{vf} - P_{v0}) \rightarrow \approx 0 \text{ TRASC.}$$

$$RT \ln \frac{P_{vf}}{P_{v0}} \approx \tilde{V}_L \Delta P_{Lv}$$

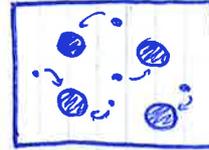


$$\Delta P_{Lv} \quad P_L - P_v = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$RT \ln \frac{P_v}{P_{v0}} = \tilde{V}_L \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \leftarrow \text{EQUAZ. DI KELVIN}$$

IN SIST. S/L SI SCIOLGONO PRIMA LE PARTIC. PICCOLE E FANNO CRESCERE PARTIC. GROSSE

↓
MATURAZIONE DI OSTWALD
 ↓
 OSTWALD RIPENING



ESEMPIO

ENERGIA SUPERFICIALE SOLIDO-SOLUZIONE

$$\gamma_{LS} = 1 \text{ J/m}^2$$

SOLIDO: $M_s = 100 \text{ g/mole}$
 $\rho_s = 2000 \text{ kg/m}^3$

$T = 25^\circ\text{C}$ $a = ?$

AUMENTO SOLUBILITA' 10% RISPETTO NOMINALE

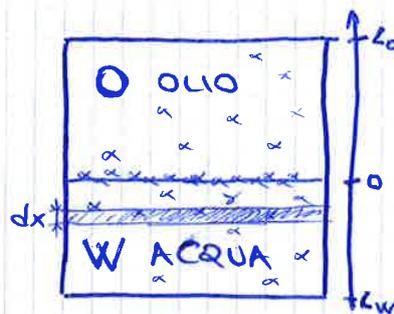
$$RT \ln \frac{C_s}{C_{s0}} = 2 \gamma_{SL} \frac{\tilde{V}_s}{a} \leftarrow M_s / \rho_s$$

$$a = \frac{2 \gamma_{SL} M_s / \rho_s}{RT \ln C_s / C_{s0}} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 0,1 / 2000}{8,314 \cdot 298 \ln 1,1} = 4,23 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 423 \text{ nm}$$



ASSORBIMENTO

ALL'INTERFACCIA TENDE AD ACCUMULARSI SOST.



ALCOL DISCIOLTO NELLE 2 FASI, MA STA BENE ALL'INTERFACCIA

↓
ASSORBIMENTO

SALE SCAPPA DALL'INTERFACCIA

↓
 ASSORBIMENTO NEGATIVO

EQUAZIONE DI GIBBS (DA RICORDARE)

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{POTENZIALI}$$

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln C_{i,b}$$

SE $T = \text{COST} \Rightarrow d\mu_i = RT d \ln C_{i,b}$

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln C_{i,b}$$

SISTEMA BINARIO: 1) ACQUA

• FASE ACQUOSA

2) ALCOOLO

3) OLIO

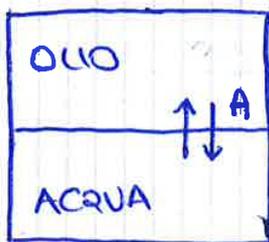
$$d\gamma = -RT (\Gamma_1 d \ln C_{1,b} + \Gamma_2 d \ln C_{2,b})$$

\downarrow
OX CONVENZ

$$d\gamma = -RT \Gamma_2 d \ln C_{2,b}$$

$$\frac{d\gamma}{d \ln C_{2,b}} = -RT \Gamma_2$$

$C_{2,b}$ FA VARIARE γ



$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad T = \text{COST.}$$

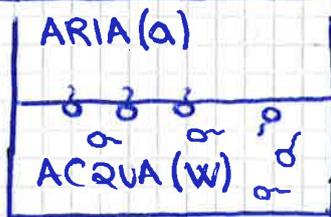
$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i = \mu_{i,*} + RT \ln C_i$$

$\underbrace{\quad}_{C_i/C_0}$

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i RT d \ln C_i$$

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln C_i \quad \leftarrow \text{EQUAZIONE DI GIBBS X SIST. IDEALI}$$

ESERCIZIO



0^m SDS = SODIO DODECIL SOLFATO

25°C

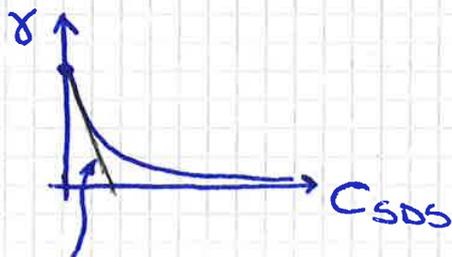
$$C_{SDS} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ moe/e}$$

$$\gamma_0 = 71,99 \text{ mN/m}$$

$$\gamma = 69,09 \text{ "}$$

$$\sigma = ? \frac{\text{nm}^2}{\text{molecola}}$$

↓
SPAZIO OCCUPATO
DA OGNI MOLECOLA



$$\frac{d\gamma}{d \ln C_A^w} = -RT \Gamma_A$$

APPROSSIMAZIONE
A LINEARE

$$\frac{d\gamma}{d \ln C_A^w} = \frac{d\gamma}{d C_A^w} \frac{d C_A^w}{d \ln C_A^w} = C_A^w \frac{d\gamma}{d C_A^w}$$

$$\frac{d\gamma}{d \ln C_A^w} = -RT \Gamma_A = C_A^w \frac{d\gamma}{d C_A^w}$$

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

$$\frac{d\gamma}{d C_A^w} \approx \frac{\gamma - \gamma_0}{C_A^w - C_{A0}^w} = \frac{69,09 - 71,99}{0,5 \cdot 10^{-3} - 0} = 5800 \frac{\text{N/m}}{\text{moe/e}}$$

$$\Gamma_{SDS} = \frac{C_{SDS}}{RT} \frac{(\gamma - \gamma_0)}{C_{SDS}} = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ moe/m}^2$$

$$n_{SDS} = N_{AV} \Gamma_{SDS} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,17 \cdot 10^{-6} = 7,05 \cdot 10^{17} \frac{\text{molecc}}{\text{m}^2}$$

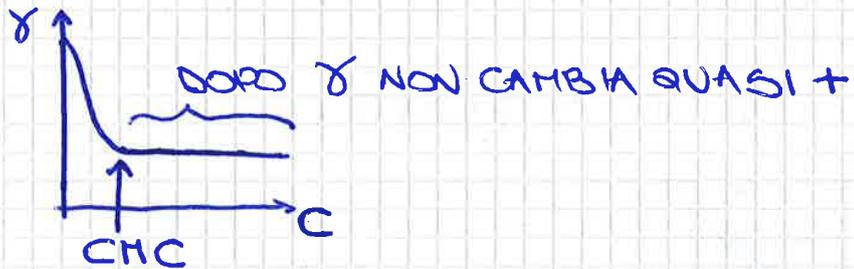
↑
DENSITA' SUP.

$$\sigma_{SDS} = \frac{1}{n_{SDS}} = 1,42 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^2}{\text{molecc}} \left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right)^2 = 1,42 \frac{\text{nm}^2}{\text{molecc}}$$

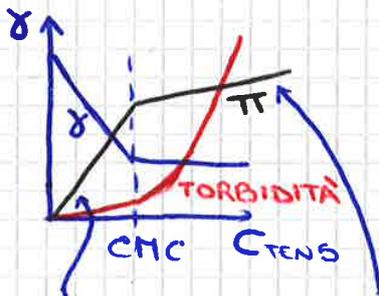
L'ABBIAMO FATTO POICHE' MONOLAYER

2) FORMAZIONE DI UN SINGOLO STRATO DI MOLEC. ORIENTATE ALL'INTERFACCIA ~~3333~~

3) SELF ASSEMBLY - FORMAZIONE DI MICELLE QUANDO $C > CMC$ (CONC. MICELLARE CRITICA)



SE $C \nearrow$, LA CONC. ALL'INTERF. \nearrow , FINO A QUANDO E' QUASI SATURA (IN SUP.), QUINDI INIZIANO A FORMARSI DEGLI AGGREGATI, CHIAMATI MICELLE (20-100 MOLEC.) SE AGGIUNGO ALTRO TENSIOATTIVO NON VA ALLA SUP. (SATURA), MA FORMA NUOVE MICELLE



CRESCITA \propto A MOLECOLE AGGIUNTE

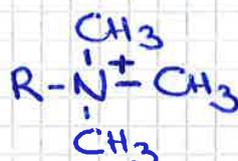
CRESCITA \propto A MICELLE FORMATE

* ANIONICI

- COO^-
- SO_4^-
- SO_3^-
- H_2PO_4^-

{ DETERSIVI
SHAMPOO

* CATIONICI

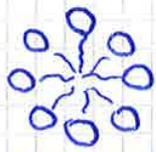


Br^-

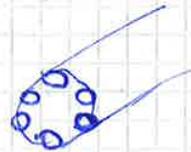
{ BATERICIDI
BALSAMI
AMMORBIDENTE

+ COSTOSI, NON BIODEGRADABILI, MA SUP. SOLIDO QUASI SEMPRE \ominus , QUINDI RIMANE ATTACCATO AL SOLIDO

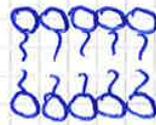
N_s CI DICE + O - COME SONO FATE LE MICELLE



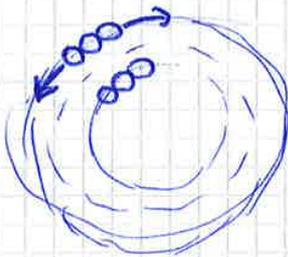
SFERICHE



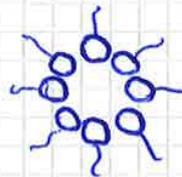
CIUNDRICHE



DOPPIO STRATO PIANO

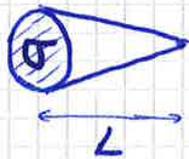


LIPOSONI
(USATE IN FARMACEUTICA)

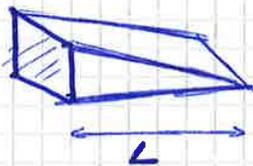


INVERSE

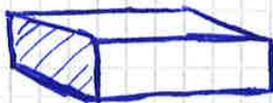
COME E' LEGATO N_s ?



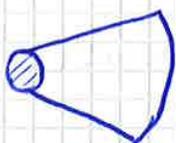
CONO $N_s = 0,33 \rightarrow$ FORMA SFERICA



$N_s = 0,5 \rightarrow$ FORMA CIUNDRICA



$N_s = 1$ (O CIUNDRO) \rightarrow DOPPIO STRATO



$N_s > 1 \rightarrow$ FORME INVERSE

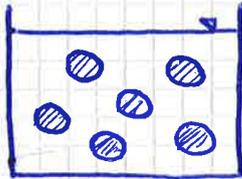


EMULSIONI

> 600 - 500 nm

STABILI
CINETICAMENTE

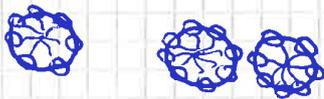
SE LE FACCI COALESCERE NON
SI RIDISTACCANO



W/O
O/W → NON DIPENDE DALLE
QUANTITA'

POSSO ANCHE AVERE 1% ACQUA,
MA FASE CONTINUA (SCHIUME)

DIPENDE DAL TENSIOATTIVO



CAUSA LA NON-COALESCENZA
(FILM DI TENSIOATTIVO)

COME IN BOLLE DI SAPONE

* $N_s < 1$



* $N_s > 1$ → SUCCEDDE IL CONTRARIO

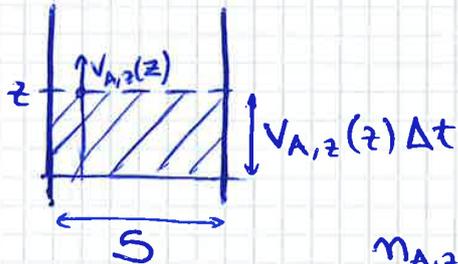
* REGOLA DI BANCROFT → FASE CONTINUA QUELLA
IN CUI IL TENSIOATTIVO E' + SOLUBILE

* HLB → BILANCIO IDROFILO LIPOFILO

$$20 \cdot \frac{PM \text{ PARTE IDROFILO}}{PM \text{ TOTALE}}$$

USATO X 1° SCELTA DI UN TENSIOATTIVO
(DOPO AVER GUARDATO TOSSICITA' / ...)

$V_{A,z}(z)$ = VELOCITA' DEL COMP. A IN DIRE Z A UNA CERTA ALTEZZA z



LE MOLECOLE CHE PASSANO IN UN CERTO Δt SONO PARI A QUELLE CONTENUTE NELLA ZONA SEGNATA:

$$n_{A,z}(z) = \underbrace{S V_{A,z}(z) \Delta t}_{\text{VOLUME}} \cdot \underbrace{C_A(z)}_{\text{MOLE/VOLUME}}$$

$$\dot{n}_{A,z}(z) = \frac{n_{A,z}(z)}{\Delta t}$$

$$\dot{n}_{A,z}(z) = C_A(z) \cdot V_{A,z}(z) \cdot S$$

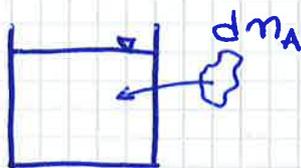
$$J_{A,z} = C_A(z) V_{A,z}(z)$$

$$J_{A,z} = \begin{cases} -D_A \frac{dC_A(z)}{dz} \\ C_A(z) V_{A,z}(z) \end{cases}$$

LA VERA FORMA MOTTRICE NON E' IL GRADIENTE DI CONCENTRAZ, MA IL GRADIENTE DI POTENZIALE CHIMICO (μ)

E' UNA SORTA DI ENERGIA POTENZIALE MOLARE

T, p COST. $\rightarrow dG = \sum \mu_i dn_i$



$$dG = \mu_A dn_A$$

$d\mathcal{L}_{REV} \rightarrow$ LAVORO REVERSIBILE DA FARE X PORTARE dn_A DENTRO IL SISTEMA

$$d\mathcal{L}_{REV} = \mu_A dn_A \leftarrow \text{X POTENZIALE CHIMICO}$$

$$d\mathcal{L}_{REV} = \phi dq \leftarrow \text{X POTENZIALE ELETTRICO}$$

$$d\vec{F}_c = (-\vec{\nabla} \mu_A) dn_A \leftarrow \text{X ANALOGIA} \quad -\vec{\nabla} \mu_i = \frac{\text{FORZA}}{\text{MOLI}}$$

(\approx)

PER UN SIST. ISOTERMO, ISOBARO, IDEALE

$$\mu_A = \mu_{A0}(T) + RT \ln C_A(z)$$

NO COEFF. ATTIVITA'

$$\frac{d\mu_A}{dz} = \frac{d\mu_A}{dC_A} \frac{dC_A}{dz} = \frac{RT}{C_A} \frac{dC_A}{dz}$$

$\mu_{A,0}(T)$ NON DA CONTRIBUTO

$$-\frac{R}{N_{AV}} \frac{T}{C_A(z)} \frac{dC_A(z)}{dz} = 6\pi\eta a v_{A,z}(z)$$

$\overset{''}{k_b}$

(\approx)

$$C_A(z) v_{A,z}(z) = -\frac{k_b T}{6\pi\eta a} \frac{dC_A(z)}{dz}$$

MA SAPPIAMO CHE: $J_{A,z} = C_A(z) v_{A,z}(z) = -D_A \frac{dC_A(z)}{dz}$

QUINDI OTTENIAMO:

$$D_A = \frac{k_b T}{6\pi\eta a} \quad \text{STOKES-EINSTEIN}$$

VA BENE X MOLECOLE GROSSE

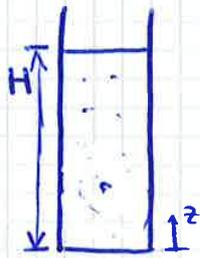
VALE SPESSE X COLLOIDI, CHE SEGUONO UN MOTO BROWNIANO (NON C'E' AGITAZ. TERMICA CHE VALE X PARTICELLE PICCOLE)

SE PARTICELLE SONO CARICHE ELETTRICAMENTE (IONE AD ESEMPIO) SONO SENSIBILI A' UN CAMPO ELETTRICO

$$E_z = -\frac{d\psi}{dz}$$

FORZA CHIMICA $-\frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu_A}{dz} = -\frac{k_b T}{C_A} \frac{dC_A}{dz}$

ESERCIZIO



POLISTIRENE $\rho_s = 1,05 \text{ g/cm}^3$

ACQUA $\rho_L = 1,00 \text{ g/cm}^3$

$H = 1 \text{ m}$ $n_{ini} = 10^8 \frac{\text{PART.}}{\text{CM}^3}$ $T = 298 \text{ K}$

$n(z)$ IN CONDIZ. STAZIONARIE?

(DISTRIBUZ. NON UNIFORME A CAUSA DI $\neq \rho$, MA D IN PARTE UNIFORMA)

$$\frac{n|_{z=H}}{n|_{z=0}} = ?$$

$$d_p = 10/30/50 \text{ mm}$$

$$n = N_{AV} C_p$$

1) ~~$d_p = 10 \text{ mm}$~~

$$F_c = -\frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu_p}{dz} = -\frac{k_B T}{N_{AV} C_p} \frac{dC_p N_{AV}}{dz} = -\frac{k_B T}{n} \frac{dn}{dz}$$

$$F_v = -6\pi\eta a V_{p,z} = 0$$

\emptyset IN CONDIZ. STAZIONARIE

$$F_g = -\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_s g$$

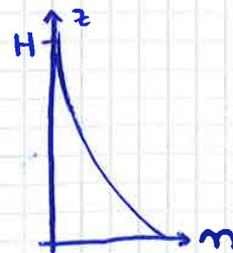
$$F_a = +\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_L g$$

$$-\frac{k_B T}{n} \frac{dn}{dz} = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_s - \rho_L) g$$

$$-\int_{n_0}^{n(z)} \frac{k_B T}{n} dn = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_s - \rho_L) g \int_0^z dz$$

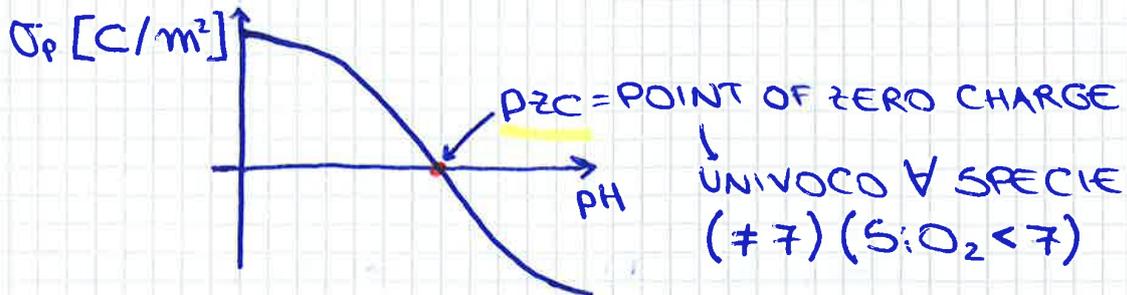
$$-k_B T \ln \frac{n(z)}{n(0)} = \frac{\pi}{6} d_p^3 \Delta\rho g z$$

$$n(z) = n(0) \exp\left\{-\frac{\pi d_p^3 \Delta\rho g z}{6 k_B T}\right\}$$



$$n(H) / n(0) = 0,000410 \quad d_p = 50 \text{ mm}$$

SE HO SOSPENSIONE AD ESEMPIO DI SILICE IN ACQUA VARIANDO IL PH VARIA LA CARICA SUP.
(σ_p = DENSITA' SUPERFIC.)



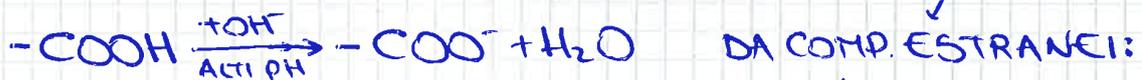
$H^+, OH^- = pdi$ = IONI CHE CONTROLLANO IL POTENZIALE
POTENTIAL DETERMINING IONS

A NOI SPRESSO INTERESSA SOLO PZC, DETERMINABILE VEDENDO A QUALE PH LA CARICA E' FERMA

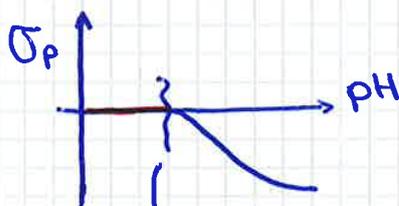
↓
PUNTO ISOELETTRICO → SPRESSO COINCIDE CON PZC

* LATTICE = SOSPENSIONE ACQUOSA DI POLIMERO

↓
HANNO CARICHE SUP. X PRESENZA DI GRUPPI



UN GRUPPO OGNI 100 Å²
(SONO POCCHI)

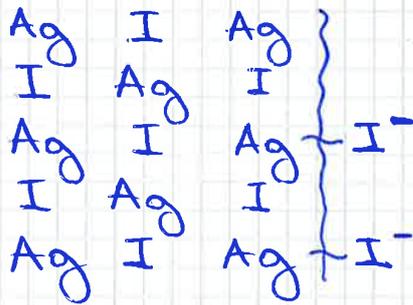


≡ ANCHE POLIMERI CREATI APROSPITAMENTE

NON C'E' UN PUNTO SINGOLO, NETTO DI PZC

DIPENDE DA COME E' STATO COSTRUITO / PRODOTTO

SOLIDO (IODURO DI ARGENTO)



SOLUZIONE ACQUOSA
CON ECCESSO DI IODIO

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 10^{-16} \left(\frac{\text{mol}}{\text{e}} \right)^2$$

INSOLUBILE

CONC. DISCIOLTE IN ACQUA

$$[\text{I}^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

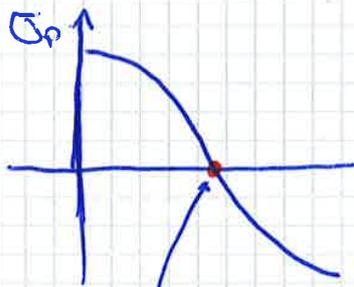
$p\text{I} = 3$ IN SOLUZIONE

$$p\text{Ag} = 13 \quad pK_{ps} = p\text{I} + p\text{Ag} = 16$$

GLI IONI IODIO IN SOLUZ. SI INCORPORANO SUL RETICOLO DOVE C'E' Ag E NON ESSENDO BILANCIATI LASCIANO CARICA NEGATIVA IN SUP.

SE IN SOLUZ. $[\text{Ag}^+] = 10^{-3}$ (NITRATO DI ARGENTO)
↳ ECCESSO DI IONI ARGENTO → Ag^+ IN ECCESSO
SOLIDO CARICO POSITIVAM. SUL RETICOLO

MODULO LA CARICA SUP. LAVORANDO SULLA CONCENTRAZIONE DI IONI IN SOLUZIONE



$$PZC = 5,6 \times \text{Ag}$$

NON HO BILANCIAMENTO

TRA $[\text{I}^-]$ E $[\text{Ag}^+]$, MA ECCESSO $[\text{Ag}^+]$

LA CARICA NON E' DETERMINATA DAL PH, MA DALLE CONC. DELLO IONE CHE COSTITUISCE IL RETICOLO

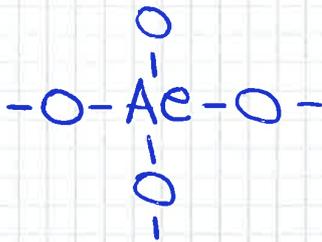
↳ DETERMINANO IL POTENZIALE

a) INTRAPPOLAMENTO DI CARICA

SOSTITUZIONE ISOMORFA (ARGILLE)

ATOMI DI SILICIO ALL'INTERNO SOSTITUI-
TE CON ALLUMINIO

↓
CARICHE ⊖



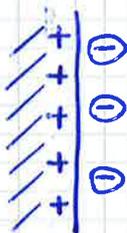
O ALLUMINIO SOSTITUITO DA Mg



→ CARICHE INTERNE X DIFETTI

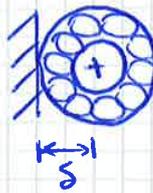
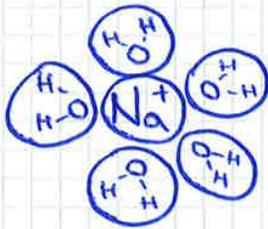
SOLIDO IN ACQUA

↓
SPONTANEAMENTE SI CREA UNA CARICA
ELETRICA



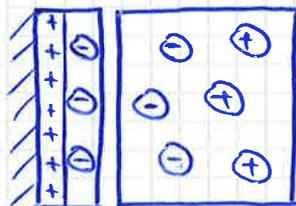
LA CARICA PUO' ESSERE ASSOCIATA
AL SOLIDO O DERIVA DALL'ADSOR-
BIMENTO DI COMPONENTI AFFINI

↓
SUPERFICIE COMPLESSIVAMENTE ⊕



δ = DISTANZA DI UNO IONE SOLVATATO

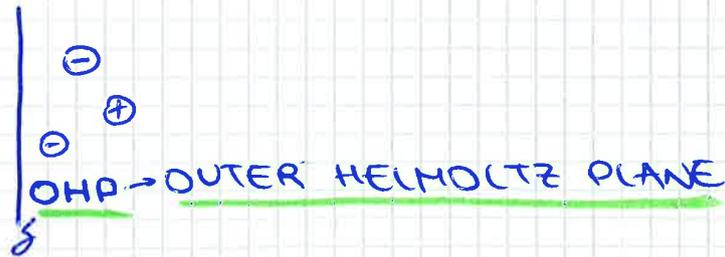
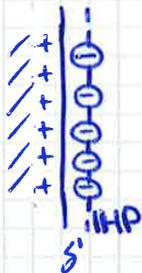
GLI IONI NON POSSONO AVVICINARSI ALLA SUPERF. + DI UNA DISTANZA δ .



DDOPPIO STRATO ELETTRICO

ZONA DI CONTROCARICA NEL LIQUIDO $\rightarrow 2 \div 200 \text{ nm}$

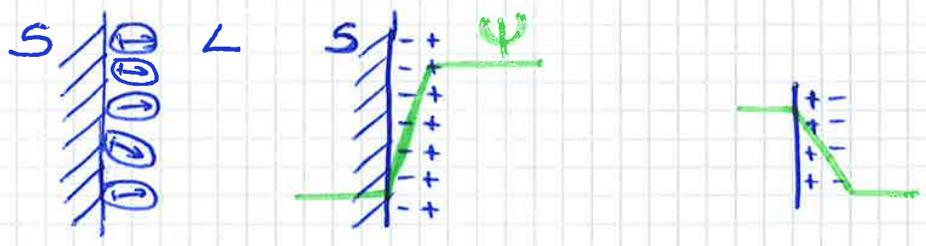
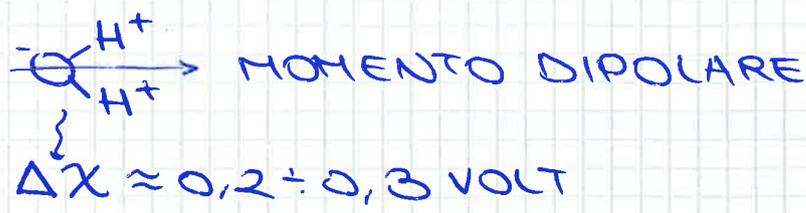
ZONA DI CARICA $0,1 \div 0,2 \text{ nm}$
STRATO DI CARICA NEL SOLIDO



NON POSSO DISTINGUERE LA CARICA INTRINSECA DEL SOLIDO E QUELLA ADSORBITA.
NEL LIQ. LA CONTROCARICA INIZIA DA DISTANZA δ (OHP)

$\Delta\chi = \Delta\phi - \Delta\psi$
 INACCESSIBILE

DOVUTO A FENOMENI DI
POLARIZZAZIONE
 (SULL'ORDINE DEL SINGOLO ATOMO)



MOLECOLA D'ACQUA NON ORIENTATE IN MODO CASUALE
 ↓
MOMENTO DIPOLORE PREVALENTE

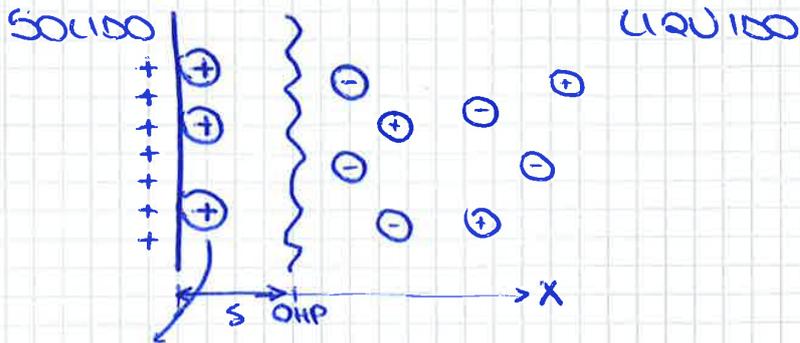
$\Delta\chi$ MAGGIORI SI HANNO CON IMETALLI



IONI IN SUPERFICIE SONO CIRCONDATI DA UNA NUVOLA DI e^-
 ↓
DIPOLO
 ↓
POLARIZZAZIONE → SALTO POTENZIALE ELETTRICO

→ SI RAGIONE CONSIDERANDO SOLO IL LATO LIQUIDO

NEL SOLIDO GRANDEZZE NON MISURABILI



ADSORBITI CHIMICAMENTE, DIPENDE DA LEG. CHIMICO, NON DALLA CARICA ELETTROSTATICA

1) POISSON $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

$$\rho_q = -\sum_i z_i F C_i$$

$$F_c = -\frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu}{dx} \quad F_v = -6\pi\eta a v_{x,i}$$

$$F_e = qE = z_i e \left(-\frac{d\psi}{dx} \right) \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\psi$$

X GOUY-CHAPMANN EQUILIBRIO TD $\begin{cases} F_v = 0 \\ F_c + F_e = 0 \end{cases}$

$$-\frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu_i}{dx} - N_{AV} z_i e \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad N_{AV} \cdot e = 1F$$

$$-\frac{dz}{dx} (\underbrace{\mu_i + z_i F \psi}_{\text{COST. RISPETTO A X}}) = 0$$

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

$$\mu_i^\circ + RT \ln C_i \Rightarrow RT \ln C_i + z_i F \psi = \text{COST.}'$$

$$\ln C_i = \frac{\text{COST.}' - z_i F \psi}{RT} \quad \text{COST.}''$$

$$2) C_i = e^{\text{COST.}''} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \Rightarrow C_i = K \exp\left\{-\frac{z_i F \psi}{RT}\right\}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = + \frac{F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \left(\sum_i z_i^2 C_{b,i} \right) \psi$$

FORZA IONICA $\rightarrow I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_{b,i}$

(PER ELETTROLITA MONOVALENTE $I = C_b$)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2 F^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \psi$$

SEMPRE > 0 , LO CHIAMO K^2 (K GRECA)

$1/K =$ LUNGHEZZA DI DEBYE

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

CI DICE UN ORDINE DI GRANDEZZA NELLO STRATO INTERESSATO DA FEN. ELETTRICI

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2 \psi \quad \text{EQUAZ. DIFF. 2° ORDINE}$$

2 CONDIZ. AL CONTORNO $\begin{cases} \psi|_{x \rightarrow \infty} = 0 \\ \psi|_{x=0} = \psi_0 \text{ - ACCESSIBILE (SPERIM)} \end{cases}$

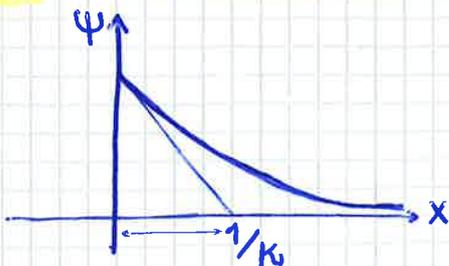
$$\lambda^2 = K^2 \rightarrow \lambda = \pm K$$

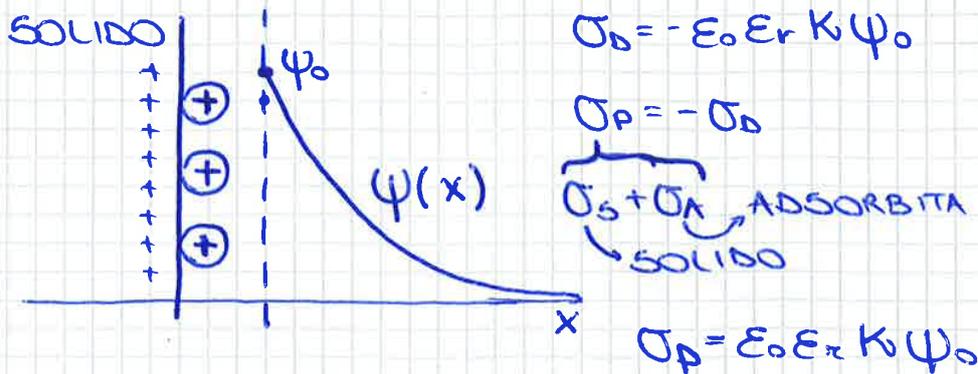
$$\psi(x) = A_1 e^{+Kx} + A_2 e^{-Kx}$$

$$x \rightarrow \infty \quad 0 = A_1 e^{+Kx} \Rightarrow A_1 = 0$$

$$x \rightarrow 0 \quad \psi_0 = A_2 \underset{=1}{e^{-Kx}} \Rightarrow A_2 = \psi_0$$

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-Kx}$$





ESERCIZIO

CALCOLARE LUNGH. DI DEBYE X UNA SOLUZ. DI NaCl
 $10^{-3} M$ A $25^\circ C$

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} C/\sqrt{m}$ $\epsilon_r \approx 80$

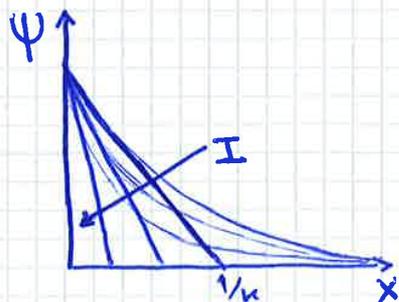
$$K^2 = \frac{2F^2 I^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} = 1,06 \cdot 10^{15} \rightarrow K = 1,03 \cdot 10^8 m^{-1}$$

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

$$I = C_{Na^+} = 10^{-3} \frac{mol}{e} = 1 \frac{mol}{m^3}$$

K DIPENDE POCO DA T, MA X CAMBIARE LE PROP. DEL COLLOIDE POSSO GIOCARE SULLA FORZA IONICA

$$\frac{1}{K} \sim I^{-1/2}$$



SE VOGLIO CONFINARE GLI EFFETTI A UN PICCOLO STRATO DEVO AVERE I GRANDE

$I = 10^{-4} M$	$1/K = 30 nm$
$10^{-3} "$	$10 "$
$10^{-2} "$	$3 "$
$10^{-1} "$	$1 "$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{z C_b F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{e^{\frac{zF}{RT}\psi} - e^{-\frac{zF}{RT}\psi}}{2} \right) \cdot 2$$

$$\text{Sinh}\left(\frac{zF}{RT}\psi\right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2zFC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{Sinh}\left(\frac{zF}{RT}\psi\right)$$

$$\psi|_{x=0} = \psi_0$$

$$\psi|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

$$2 \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2zFC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{Sinh}\left(\frac{zF}{RT}\psi\right) 2 \frac{d\psi}{dx}$$

$$\frac{d(R^2)}{dx} = \frac{d(R^2)}{dR} \frac{dR}{dx} = 2 f(x) \frac{dR(x)}{dx} \quad f(x) = \frac{d\psi}{dx}$$

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

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right] dx = \int \frac{4zFC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{Sinh}\left(\frac{zF}{RT}\psi\right) \frac{d\psi}{dx} dx$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \int \frac{4zFC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{RT}{zF} \text{Sinh}\left(\frac{zF}{RT}\psi\right) d\left(\frac{\psi zF}{RT}\right)$$

$$= \frac{4RT C_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\text{Sinh}(\alpha) d\alpha \right)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{4RT C_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cosh\left(\frac{zF}{RT}\psi\right) + \text{const}$$

$$x \rightarrow \infty \quad \psi \rightarrow 0, \text{ MA ANCHE } \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0$$



$$0 = \frac{4RT C_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot 1 + \text{const} \Rightarrow \text{const} = - \frac{4RT C_b}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{zFRTK}{zF} \operatorname{SINH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right)$$

$$\frac{d\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right)}{\operatorname{SINH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right)} = -K dx \quad \left(\frac{dx}{\operatorname{SINH}(x)} = \ln\left(\operatorname{TANH}\frac{x}{2}\right)\right)$$

$$\ln\left[\operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right)\right] = -Kx + \text{cost}$$

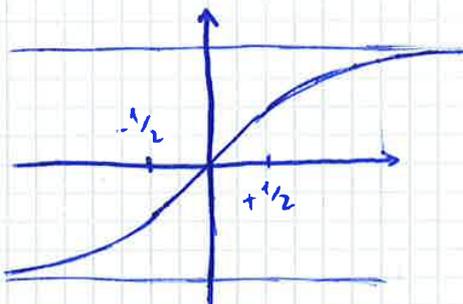
$$x=0 \Rightarrow \psi = \psi_0 \quad \ln\left[\operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi_0\right)\right] = \text{cost}$$

$$\ln\frac{\operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right)}{\operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi_0\right)} = -Kx$$

$$\operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right) = \operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi_0\right) e^{-Kx}$$

SIMILE A EQUAZ. DI DEBYE: $\psi = \psi_0 e^{-Kx}$

DEBYE VALE QUANDO: $\operatorname{TANH}\left(\frac{zF}{2RT}\psi\right) = \frac{zF}{2RT}\psi$



QUANDO ABBIAMO:

$$\left|\frac{zF}{2RT}\psi\right| < \frac{1}{2}$$

DEBYE VALIDA SE

$$\frac{zF}{RT}\psi_0 < 2$$

SENNO' DEVO USARE SOLUZ. COMPLETA, SE ELETTROLITA SIMMETRICA USO EQUAZ. CON TANH , SENNO' SOLUZIONE NUMERICA

$$K = 1,03 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1} \leftarrow \text{VEDI ES. PRECEDENTE}$$

$$\sigma_D = -K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_0 = -1,46 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$$

$$\sigma_S = -\sigma_D = +1,46 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$$

$$n_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{IONI Ag}^+}{\text{m}^2} \quad n_{\text{I}^-} = \frac{\text{IONI I}^-}{\text{m}^2}$$

$$\sigma_0 = n_{\text{Ag}^+} e + n_{\text{I}^-} (-e) = (n_{\text{Ag}^+} - n_{\text{I}^-}) e = \Delta n_{\text{Ag}^+} e$$

SI HA CARICA SUP. SE C'E' UN ECCESSO DI UNO DEI 2

$$\Delta n_{\text{Ag}^+} = \sigma_S / e = \frac{\sigma_S}{(F/N_{\text{av}})} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{96500 / 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$\Delta n_{\text{Ag}^+} = 9,11 \cdot 10^5 \frac{\text{IONI}}{\text{m}^2} \left(\frac{1 \text{ m}}{10^3 \text{ mm}} \right)^2 = 9,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{IONI}}{\text{mm}^2}$$

SAPPIAMO CHE:

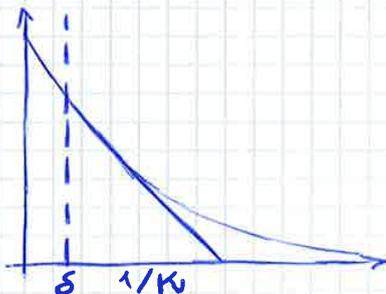
$$n_{\text{Ag}^+}^{\text{PCZ}} = 2,5 \frac{\text{IONI}}{\text{mm}^2}$$

$$\Delta n_{\text{Ag}^+} = 0,009 \text{ " } \rightarrow \text{VARIANZ. DE 0,4 \%}$$

C'E' UNA VARIAZIONE MINIMA X LE SPECIE IONICHE, QUINDI LE PROP. IN PRATICA NON CAMBIANO

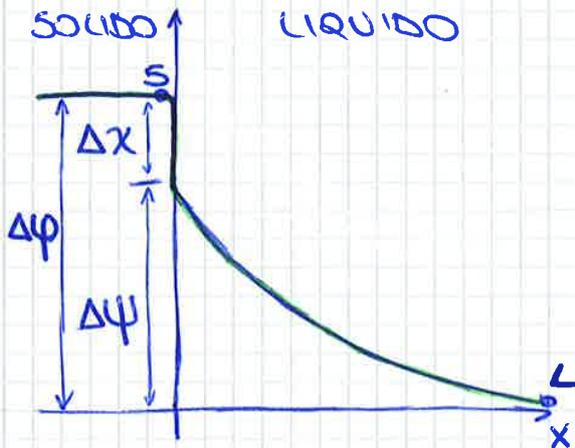
X GLI OSSIDI Me O I POLIMERI LA VARIAZIONE INVECE E' IMPORTANTE

$$n_{\text{MeOH}} = 0,1 \frac{\text{SITI}}{\text{mm}^2}$$



δ E' LA DIMENSIONE DI UNA MOLECOLA SOLVATATA (STRATO DI STERN)

$1/k$ = LUNGHEZZA DI DEBYE



$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^S = \tilde{\mu}_{Ag^+}^L$$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^L = \underbrace{\mu_{Ag^+}^{o,L} + RT \ln C_{Ag^+}^L}_{\text{CHIMICO}} + \underbrace{z_{Ag^+} F \psi_L}_{\text{ELETTRICO}} = 0$$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^S = \mu_{Ag^+}^{o,S} + RT \ln \eta_{Ag^+}^S + z_{Ag^+} F (\psi_p + \Delta \chi)$$

$$\mu_{Ag^+}^{o,L} + RT \ln C_{Ag^+}^L = \mu_{Ag^+}^{o,S} + RT \ln \eta_{Ag^+}^S + z_{Ag^+} F (\psi_p + \Delta \chi)$$

$$\psi_p \neq 0 \rightarrow$$

AL PUNTO PCZ ABBIAMO INVECE CHE $C_{Ag^+}^L = C_{Ag^+}^{PCZ}$



IN PCZ: $\psi_p = 0$

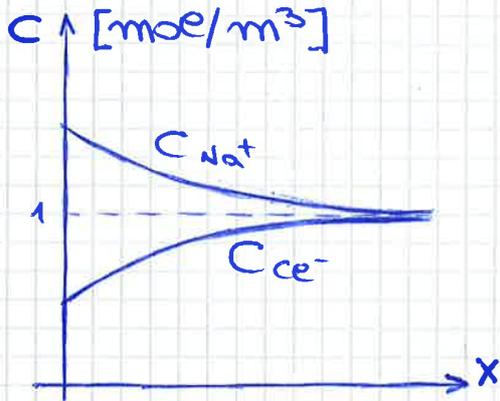
$$\mu_{Ag^+}^{o,L} + RT \ln C_{Ag^+}^{L,PCZ} = \mu_{Ag^+}^{o,S} + RT \ln \eta_{Ag^+}^{S,PCZ} + z_{Ag^+} F \Delta \chi$$

FACENDO LA DIFFERENZA TRA LE 2 EQUAZ.

$$RT \ln \frac{C_{Ag^+}^L}{C_{Ag^+}^{L,PCZ}} = RT \ln \frac{\eta_{Ag^+}^S}{\eta_{Ag^+}^{S,PCZ}} + z_{Ag^+} F \psi_p$$

VEDI ES - X IONI ≈ 0

$\Delta \chi$ E' COST E' SEMPLIFIC.



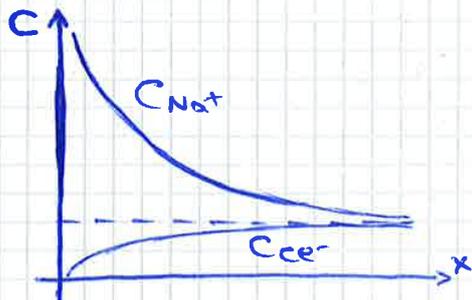
Na⁺ DIMINUISCE
 Ce⁻ AUMENTA
 ↓
 CONTRIBUISCONO ENTRAMBI
 A FAR TENDERE $\psi \rightarrow 0$

$$\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi\right) = \tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi_0\right) e^{-kx}$$

DA USARE SE NON È VALIDA L'APPROSSIMAZ.
 DI DEBYE

ES: $\psi_p = -100 \text{ mV}$

	$x=0$	$x=1/k$
ψ/ψ_p	1	0,292
C_{Na^+}	$09,15 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	
C_{Ce^-}	$0,0020 =$	



CONTA SOLO C_{Na^+} , OVVERO
 CONTA SOLO LA CONTRIZIONE,
 QUELLO CON CARICA OPPOSTA
 ALLA CARICA DELLA SUPERF.

QUINDI POSSO USARE ELETTROLITI SIMMETRICI
 ANCHE SE NON LI HO: L'EFFETTO =

~~Na⁺ Cl⁻~~
~~Na⁺ Cl⁻~~

SOLIDI IONICI:

$$\psi_p = \frac{RT}{ZF} e_m \frac{C_{pdi}}{C_{pdi}^{PEC}}$$

CASO DEI POLIMERI:



CASO GENERALE:



SOLIDO



SOLUZIONE



-A⁻, -AH SONO SULLA SUP, QUINDI USO CONC. SUP Γ_{A^-} , Γ_{AH}
 H⁺ DISCIOLTO, USO CONC. VOLUMICA C_{H^+}

$$K_a = \frac{\Gamma_{A^-} C_{H^+}}{\Gamma_{AH}}$$

$$\Gamma_{TOT} = \Gamma_{AH} + \Gamma_{A^-} = \text{COST} \rightarrow \text{GRUPPI CHE POTENZIALM. POSSONO DISSOCIARE}$$

$$C_{H^+} = C_{H^+,b} e^{-\frac{zF}{RT} \psi}$$

(H⁺ LI POSSO SOLO MISURARE NEL BULK)

$$\sigma_p = -\Gamma_{A^-} \cdot F$$

CARICA SUP. DIPENDE DA Γ_{A^-}

$$\sigma_p = K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p$$

SECONDO APPROX DEBYE
 ↓
 SENZO HO UNA RELAZIONE + COMPLESSA X IONI SIMMETRICI

$$\frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{AH}} = \frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{TOT} - \Gamma_{A^-}}$$

$$\Gamma_{A^-} = - \frac{K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p}{F} \quad \leftarrow \sigma_p = \Gamma_{A^-} F = K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p$$

$$\frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{AH}} = \frac{-K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F}{\Gamma_{TOT} + K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F}$$

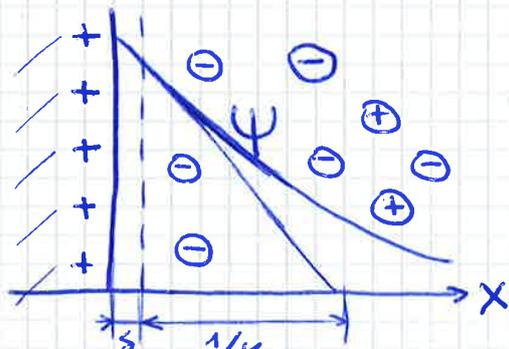
$$\psi_p = \frac{RT}{F} \ln \left(- \frac{C_{H^+,b}}{K_a} \cdot \frac{K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F}{\Gamma_{TOT} + K \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F} \right)$$

EQUAZ. IMPLICITA' DA RISOLVERE NUMERICAM.

SOLIDO INFLUENZA Γ_{TOT}, K_a

SOLUZIONE " $C_{H^+,b}, K$

MODELLO DI DOPPIO STRATO ELETTRICO



STRATO DI STERN

LUNGHEZZA DI DEBYE

SE $s \ll 1/K$

$$\psi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{PdI}}{C_{PdI}^{pzc}}$$

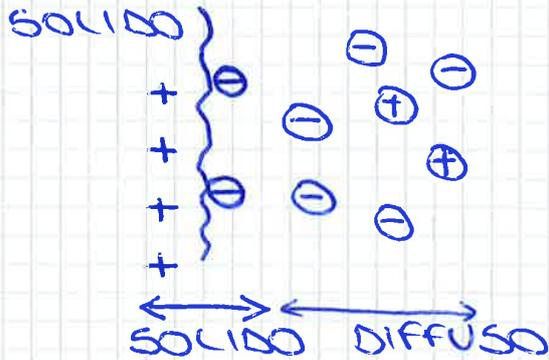
← ESATTA X SOLIDI IONICI
 APPROSSIMATA X ALTRI
 SOLIDI, SENNO' CI SONO
 RELAZIONI + COMPRESSE

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

← SE APPROX DEBYE, SENNO' "

FENOMENI ELETTROKINETICI

FENOMENI DI NON EQUILIBRIO SE UNO STRATO VIENE FATTO MUOVERE RISPETTO AGLI ALTRI



HO ≠ FENOMENI POSSIBILI

	GRANDEZZA APPLICATA	EFFETTO INDOTTO
* <u>ELETTROSMOSI</u>	CAMPO ELETTRICO	MOTO LIQUIDO



SE INTRODUCO IL TUBICINO IN UN CONDENSATORE

GLI IONI

GLI ⊕ SI MUOVONO VERSO LA

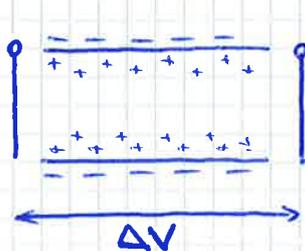
PIASTRA ⊖ E QUESTI TRASCINANO

IL LIQUIDO

SI È CREATO UN MOTO DEL LIQUIDO

* POTENZIALE DI SCORRIMENTO

L'OPPOSTO A ELETTROSMOSI



MOVIMENTO SE POMPO LIQUIDO SI CREA UN POTENZIALE TRA I 2 ESTREMI

APPLICO MOTO → EFFETTO: ΔV