



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1484A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa

MATERIA: Chimica Fisica dei Sistemi Omogenei + Eserc.
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.**

MESOSCALA: $\mu m < x < nm$

- Scala dei fenomeni compresa tra la macroscale (fenomeni VISIVI) e la microscaia.
- Non abbiamo un'esperienza diretta, ma la interpretiamo grazie a microscopi (immagine mediata da apparecchi).
- Valgono le leggi della meccanica quantistica e quelle del continuo.

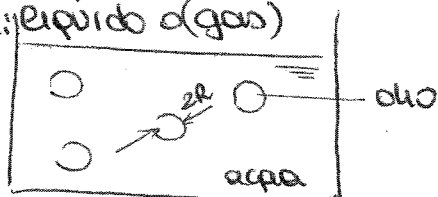
COLLOIDI: sistemi dispersi di particelle di dimensioni comprese tra μm e nm caratterizzati da una fase continua e una fase dispersa.

$$\begin{aligned}
 1mm &= 10^{-3} m \\
 1\mu m &= 10^{-6} m \\
 1nm &= 10^{-9} m \\
 1\text{\AA} &= 10^{-10} m
 \end{aligned}$$

3 Classi di COLLOIDI:

EMULSIONE: dispersione di una fase oleosa in una acquosa.

fase continua: liquido
 fase dispersa: liquido o (gas)



1% di olio: $\phi_{oe} = 0,01$

interfaccia

$$\frac{A_{oe}}{V_{TOT}} = \frac{A_{oe}}{V_{oe}} \cdot \frac{V_{oe}}{V_{TOT}} = \frac{3}{r} \phi_{oe}$$

ϕ_{oe} frazione volumica di olio

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

Se $r = 1mm$ $\frac{A_o}{V_{TOT}} = 30 \frac{m^2}{m^3}$

$r = 1\mu m$ $\frac{A_o}{V_{TOT}} = 30 \cdot 10^3 \frac{m^2}{m^3}$

$r = 1nm$ $\frac{A_o}{V_{TOT}} = 30 \cdot 10^6 \frac{m^2}{m^3}$

stessa % di fase dispersa ma diversa interfaccia.

AEROSOL:
 fase continua: gas
 fase dispersa: solido
 liquido

es- fumo o nebbia

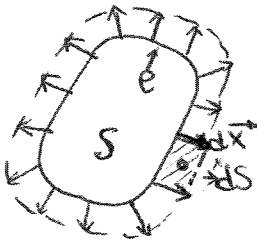
SOL:
 fase continua: liquido
 fase dispersa: solido

IDROSOL \rightarrow liquido = acqua

LATTICE \rightarrow liquido = acqua

solido = polimero

Supponiamo ora di voler espandere la superficie applicando una forza sul contorno:



In condizioni di equilibrio:

$$d\vec{F}_{eq} = \gamma d\vec{e} \cdot \vec{n}$$

altrimenti: $df > dF_{eq}$ cioè serve una forza maggiore di quella di equilibrio per allargare la superficie di un incremento dS

$$d\vec{S} = d\vec{e} \cdot d\vec{x}$$

$$\text{lavoro: } d\omega = d\vec{f} \cdot d\vec{x} > d\vec{F}_{eq} \cdot d\vec{x}$$

$$= \gamma d\vec{e} \cdot \vec{n} \cdot d\vec{x} = \gamma d\vec{e} \cdot d\vec{x}$$

$$d\omega > \gamma dS$$

lavoro minimo da fornire;
lavoro se in ogni istante infinitesimo ci troviamo in condizioni di equilibrio (lavoro reversibile).

$$d\omega > d\omega_{rev} = \gamma dS$$

$$d\omega_{rev} / r_p = dG \quad \text{lavoro fatto sul sistema (se fosse fatto dal sistema avrei } d\omega = -dG)$$

$\gamma = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{r,p}$ la tensione superficiale è vista come una funzione di stato dal punto di vista termodinamico dove S è la superficie e non l'entropia!

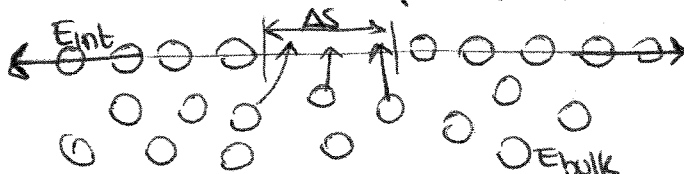
quando si parla di TENSIONE SUPERFICIALE valgono:

1) $[dF = \gamma dl]$ $\gamma [N/m]$ con dl lunghezza su cui si esercita γ

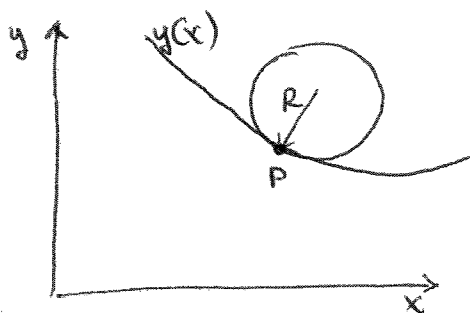
2) $[d\omega_{rev} = \gamma dS]$ $\gamma [J/m^2]$ con dS superficie da incrementare

3) $\left[\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{r,p} \right]$ $\gamma [J/m^2]$ con $dG = d\omega_{rev}$ fatto sul sistema dS sup.

Quando tiro l'interfaccia per farla allungare da $S \rightarrow S + \Delta S$, le molecole del liquido vanno a riempire il vuoto all'interfaccia in un tempo molto rapido.

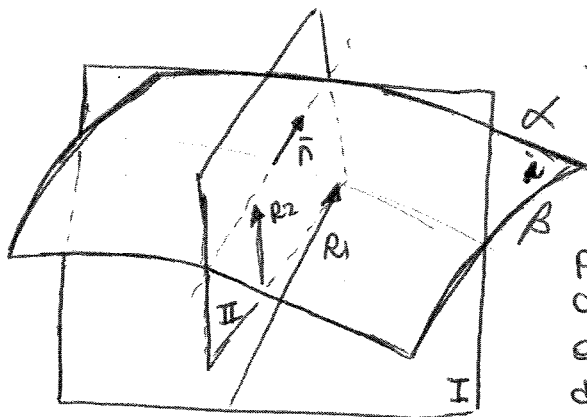


CURVATURA di UNA SUPERFICIE



R : raggio di curvatura nel punto P del cerchio osculatore

- Considerando un'interfaccia i tra due β
- scelgo un piano I che appartenga al vettore $\vec{n} \perp a i$
 - scelgo un piano II passante per \vec{n} e $\perp a I$



4 due piani intersecano il piano originario secondo due curve, posso approssimare queste due curve al raggio del cerchio osculatore.

curvatura $\left[k = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right]$

Con un'altra coppia di piani, sempre perpendicolari tra loro, otterrei un altro valore di R_1 e R_2 :

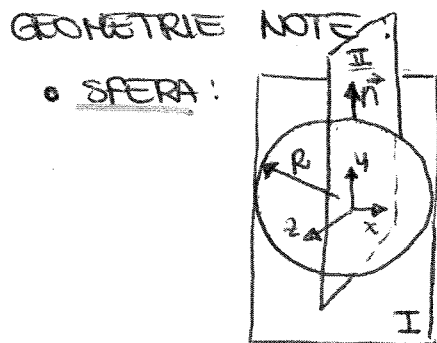
$$k = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

ma il valore totale di k rimane invariato.

La curvatura è quindi indipendente dall'orientazione, ma ne esiste una particolare per cui si ha:

$$\begin{cases} r_1 = \text{massimo possibile} = R_1 \\ r_2 = \text{minimo possibile} = R_2 \end{cases}$$

e questa si chiama ORIENTAZIONE PRINCIPALE e si indica con lettere maiuscole.



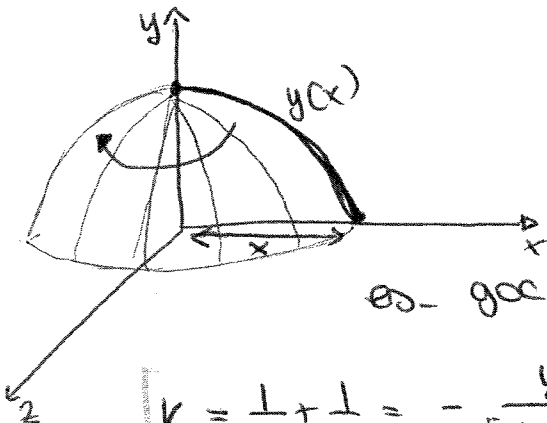
$$\begin{cases} r_1 = R \text{ nel piano del foglio} \\ r_2 = R \text{ nel piano entrante} \end{cases}$$

$$\left[k = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \frac{2}{R} \right]$$

per una sfera di raggio R

• II CASO : superfici assial simmetriche

una superficie di questa forma può essere generata ruotando di 360° intorno all'asse di simmetria una curva $y(x)$ detta curva generatrice.

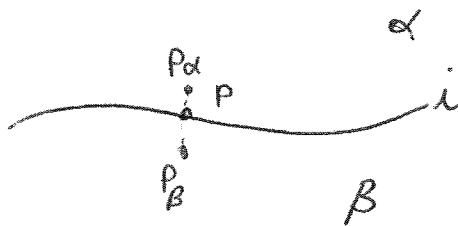


es. goccia (calotta sferica).

$$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = - \frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}} - \frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}}$$

EQUAZIONE di YOUNG - LAPLACE

- fase α e fase β in equilibrio meccanico
- fase β sempre sotto fase α

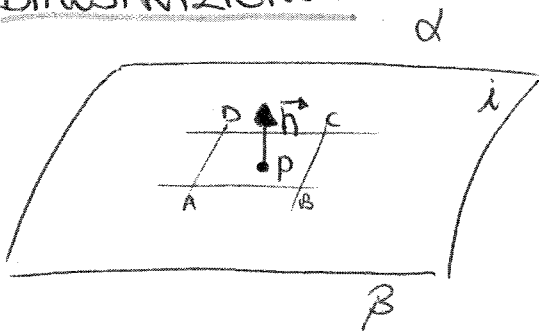


Se si prende la pressione in due punti, al di sopra e al di sotto dell'interfaccia, si nota che le pressioni sono diverse e la differenza di pressione è data dal prodotto della tensione superficiale per la curvatura nel punto che ci interessa.

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_K$

DIMOSTRAZIONE



Prendiamo due coppie di piani mutuamente perpendicolari, un po' prima e un po' dopo del punto P, tagliando l'interfaccia e andiamo a studiare questo rettangolare di dimensione infinitesima.

Equilibrio verticale con:

$$dF_p = (P_B - P_A) dS$$

$$dF_2 = -\gamma dz_2 d\theta_1 = -\gamma \frac{dz_2 de_1}{r_1} = -\gamma \frac{dS}{r_1}$$

$$dF_1 = -\gamma \frac{dS}{r_2}$$

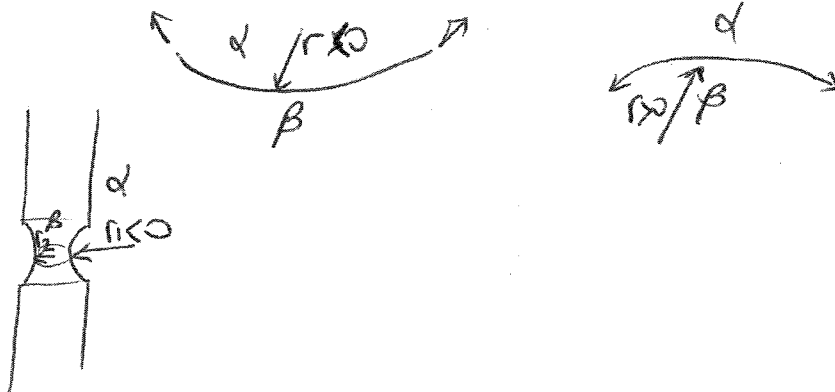
con $d\theta_1 = \frac{de_1}{r_1}$; $d\theta_2 = \frac{de_2}{r_2}$ e $dS = dz_2 \cdot de_1$

$$dF_p + dF_1 + dF_2 = 0$$

$$(P_B - P_A) dS - \gamma \frac{dS}{r_1} - \gamma \frac{dS}{r_2} = 0$$

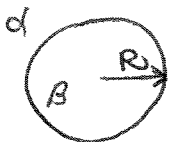
$$\Delta P = P_B - P_A = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{C.V.D.}$$

ME RAGGIO DI CURVATURA ha segno positivo se giace nella fase β e negativo se giace nella fase α



Dato la forma dell'interfaccia, possiamo conoscere la differenza di pressione tra le fasi.
 Nota ΔP posso ricavare la forma dell'interfaccia.

ESEMPIO della GOCCIA SFERICA:



$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \gamma \frac{2}{R}$$

acqua: $\gamma = 70 \text{ mN/m}$

$R = 1 \text{ mm}$

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

$R = 1 \mu\text{m} \quad \Delta P = 140'000 \text{ Pa} = 1,4 \text{ bar}$

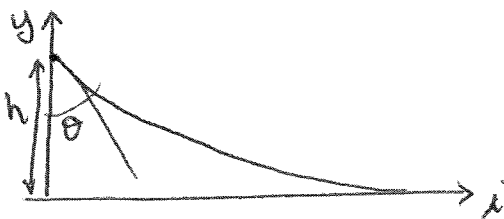
$R = 100 \text{ nm} \quad \Delta P = 14 \text{ bar}$

$R = 10 \text{ nm} \quad \Delta P = 140 \text{ bar}$

In presenza di uno spigolo non si inserisce l'angolo di contatto ma la pendenza dell'angolo.

2 PARAMETRI

1) ~~INCHIOSTRA CAPILLARE~~ a



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

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

$$\frac{\Delta\rho \cdot g}{\sigma} = \frac{2}{a^2}$$

se $\theta = 0$ le menisco risale di una lunghezza pari ad a

2) ~~NUMERO DI BONDY~~ B_0

$$B_0 = \frac{\text{forza gravità}}{\text{forza capillare}} = \frac{L^3 \Delta\rho \cdot g}{\sigma L} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot L^2}{\sigma} = 2 \left(\frac{L}{a}\right)^2$$

$$B_0 = 2 \left(\frac{L}{a}\right)^2$$

- Se $B_0 \ll 1$

la forza di gravità determina la differenza di potenziale; la forza di gravità è trascurabile rispetto alla forza capillare.

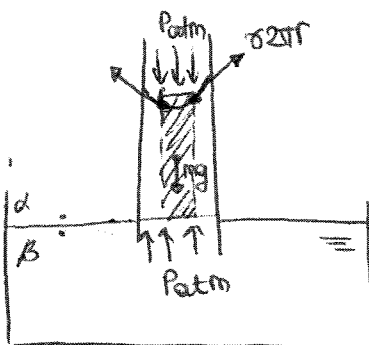
se B_0 è molto basso $\Delta\rho$ assume un valore costante e la superficie di interfaccia assume la forma sferica.

- se $B_0 \gg 1$, le superfici attorno un'interfaccia piana



APPLICAZIONI:

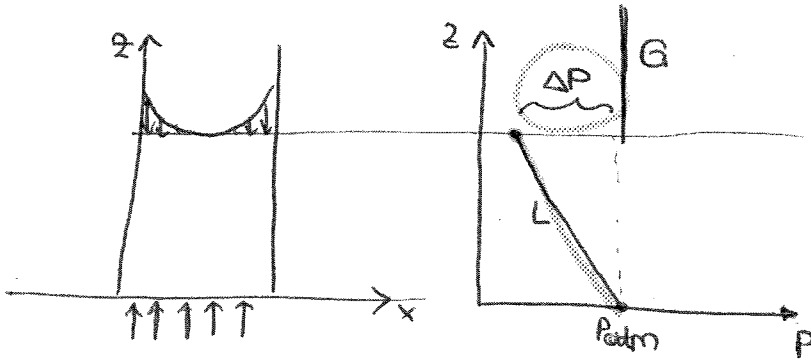
1)



Esaminando solo un volume topiaco e l'interfaccia, quindi si generano delle forze proporzionali alla tensione superficiale

se come volume prendo tutta la colonna e faccio un bilancio di forze in equilibrio statico ogni cosa verso l'alto:

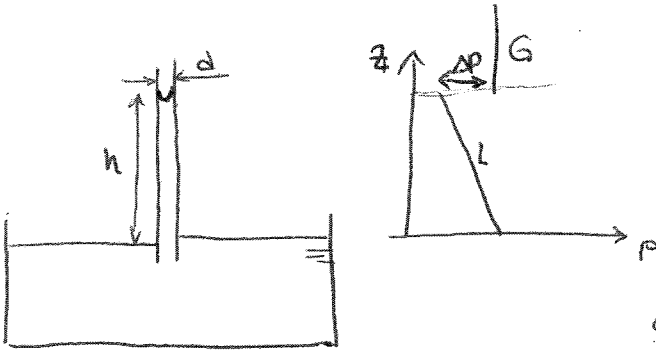
$$\rho_L g h = \frac{2 \sigma \cos \theta}{R P_L g}$$



ΔP : salto di pressione dovuto all'equazione di Young-Laplace

La depressione che agisce in questo punto crea le "risucchio" nel capillare tenendolo sollevato. La pressione sotto è maggiore di quella sopra e tira su i lati.

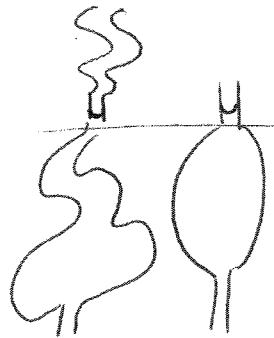
Il ruolo dell'interfaccia è quello di fare diminuire la pressione.



Il ΔP dipende dal raggio del capillare

$$\Delta P = f(d)$$

Se le tubicino fosse di sezione non costante, il salto di pressione non varierebbe e nuovo la tensione superficiale, a patto che il menisco sia sempre in una sezione costante.



Tutti i sistemi porosi possono essere visti come insieme di capillari di sezioni diverse.

Raggiungiamo quindi sempre lo stesso innalzamento capillare se il diametro in cui si inserisce il menisco rimane costante.

In una porosità non omogenea, la risultata capillare è determinata dal diametro maggiore e la discesa da quello minore.

ANGOLO di CONTATTO

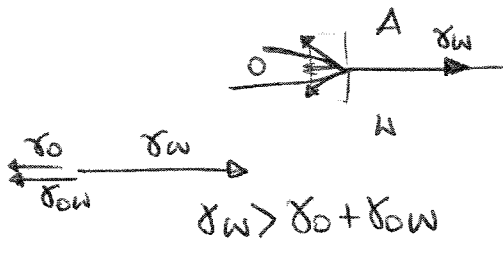
Altro parametro in gioco è l'ANGOLO di CONTATTO θ che si forma sulla linea di contatto tra 3 interfacce.



Non riesco a bilanciare la componente orizzontale

2) GOCCIA SOTTILE

se γ_w grande $\Rightarrow \gamma_o \rightarrow$ e $\gamma_{ow} \rightarrow$ piccole



Non si raggiunge un equilibrio di forze

La goccia si espande all'infinito!

- riempie tutta la superficie
- si espande fino alla formazione di un fluido molecolare (film)

Coefficiente di SPANDIMENTO:

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

quasi tutti i tensioattivi hanno $S > 0$

$S < 0$ equilibrio \rightarrow goccia

$S > 0$ si espande all'infinito

BENZENE: prima si espande fino ad occupare tutta la superficie e poi si ritira fino a formare una goccia.

In un sistema benzene - acqua:

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

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_w = 72,8 \text{ mN/m} \\ \gamma_o = 28,9 \text{ mN/m} \\ \gamma_{ow} = 35,0 \text{ mN/m} \end{array} \right\} S = + 8,9 \text{ mN/m} \rightarrow \text{si espande}$$

Acqua e benzene sono leggermente solubili, il processo è molto lento, mentre il processo di spondimento è molto veloce.

Quando N e O si sono mutuamente saturati, cambiano i valori di tensione superficiale:

$$\gamma_w' = 62,2 \text{ mN/m}$$

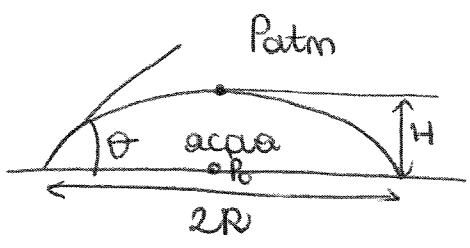
$$\gamma_o' = 28,8 \text{ mN/m}$$

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

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_w' = 62,2 \text{ mN/m} \\ \gamma_o' = 28,8 \text{ mN/m} \\ \gamma_{ow}' = \gamma_{ow} = 35,0 \text{ mN/m} \end{array} \right\} S' = - 16 \text{ mN/m} \rightarrow \text{si ritira.}$$

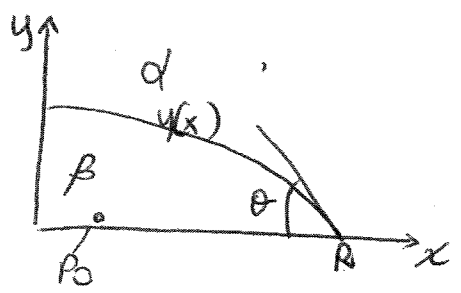
ESERCITAZIONE 1

①



$R = 0,25 \text{ m}$
 $\theta = 26,57^\circ$
 $\sigma = 0,070 \text{ N/m}$
 $\rho_L = 1000 \text{ kg/m}^3$

$H = ?$
 $P_0 - P_{atm} = ?$



$P_\alpha = P_{atm}$
 $P_\beta = P_0 - \rho_L g y$

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

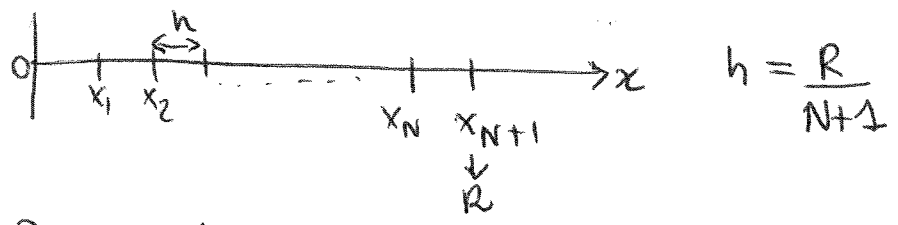
$$= \sigma \left\{ - \frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}} - \frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}} \right\}$$

$$P_\beta - P_\alpha = \underbrace{P_0 - P_{atm}}_{\Delta P_0} - \rho_L g h$$

$$\Delta P_0 - \rho_L g y = \sigma \left\{ - \frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}} - \frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}} \right\} \quad \text{in funzione di } y(x)$$

CONDIZIONI al CONTORNO:

- 1) $\frac{dy}{dx} \Big|_{x=0} = 0$
- 2) $\frac{dy}{dx} \Big|_{x=R} = -\tan\theta$
- 3) $y \Big|_{x=R} = 0$



Prendo l'equazione differenziale e la discretizzo in questi nodi.

Scritta nel generico nodo i :

$$\frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} = \frac{\frac{y_{i+1} - y_i}{h}}{i \cdot h} \left[1 + \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{h} \right)^2 \right] + \dots$$

Scrivendola per il nodo N .

$i-1 = N-1 \rightarrow$ rimane l'unica incognita

$i = N$

$i+1 = N+1$ } sono le condizioni

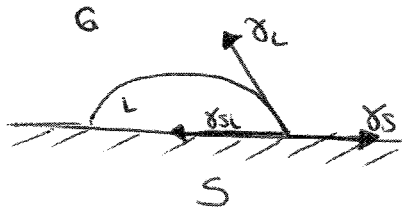
Definisco arbitrariamente Δp_0 e trovo y_{N-1}

Poi faccio lo stesso ragionamento e trovo y_{N-2} e così via fino a trovare l'andamento di tutta la funzione per punti.

Devo ipotizzare p_0 fino ad ottenere una tangente orizzontale in $x=0$

SI RISOLVE CON MATLAB!

Equilibrio di Laplace



$$\gamma_S - \gamma_{LS} - \gamma_L \cos\theta = 0$$

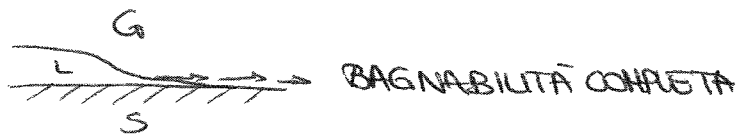
$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L}$$

Valore in condizioni di equilibrio termodinamico

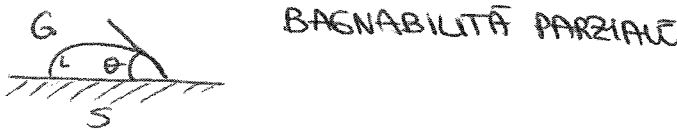
γ_L e γ_{LS} devono equilibrare γ_S per avere un equilibrio, se così non fosse avremmo $\theta > 0$

La bagnabilità di un solido, dipende dalla tensione superficiale, ma si può anche dire che dipende dall'angolo di contatto θ ;

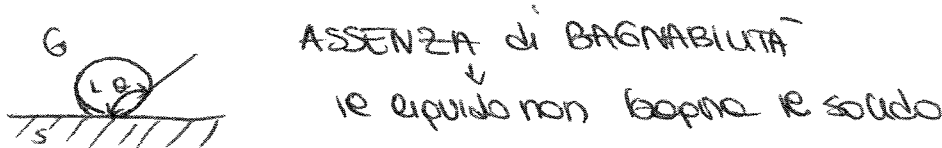
- $\theta = 0^\circ$



- $\gamma_S > \gamma_{LS} \rightarrow \cos\theta > 0$
 $0^\circ < \theta < 90^\circ$

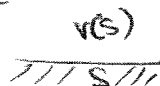


- $\gamma_S < \gamma_{LS} \rightarrow \cos\theta < 0$
 $90^\circ < \theta < 180^\circ$

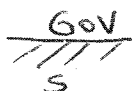


La tensione superficiale assume nomi diversi a seconda di quali siano le fasi a contatto:

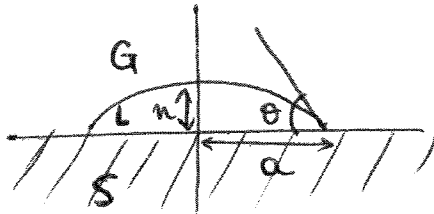
- $\gamma_{sv} \rightarrow$ tensione superficiale di un solido a contatto con le suo vapore



- $\gamma_{lv} \rightarrow$ tensione di vapore di un solido a contatto con gas o vapore purissimi



γ_L è un valore misurato e tabulato sperimentalmente



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

$$\left. \begin{aligned} A_{1S} &= \pi a^2 \\ A_{2S} &= A_{tot} - \pi a^2 \\ A_{1G} &= \pi (a^2 + h^2) \end{aligned} \right\} \text{funzioni di } a$$

Fissato il raggio, determino l'angolo di contatto

Vepono valutare $G(a)$:

$$\frac{dG(a)}{da} = 0$$

$$\frac{dG(A_{1S}, A_{2S}, A_{1G})}{da} = \underbrace{\frac{dG}{dA_{1S}}}_{\gamma_{SL}} \cdot \frac{dA_{1S}}{da} + \underbrace{\frac{dG}{dA_{2S}}}_{\gamma_{SG}} \cdot \frac{dA_{2S}}{da} + \underbrace{\frac{dG}{dA_{1G}}}_{\gamma_{LG}} \cdot \frac{dA_{1G}}{da}$$

$$\frac{dA_{1S}}{da} = 2\pi a$$

$$\frac{dA_{2S}}{da} = -2\pi a$$

$$\frac{dA_{1G}}{da} = 2\pi a + \pi 2h \frac{dh}{da} = 2\pi (a + h \frac{dh}{da}) \text{ perché } h \text{ è funzione di } a$$

$$\frac{d(h(a))^2}{da} = \frac{dh^2}{dh} \cdot \frac{dh}{da} = 2h \frac{dh}{da}$$

$$\frac{dG(A_{1S}, A_{2S}, A_{1G})}{da} = \gamma_{SL} \cdot 2\pi a + \gamma_{SG} (-2\pi a) + \gamma_{LG} (2\pi h \frac{dh}{da} + 2a\pi)$$

Devo esprimere h in funzione di a e sostituirlo

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

$$\frac{dV}{da} = 0 = \frac{dV}{da} \frac{da}{da} + \frac{dV}{dh} \cdot \frac{dh}{da} = \rightarrow \text{massimo del volume per } a=0$$

$$= \frac{\pi}{6} h 6a + \frac{\pi}{6} (3a^2 + 3h^2) \frac{dh}{da} = 0$$

$$\frac{dh}{da} = -\frac{6ha}{3a^2 + 3h^2} = -\frac{2ah}{a^2 + h^2}$$

LAVORO di COESIONE



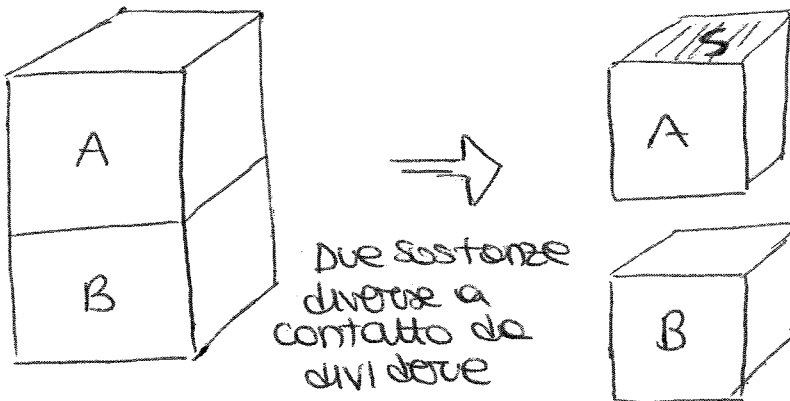
da stessa sostanza è da dividere in due blocchi

$$d_{rev} = \gamma_A (2S)$$

↓
aumento di superficie all'interfaccia

$$d_{coes} = \frac{d_{rev}}{S} = 2\gamma_A \rightarrow \text{dimensionalmente non è un lavoro}$$

LAVORO di ADESIONE



Due sostanze diverse a contatto da dividere

$$d_{rev} = \gamma_{AS} + \gamma_{BS} - \gamma_{AB}S$$

↳ se vogliamo unire i blocchi è il lavoro che dobbiamo fornire perché si crea un'interfaccia tra A e B

$$= S(\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB})$$

$$d_{ades} = \frac{d_{rev}}{S} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Caso in cui $A=L$ e $B=S$

$$d_{ad} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}$$

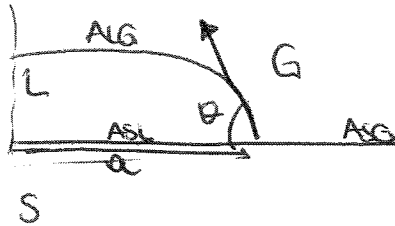
$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \Rightarrow \gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L \cos\theta$$

$$d_{ad} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_S - \gamma_L \cos\theta = \gamma_L(1 - \cos\theta)$$

Definiamo un FATTORE di RUGOSITÀ

$$r = \frac{A_{reale}}{A_{piatt.}} = \frac{A_{reale}}{A_{id}} > 1$$

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



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

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

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

$$\frac{dG}{da} = \gamma_{SL} 2\pi a - \gamma_S 2\pi a + \gamma_L 2\pi a \cos\theta \quad \text{per una superficie ideale}$$

Nel caso reale: $A_{SL} = \pi a^2 r$
 $A_{SG} = (S_{TOT} - \pi a^2) r$

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

l'area interfacciale tra L e G non cambia perché l'interfaccia fluida rimane sempre lucida.

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

Reale: $\cos\theta_r = r \left(\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \right) \Rightarrow$

$$\cos\theta_r = \cos\theta_0 \cdot r$$

EQUAZIONE di WENZEL

↓
 "da rugosità aumenta l'angolo di contatto"

se $\theta_0 > 90^\circ \rightarrow \cos\theta_0 < 0$
 $\cos\theta_r < \cos\theta_0$
 $\theta_r > \theta_0$



minor bagnabilità



"idrofilia e idrofobia sono esaltate dalla rugosità"
 (conseguenza della legge di Wenzel)

G	γ	G
L	β	L
S	α	G
	①	②

$$\cos\theta_1 = \frac{\gamma_{\alpha\gamma} - \gamma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\beta\gamma}}$$

$$\cos\theta_2 = \frac{\gamma_{\beta\alpha}^{\text{=0}} - \gamma_{\beta L}}{\gamma_{\alpha L}} = -1$$

↓
angolo di contatto di 180°

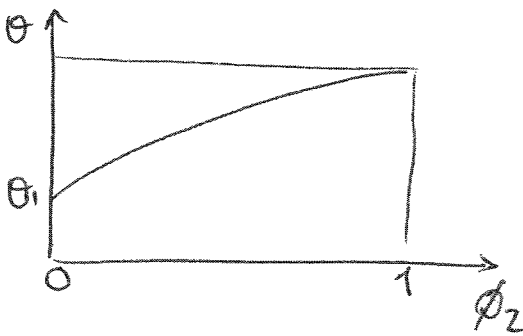
La nostra interfaccia si comporta come dovuta a due superfici.

Me gas in questo caso si comporta come un solido.

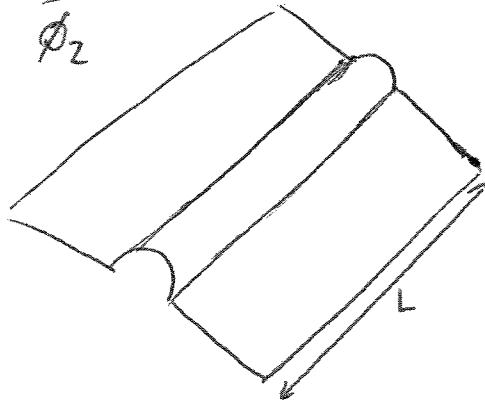
$$\cos\theta = \phi_1 \cos\theta_1 + \phi_2 \cos\theta_2$$

↓ ↓
solido 180°

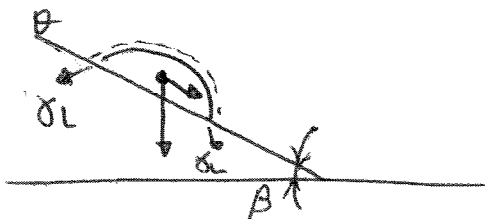
$$\phi_2 = 1 - \phi_1$$



si esalta l'idrofobia delle superfici, soprattutto con angoli di contatto > 90°



se l'angolo di contatto fosse inalterabile, se inclinassi il piano la goccia scivolerebbe subito.

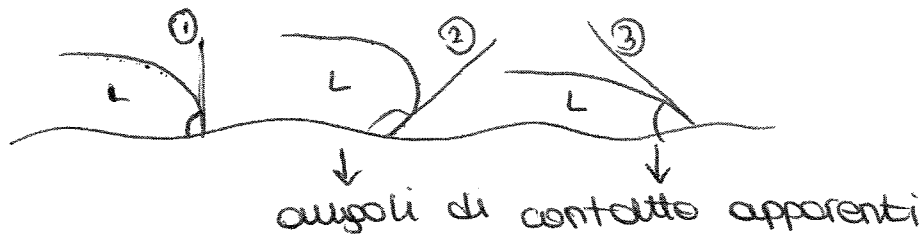


le forze hanno una direzione che dipende dall'angolo di contatto.

Ma realmente non si comporta nel modo che ci aspettiamo!

l'angolo di contatto può assumere diversi valori facendo sì che la goccia si deformi.

Supponiamo che l'angolo di contatto reale determinato dalla termodinamica (es. di Young, Cassie - Baxter, Wenzel) sia 90° : la linea di contatto si può fissare in diversi punti.



Su scale intermedie ho sia azione termodinamica sia isteresi.

EFFETTI della CAPILLARITÀ

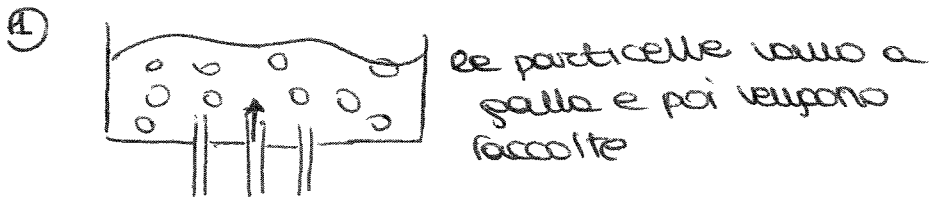
1) GALLEGGIAMENTO



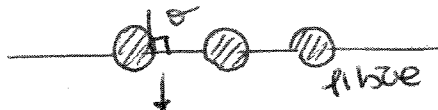
se il solido ha densità maggiore del liquido, il solido tende a scendere nel liquido e la superficie del liquido tende a curvarsi, mentre l'angolo si mantiene.

La tensione superficiale fa sì che la particella non vada a fondo, e l'azione sarà maggiore quanto più grande sarà l'angolo (la tensione superficiale agisce in modo contrario al moto di discesa)

ESEMPI:

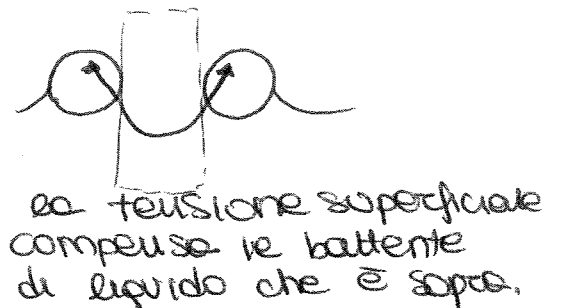
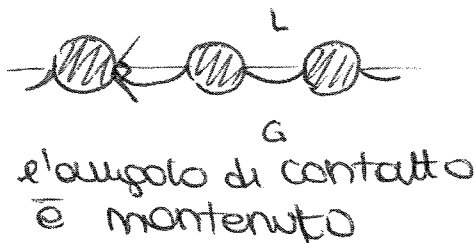


2) Tessuto visto in sezione:

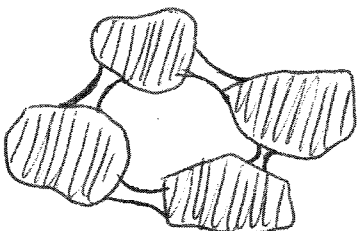


questa situazione non capita mai

se il liquido viene versato dall'alto si eserciterà una pressione



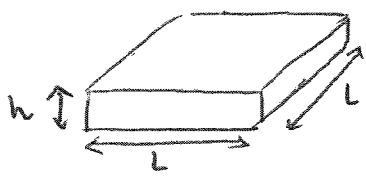
2) ADESIONE CAPILLARE



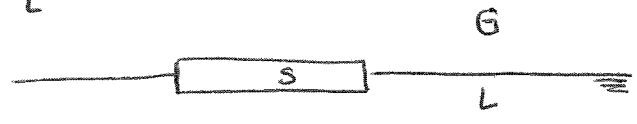
n ponti di liquido generano forze attrattive anche molto intense ($\theta < 90^\circ$)
Oppure osservo ponti di gas se $\theta > 90^\circ$ (il solido non è bagnabile)

ESERCITAZIONE 3

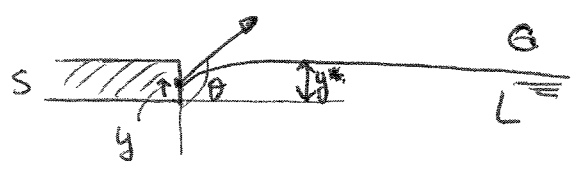
4



Noti: $h, \rho_s, \rho_L, \gamma, \theta > 90^\circ$
 $\rho_s > \rho_L$



α) Valore limite L per avere galleggiamento



$$\downarrow F_\sigma = (-\gamma \cos \theta) \cdot 4L$$

\downarrow
 $\cos(-\theta) = -\cos \theta$

$$F_g = mg = hL^2 \cdot \rho_s \cdot g$$

$$\uparrow F_p = p_{\text{inf}} - p_{\text{sup}} = (p_{\text{atm}} + \underbrace{y^* \rho_L g}_{\text{spinta di Archimede}}) L^2 - p_{\text{atm}} \cdot L^2$$

Innalzamento capillare: $h = a\sqrt{1 - \sin \theta}$

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

$$y \rightarrow h$$

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

$$F_\sigma + F_g + F_p = 0$$

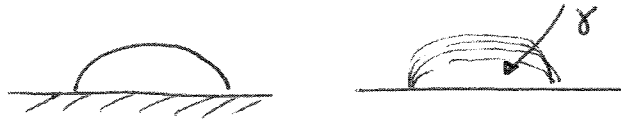
$$-\gamma \cos \theta \cdot 4L + hL^2 \cdot \rho_s \cdot g - g(h - a\sqrt{1 - \sin \theta}) \cdot \rho_L \cdot g \cdot L^2 = 0$$

Ricavo L dall'equazione

METODI DI ANALISI dell'IMMAGINE

1) METODO PER MISURARE γ :

a) viene fotografata la goccia

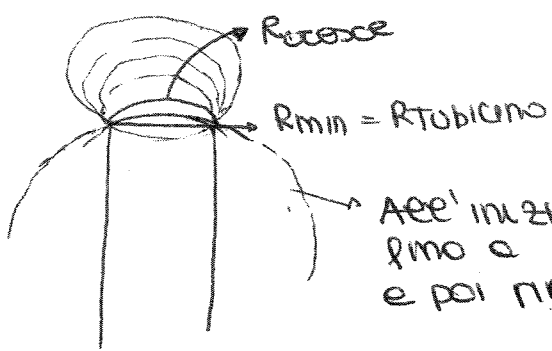


Confronto tra la goccia reale e la goccia ideale ottenuta dall'equazione di Young-Laplace al variare dell'angolo di contatto.

Viene calcolata la forma della goccia con diverse γ finché la forma non coincide con quella reale: quella sarà la γ corretta.

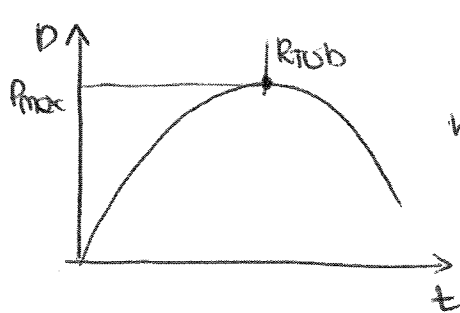
b) Vengono misurate le forze con dinamometro

c) Viene misurata la pressione all'interno di una bolla di gas in un liquido di cui vogliamo conoscere γ



facciamo gorgogliare molto lentamente il gas all'interno di un tubicino.

Ae' inizio R è molto grande, poi diminuisce fino a essere pari al raggio del tubicino e poi ricomincia a crescere



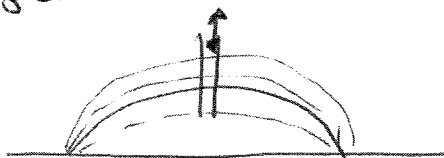
$$P_b = P_L + \gamma \left(\frac{2}{R} \right)$$

\swarrow bolla \swarrow liquido circostante

Misurando la P con un sensore trovo la Pmax che coincide con la bolla di raggio Rmin.

2) METODO PER MISURARE θ :

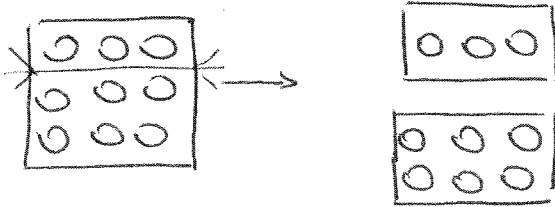
a) siringa



questo non è un lavoro legato alla tensione superficiale, ma viene detto SFORZO SUPERFICIALE g :

$$dW_{rev} = g dA$$

Se invece di tirare il cristallo, lo taglio lungo un piano ottengo un incremento di area ma la densità alla superficie rimane costante e quindi vale la legge della tensione superficiale.



Se il mio materiale è vicino al punto di fusione o non ha una struttura stabile (come certi polimeri), l'incremento di area può essere dovuto ad entrambi gli effetti: allontanamento delle molecole e arrivo delle nuove molecole.

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

elastico:
 $\frac{dW_{rev}}{g}$

plastico
 $\frac{dW_{rev}}{\gamma}$

Il lavoro per fornire per incrementare l'area è:

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

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

ENERGIA SUPERFICIALE

dipende da come viene deformato il solido

RELAZIONE di SHUTTLE WORTH:

$$g = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA_{ee}}$$

termine relativamente piccolo

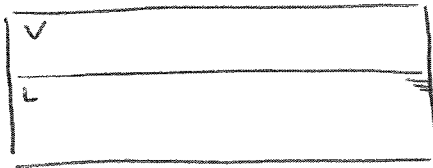
L'incertezza in g e γ è molto alta e quindi solitamente si assume che $g \approx \gamma$

$$\gamma \approx g \approx \gamma$$

TERMODINAMICA dell'INTERFACCIA

EQUAZIONE di KELVIN

$T \rightarrow P_{v0}$
 \downarrow
 tensione di vapore nominale



sistema all'equilibrio.
 \downarrow
 il vapore raggiunge la sua tensione di vapore.

all'interfaccia: $\tilde{G}_L(T, P) = \tilde{G}_V(T, P)$
 \downarrow
 en. libera (molare)

data la T , ottengo un valore di P pari a $P_0(T)$

Voglio studiare come evolve il sistema se applico una sovrappressione specifica solo sul liquido ΔP (es. con un tessuto poroso) lasciando comunicare V e L ed osservo come evolve il sistema.

La sovrappressione è graduale e molto lenta in modo che in ogni istante si verifichi l'equilibrio termodinamico

$$\tilde{G}_L(T, P_L) = \tilde{G}_V(T, P_V) \text{ ad ogni istante}$$

$$P_L: P_{v0} \rightarrow P_{v0} + \Delta P_g$$

$$P_V: P_{v0} \rightarrow P_{vg} \Rightarrow \text{pella che voglio calcolare}$$

$$d(\tilde{G}_L - \tilde{G}_V) = 0$$

$$d\tilde{G}_L(T, P) = d\tilde{G}_V(T, P)$$

$$d\tilde{G} = \tilde{V}dP - \tilde{S}dT = 0 \text{ perché la } T \text{ è costante}$$

$$\tilde{V}_L dP_L = \tilde{V}_V dP_V \text{ assumo che sia un gas perfetto } \tilde{V} = \frac{RT}{P}$$

$$\tilde{V}_L dP = \tilde{V}_V dP_V \approx \frac{RT}{P} dP_V$$

Integriamo su tutta la lunghezza della trasformazione

$$\int_{P_{v0}}^{P_{v0} + \Delta P_{in}} \frac{RT}{P} dP_V = \int_{P_{v0}}^{P_{v0} + \Delta P_{in}} \tilde{V}_L dP_L$$

Nel caso di acqua:

a	P_r/P_0 goccia	P_r/P_0 bolla
0,4 mm	1,00001	0,99999
0,01 mm	1,0001	0,99989
1 μ m	1,001	0,9989
0,1 μ m	1,0103	0,989
0,01 μ m	1,107	0,9029
1 nm	2,776	0,360

Gocce: la tensione di vapore cresce al diminuire del raggio.

Bolle: al contrario, la tensione di vapore cresce all'aumentare del raggio.

Con altri materiali ho effetti minori perché l'acqua è uno dei materiali con la tensione di vapore più alta.

L (solvente W + A soluto)



$$RT \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \tilde{V}_{AS} \gamma_{LS} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

EQUivalente dell'EQ di KELVIN

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\text{solubilità nel liquido}}{\text{solubilità nominale}}$$

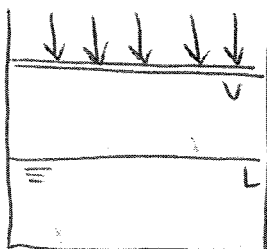
→ cambia a seconda delle dimensioni del soluto



$$R_1 = R_2 = a$$

$$RT \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{2 \gamma_{SL} \tilde{V}_{AS}}{a}$$

γ_{SL} cambia molto: più i legami del solido sono alti più è alto → anche con particelle di 1 μ m ho effetti del 10%

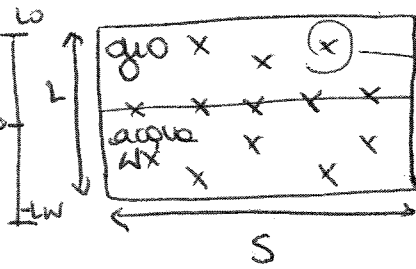


$$P_r > P_{eq} = P_0 \Rightarrow \text{CONDENSAZIONE}$$

$$P_r = P_{eq} = P_0 \Rightarrow \text{COESISTENZA}$$

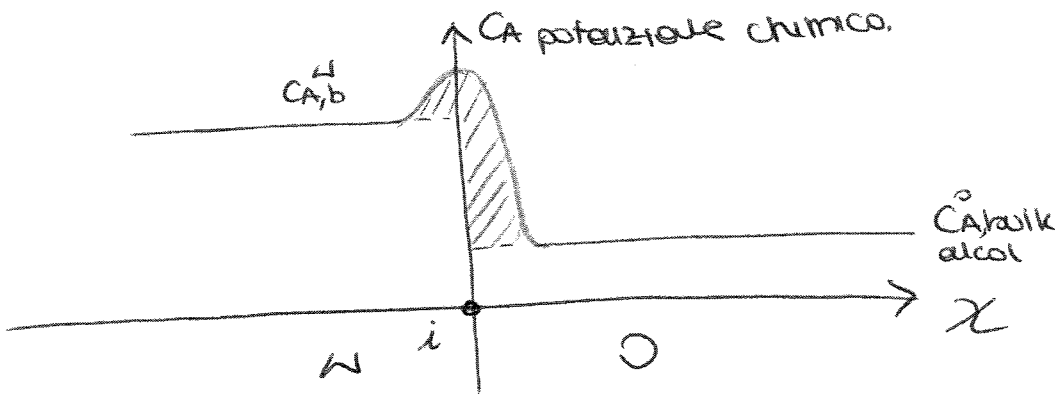
$$P_r < P_{eq} = P_0 \Rightarrow \text{EVAPORAZIONE}$$

L'interfaccia è spesso una superficie dove particolari sostanze tendono ad accumularsi o a scappare.



molecole di Alcol distribuite tra le 2 fasi: sono composte da una parte polare e una apolare quindi molte molecole tendono ad accumularsi all'interfaccia (adsorbimento).

Come calcoliamo la quantità adsorbita?



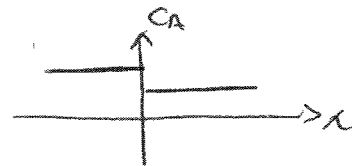
$C_{A,b}^0 / C_{A,b}^W = H$ coefficiente di equilibrio derivato dalla termodinamica

L'aumento della concentrazione non rimane costante fino all'interfaccia.

$\eta_A = \int_{-LW}^0 C_A^W(x) S dx + \int_0^{LW} C_A^O(x) S dx$ numero di moli di A reale

$\eta_{Aid} = \int_{-LW}^0 C_{A,b}^W S dx + \int_0^{LW} C_{A,b}^O S dx$

senza accumulo all'interfaccia

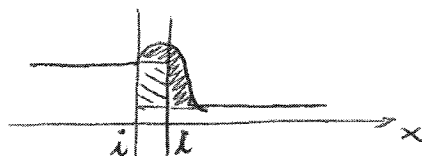


$\eta_{int} = \eta_A - \eta_{Aid} \rightarrow$ e' area sottesa dalla curva reale

$= \int_A \cdot S$

CONCENTRAZIONE SUPERFICIALE e non le volume di sostanza adsorbita all'interfaccia [mol/m²]

Le concentrazioni superficiali di eccesso dipendono dal punto in cui posizioniamo l'interfaccia



• $T = \text{cost}$

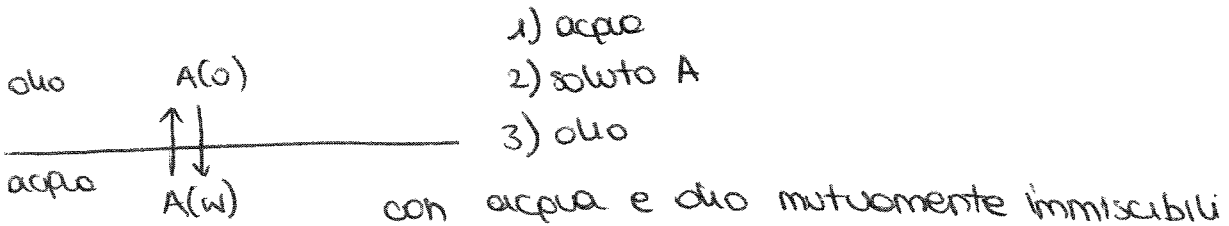
$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$

$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \underbrace{a_i}_{c_i/c_0} = \mu_{i,*} + RT \ln C_i$
 ↳ ingloba le termine C_0

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

$d\gamma = - RT \sum_i \Gamma_i \ln C_i \rightarrow \text{Eq. di GIBBS per sistemi ideali}$

• sistema binario



Scepiamo le concentrazioni in fase acquosa:

$d\gamma = -RT \left\{ \underbrace{\Gamma_1}_{=0} \ln C_1^w + \underbrace{\Gamma_2}_{\neq 0} \ln C_2^w + \underbrace{\Gamma_3}_{=0} \ln C_3^w \right\}$
 $\Gamma_{\text{acqua}} = 0$

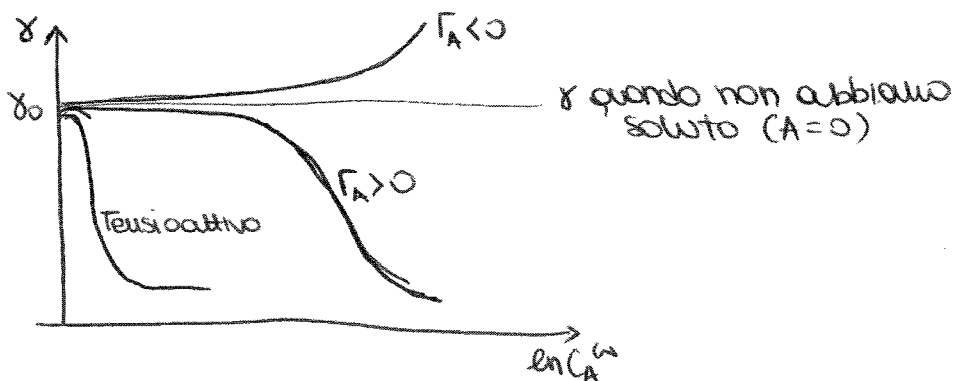
l'olio è insolubile poichè la sua variazione di concentrazione è nulla, non può variare

$d\gamma = - RT \Gamma_2 \ln C_2^w$

se 1) Acqua
 2) A
 3) acqua } vale la stessa relazione perchè acqua e aria sono immiscibili

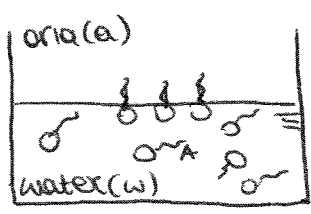
$\frac{d\gamma}{\ln C_A} = - RT \Gamma_2$

Aggiungiamo del soluto nella fase acquosa e misuriamo la tensione superficiale:



ESERCITAZIONE 5

7



A = SDS \Rightarrow forte tendenza ad adsorbirsi all'interfaccia

$C_{SDS} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l nel cuore del liquido

25°C

$\gamma_0 = 71,99$ mN/m

$\gamma = 69,09$ mN/m

$\sigma = ?$ superficie occupata da ogni molecola adsorbita sulla superficie
 $\left[\frac{\text{nm}^2}{\text{mole}} \right]$

$$\frac{d\gamma}{dC_A^W} = \frac{d\gamma}{dC_A^W} \cdot \frac{dC_A^W}{dC_A^W} = C_A^W \frac{d\gamma}{dC_A^W}$$

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

$$\Gamma_A = -\frac{C_A^W}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC_A^W}$$

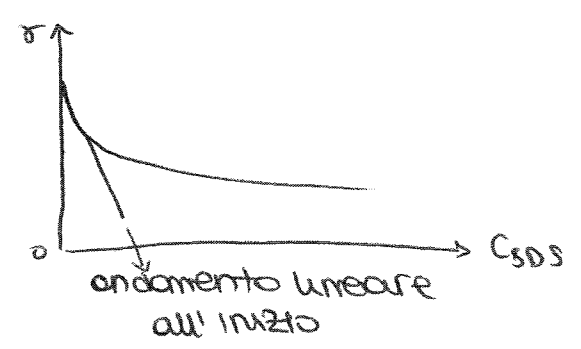
$$\frac{d\gamma}{dC_A^W} \approx \frac{\gamma - \gamma_0}{C_{SDS}^W - C_{SDS,0}^W} = \frac{69,09 - 71,99}{0,5 \cdot 10^{-3} - 0} = -5'800 \frac{\text{N/m}}{\text{mol/l}}$$

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

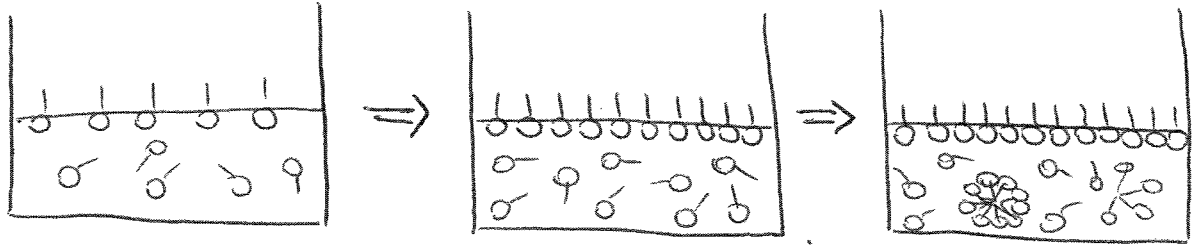
$$n_{SDS} = N_A \cdot \Gamma_{SDS} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,17 \cdot 10^{-6} = 7,05 \cdot 10^{17} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

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

Questa trattazione va bene perché l'SDS forma un monostato.

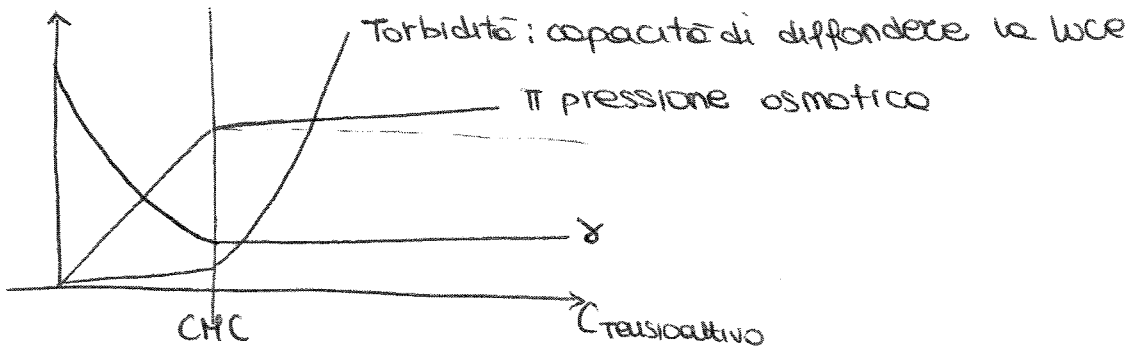


Aumentando le soluto otteniamo:



La superficie è quasi saturata e anche nel liquido ci sono molte molecole e quindi incominciano a formarsi degli aggregati.

La superficie ha raggiunto le condizioni di massima concentrazione.



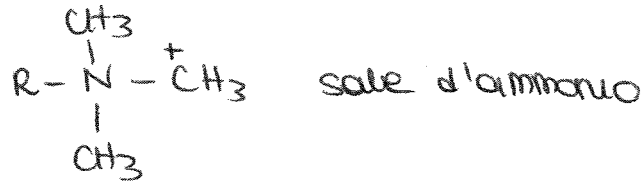
TENSIOATTIVI ANIONICI:

- COO⁻
- SO₄⁻ ⇒ SDS
- SO₃⁻
- H₂PO₄⁻

} teste polari + catene idrofobiche

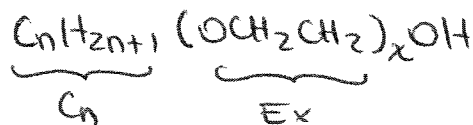
- + usati
- costosi

TENSIOATTIVI CATIONICI:

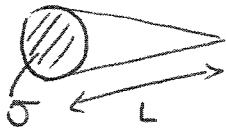


4 solidi in acqua hanno quasi sempre carica negativa, quindi un tensioattivo positivo si lega bene (per esempio non fa adsorbire il blu sul tessuto)

TENSIOATTIVI NON IONICI:

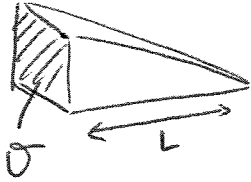


Valutiamo N_s per alcune forme geometriche:



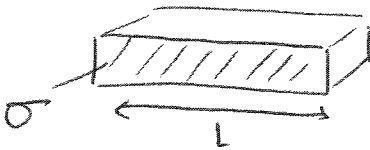
$N_s = 0,33$

La dimensione diminuisce allontanandosi dalla base σ
 $N_s < 1$



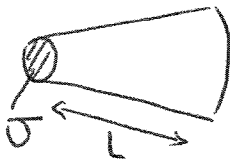
$N_s = 0,5$

σ è la superficie esposta dalla testa



$N_s = 1$

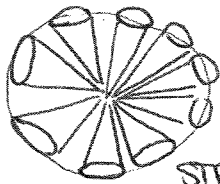
Qualsiasi oggetto ottenuto per traslazione di una base



$N_s > 1$

La dimensione aumenta allontanandosi dalla base

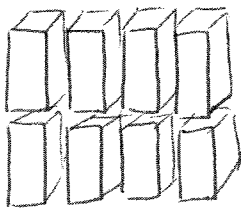
Il volume è variabile, perché la coda può essere ramificata se per esempio abbiamo tanti coni o tanti prismi



STRUTTURA SFERICA



STRUTTURA CILINDRICA




DOPPIO STRATO

$N_s < 1 \Rightarrow$ strutture curve su se stesse

$N_s = 1 \Rightarrow$ strutture piane

$N_s > 1 \Rightarrow$ strutture curve inverse

Per scegliere il tensioattivo si può utilizzare!

• N_s : $N_s < 1 \rightarrow$  curatura alla superficie
 0 $0/W$

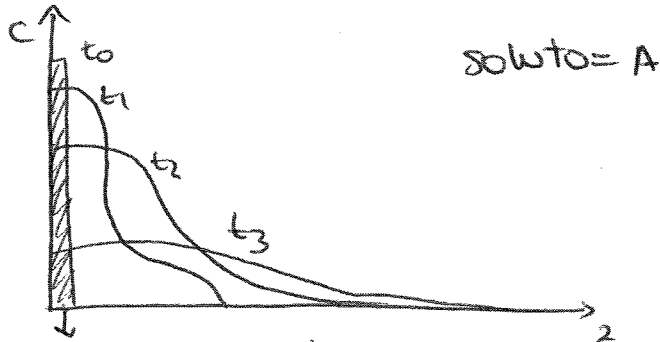
$N_s > 1 \rightarrow W/O$

• Regola di Bancroft

• HLB: bilancio idrofilo - lipofilo

$$HLB = 20 \cdot \frac{PM_{parte\ idrofila}}{PM_{tot}}$$

HLB	USO
< 3	anti-schiuma
4 - 6	emulsificante W/O
7 - 9	agente bagnante
8 - 18	emulsificante O/W
13 - 15	detergente
10 - 18	stabilizzante



soluto depositato completamente sul fondo per $t = t_0$

LEGGE di FICK:

- $\dot{n}_{A,z}(z)$ $\left[\frac{\text{mol} \cdot A}{s} \right]$ → moli di A che attraversano una sezione del mio cilindro

PORTATA di soluto che si muove lungo z.
Dipende dalla geometria del recipiente

- $J_{A,z}(z) = \frac{\dot{n}_{A,z}}{S}$ $\left[\frac{\text{mol}}{s \cdot m^2} \right]$

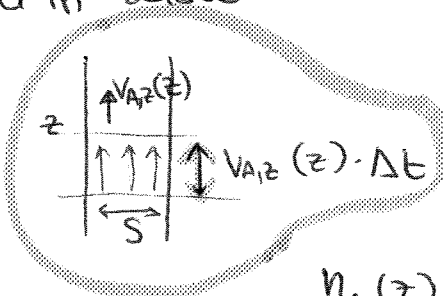
FLUSSO di soluto

Entcombi sono positivi se il flusso è diretto verso l'asse z, o negativo se contrario. Se il sistema cambiasse proprietà in modo tridimensionale dovremmo considerare un flusso lungo x, lungo y e lungo z.

$J_{A,z} = - D_A \frac{dC_A(z)}{dz}$ **FICK**

La diffusione va verso concentrazioni minori.

La velocità è funzione della z: le molecole vanno più veloci in basso dove la concentrazione è maggiore.



Posso calcolare il numero di molecole che attraversano il punto z nell'intervallo di tempo Δt .

$\dot{n}_{A,z}(z) = V_{vol} \cdot C_A$ concentrazione sono le molecole contenute nel volume

$Vol = S \cdot v_{A,z}(z) \cdot \Delta t$

$\dot{n}_{A,z}(z) = \underbrace{S \cdot v_{A,z}(z) \cdot \Delta t}_{V_{vol}} \cdot \underbrace{C_A(z)}_{\text{mol/vol}}$

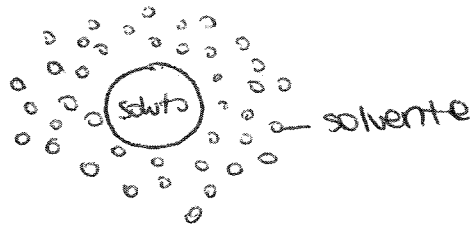
Se abbiamo una sola molecola: $\vec{F}_{mol} = -\frac{1}{N_{AV}} \vec{\nabla} \mu_A$

$\vec{F}_C = -\frac{1}{N_{AV}} \vec{\nabla} \mu_A$ forza chimica per una singola molecola di A

Applichiamo questo risultato alla diffusione:

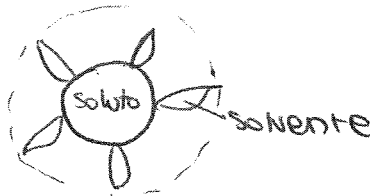
~~"Un soluto diffonde perché gli viene applicata una forza chimica"~~

Supponiamo che la molecola di soluto sia sferica:



ip: le molecole di solvente sono sufficientemente piccole rispetto al soluto in modo che la molecola di soluto veda una struttura di un fluido continuo e non piccole entità a sé stanti (fluido destrutturato).

ip: la molecola si muove rispetto ad alcune molecole di solvatazione quindi con una dimensione maggiore rispetto a quella del solvente.



$\vec{F}_C = -\frac{1}{N_{AV}} \vec{\nabla} \mu_A \rightarrow$ mette in movimento le molecole

Oltre alle forze motrici di natura chimica ~~interviene subito una forza resistente di natura viscosa regolata dalla legge di Stokes:~~

$\vec{F}_V = -6\pi\eta a \vec{V}_A$

si oppone a \vec{F}_C

viscosità del fluido

raggio della particella

questa legge vale nel limite di particelle molto piccole o velocità molto piccole.

$m_A \frac{d\vec{V}_A}{dt} = \vec{F}_C + \vec{F}_V$

=> trascurabile perché le molecole hanno un'energia minima

Applicando un campo elettrico: $E_z = - \frac{d\psi}{dz}$

Supponiamo che la specie che diffonde sia carica elettricamente forze agenti:

$$F_C = - \frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu_A}{dz} = - \frac{k_B T}{C_A} \cdot \frac{dC_A}{dz}$$

$$F_V = - 6\pi\eta a v_{A,z}$$

$$F_E = q E_z = z e \left(- \frac{d\psi}{dz} \right) \text{ forza elettrica}$$

z → valenza dello ione
 e → carica elementare

$$F_C + F_V + F_E = 0$$

$$- \frac{k_B T}{C_A} \cdot \frac{dC_A}{dz} - 6\pi\eta a v_{A,z} - z e \frac{d\psi}{dz} = 0$$

$$C_A 6\pi\eta a v_{A,z} = - \frac{k_B T}{C_A 6\pi\eta a} \cdot \frac{dC_A}{dz} - \frac{z e}{6\pi\eta a} \cdot \frac{d\psi}{dz} C_A$$

$$C_A(z) v_{A,z}(z) = - \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \cdot \frac{dC_A(z)}{dz} - \frac{z e C_A(z)}{6\pi\eta a} \cdot \frac{d\psi}{dz}$$

$$J_{A,z}(z) = - D_A \frac{dC_A(z)}{dz} - \frac{z e C_A(z)}{6\pi\eta a} \cdot \frac{d\psi}{dz}$$

LEGGE di NERNST-PLANCK

termine aggiuntivo legato alla presenza di un campo elettrico

se abbiamo una specie carica abbiamo due contributi:

- contributo legato alla legge di fick : diffusione - diffusione ordinaria
 - contributo del campo elettrico: migrazione - diffusione forzata
- ↓
 nome in elettrochimica n. in fenomeni di trasporto

La MIGRAZIONE è il trasferimento di materia dovuto a forze elettriche. Questo contributo è generato spontaneamente dalla diffusione di ioni o dall'applicazione di un campo elettrico a molecole.

Per esempio con ioni H^+ e Cl^- , gli ioni diffonderanno diversamente formando uno squilibrio di carica, di conseguenza si genererà un campo elettrico che trascini gli ioni più lenti.

Il profilo di concentrazione deriva dall'equilibrio tra:

- gravità e spinta di Archimede che tendono ad accumulare le particelle sul fondo
- forza termodinamica che tende a rimandare le particelle verso l'alto

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

$$k_b = \frac{R}{N_{AV}} = \frac{8,314 \left[\frac{J}{mole \cdot K} \right]}{6,022 \cdot 10^{23} \left[\frac{particelle}{mole} \right]} = 1,38 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{part. \cdot K} \right]$$

$$\frac{n(H)}{n(0)} = \exp \left\{ - \frac{3,14 \cdot 10^{-21} \left[cm^3 \right] \cdot 10^3 \cdot (1,05 - 1) \left[\frac{kg}{cm^3} \right] \cdot 9,81 \left[\frac{m}{s^2} \right] \cdot 1 \left[m \right]}{6 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{part. \cdot K} \right] \cdot 298 \left[K \right]} \right\}$$

$$\begin{aligned} \frac{n(0)}{n(H)} &= 0,000410 & d_p &= 50 \text{ nm} \rightarrow \text{deposizione praticamente completa} \\ &= 0,1856 & d_p &= 30 \text{ nm} \\ &= 0,9396 & d_p &= 10 \text{ nm} \end{aligned}$$

↓
in condizioni di equilibrio

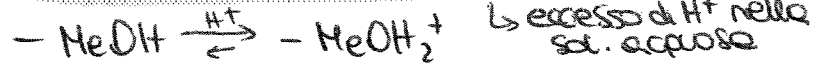
I più frequenti sono quelli $-MeOH$: gruppi anfoteri (reagiscono sia con acidi sia con basi).

In ambiente basico (alti pH):



lasciano la superficie carica negativamente

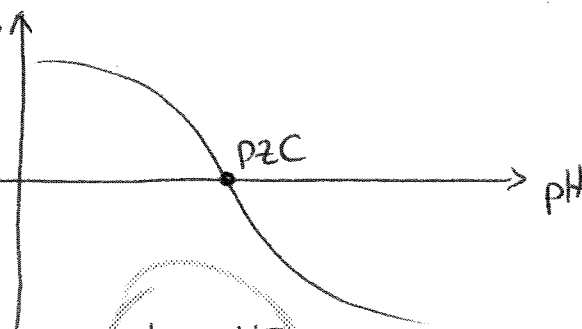
In ambiente acido (bassi pH):



lasciano carica positivamente la superficie

⇒ la carica superficiale varia in base al pH

densità di carica superficiale $[C/m^2]$



PZC: punto di zero carica

(point of zero charge)

↓
dipende solo dal pH.

H^+ e OH^- → pdi (potential determining ions)

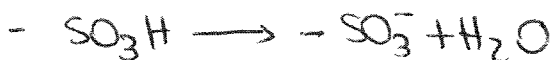
ioni che determinano il potenziale.

PUNTO ISOELETTRICO: valore di pH a cui una particella in un campo elettrico non si muove.

Spesso PZC viene detto punto isoelettrico.

- PARTICELLE POLIMERICHE (si caricano in un modo diverso)

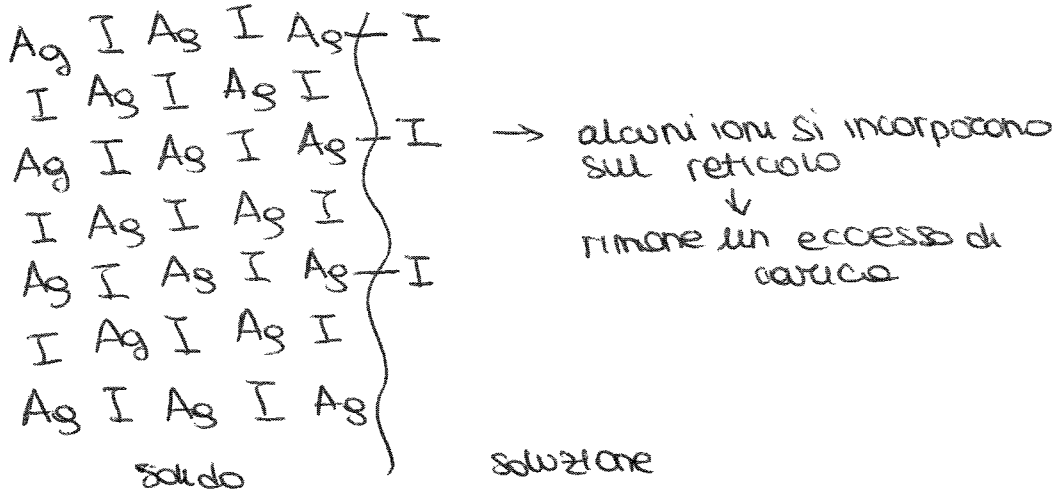
es. lattici; sospensioni polimeriche disperse in acqua
contengono gruppi dissociabili come:



Non derivano dalla molecola polimerizzata ma dagli iniziatori o dagli stabilizzatori, quindi hanno una densità estremamente bassa (1 gruppo ogni 100 \AA^2)

Nessun gruppo dissociando dà una carica positiva.

Se invece di acqua usassimo una soluzione di $AgNO_3$, gli ioni argento verrebbero una soluzione già ricca di ioni argento e quindi quelli del solido non andrebbero in soluzione.
 Se avessimo una soluzione di ioduro di potassio sarebbero gli ioni negativi a migrare verso la superficie.
 La tensione superficiale è quindi legata alla concentrazione degli ioni presenti in superficie e quelli che determinano il potenziale sono proprio quelli che costituiscono il reticolo.



$[I^-] = 10^{-3} M$ nella soluzione acquosa → si attaccano agli ioni Ag del reticolo

$pI = 3$

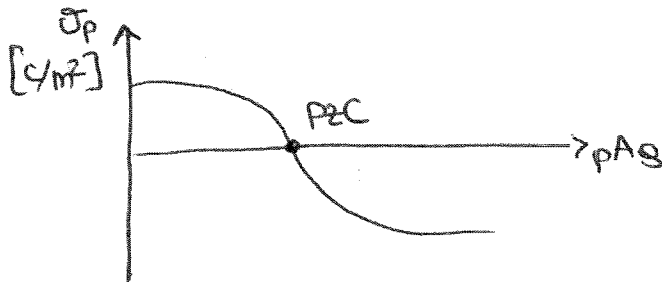
$pAg = 13$

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

Se avessi avuto $[Ag^+] = 10^{-3} M$

Gli ioni Ag^+ in eccesso si sarebbero legati agli ioni I nel reticolo del solido portando sempre ad un eccesso di carica superficiale.

Si può controllare la carica superficiale regolando gli ioni in eccesso nella soluzione



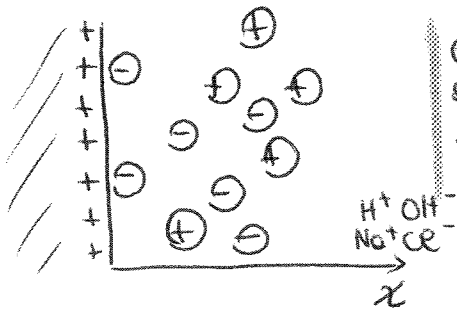
Non è più il pH che determina la carica ma il pAg.

PZC: concentrazione degli ioni in cui la carica superficiale è nulla.

PZC per l'ioduro di argento = 5,6 e non corrisponde alla condizione di bilanciamento della soluzione (ho un eccesso di ioni argento)

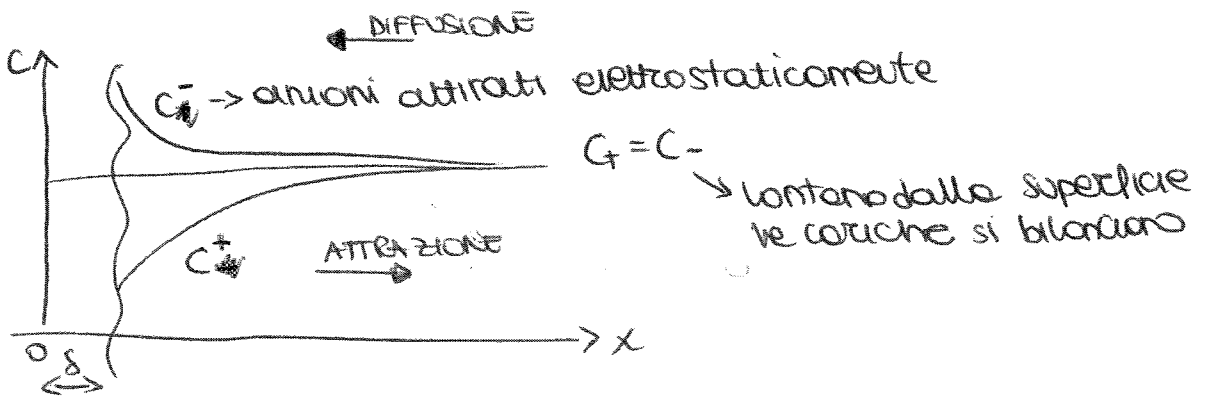
Oltre a questo processo di generazione di carica interna, si può verificare anche in superficie.

Consideriamo una soluzione acquosa, contenente degli ioni disciolti, ma elettricamente nulla. Immerpendo un solido elettricamente nullo, a causa della dissociazione, si crea una superficie carica elettricamente.



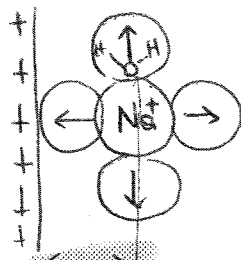
Consideriamo una superficie con gruppi ionici che dissociando creano un'eccesso di carica positiva sul solido.

Gli ioni negativi si avvicinano alla superficie ^{per effetto elettrostatico} creando un gradiente di carica che tende ad allontanarli, fino ad arrivare all'equilibrio. Lontano dalla superficie le cariche della soluzione si sistemano in modo da annullarsi.



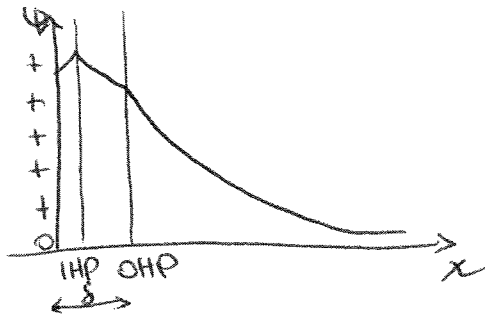
quando si crea un gradiente di concentrazione si attiva la diffusione per bilanciare il sistema. fenomeno di repulsione

La distanza tra superficie e carica attratta non è la dimensione dello ione ma è maggiore perché lo ione è solvatato.



δ distanza di uno ione idratato

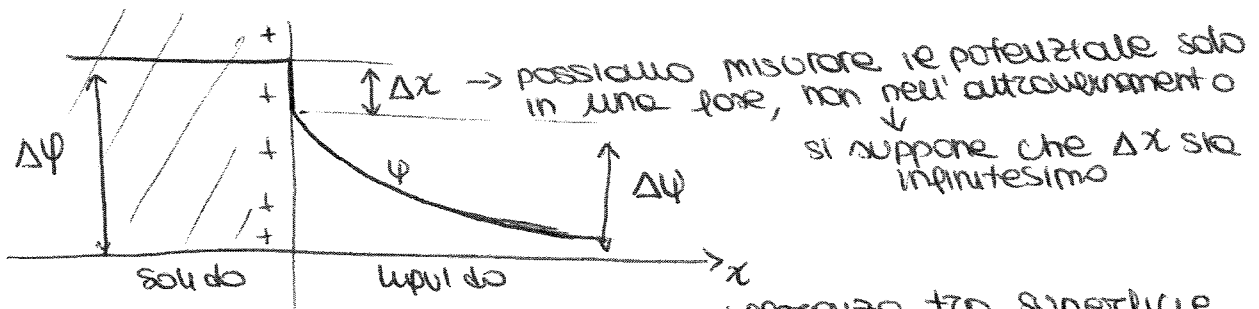
Nel caso di solido positivo con ioni adsorbiti positivi curremo!



Gli ioni presenti in questo tipo di sistema si distinguono in:

- ioni che determinano il potenziale: generano la carica intrinseca del solido (sia quelli alla superficie sia quelli disciolti)
- ioni adsorbiti in modo specifico: determinano la carica per adsorbimento specifico \rightarrow quelli che sono all'interno dello strato di Stern
- ioni indifferenti, ^{non} adsorbiti sulla superficie in modo specifico, non determinano il potenziale

Analizziamo il potenziale:



$\Delta\psi$: POTENZIALE INTERNO di GALVANI \rightarrow differenza tra superficie e cuore del solido

$\Delta\phi$: POTENZIALE ESTERNO di VOLTA \rightarrow differenza tra solido e cuore del liquido

\downarrow
la differenza dei due potenziali è data dalla differenza di polarizzazione.

Di solito si considera solo la parte di liquido senza coinvolgere la parte del solido.

Modello di Gouy-CHAPMAN del doppio strato di carica, è basato su una serie di assunzioni:

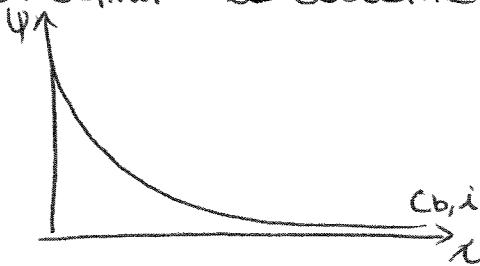
- ioni puntiformi: trascuriamo la solvatazione
- interfaccia piana
- proprietà costanti
- equilibrio termodinamico (concentrazione stazionaria)
- carica uniforme sulla superficie.

$$C_i = e^{\cos t} e^{-\frac{z_i F}{RT} \psi}$$

$$= K \exp \left\{ -\frac{z_i F}{RT} \psi \right\}$$

Per definire la costante K imponiamo alcune condizioni:

$$x \rightarrow \infty \begin{cases} \psi = 0 \\ C_i = C_{b,i} \end{cases} \text{ lontano dall'interfaccia}$$



$C_{b,i} \rightarrow$ CONCENTRAZIONE DI BULK degli IONI
LONTANI DALL'INTERFACCIA

facendo l'esponentiale con $x \rightarrow \infty$ cioè $\psi = 0$ ottengo:

$$C_{b,i} = K$$

$$C_i = C_{b,i} \cdot \exp \left\{ -\frac{z_i F}{RT} \psi \right\}$$

EQUAZIONE di BOLTZMANN

Distribuzioni di questo tipo si hanno solo quando le particelle sono mosse da una forza termodinamica e esternamente è presente un campo.

La relazione di Boltzmann si ottiene tutte le volte che una forza termodinamica viene bilanciata da un'altra forza di qualsiasi natura.

L'equazione di Boltzmann presenta un'unica variabile: il potenziale elettrico, è quindi un'equazione differenziale ordinaria di secondo grado con infinite soluzioni.

Inserendo quest'equazione in quella di Poisson:

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

EQUAZIONE di POISSON - BOLTZMANN

Otteniamo un'equazione differenziale di secondo ordine con una sola variabile $\psi(x)$; l'andamento del potenziale elettrico al variare di x .

La soluzione ^{analitica} di quest'equazione si può avere solo in due casi:

① APPROSSIMAZIONE di DEBYE: non è una soluzione esatta.

Supponiamo che il potenziale ψ sia così piccolo da poter linearizzare il termine esponenziale.

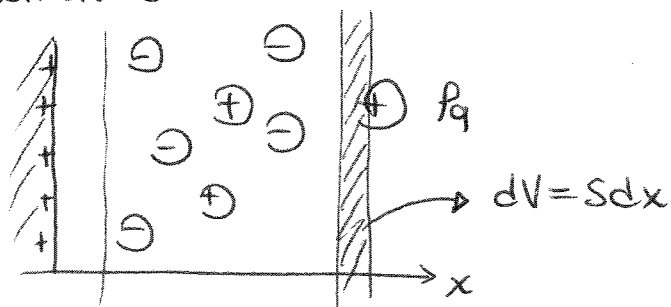
$$\exp \{-\alpha\} \approx 1 - \alpha$$

$$\exp \left\{ -\frac{z_i F}{RT} \psi \right\} = 1 - \frac{z_i F}{RT} \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i C_{b,i} \left(1 - \frac{z_i F}{RT} \psi \right)$$

$$= -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\sum_i z_i C_{b,i} F - \frac{z_i^2 F^2}{RT} C_{b,i} \psi \right]$$

La lunghezza di Debye ci indica la distanza entro cui i fenomeni elettrici si annullano (spessore dello strato interessato da fenomeni elettrici).



→ eccesso di carica negativa vicino alla parete, che poi tende ad uniformarsi.

lo spessore dello strato diffuso non è elevato: $(3-4)/\kappa$

Spesso viene data la densità ^{di carica} superficiale σ_D e non quella volumica, visto che lo strato diffuso non è molto spesso

$$Q_D = \int \rho_q(x) \cdot \underbrace{S \cdot dx}_{dV} = \sigma_D \cdot S$$

carica elettrica totale dello strato diffuso

Vogliamo quindi valutare σ_D :

$$\sigma_D = \int_{x=0}^{x \rightarrow \infty} \rho_q(x) dx$$

ci serve quindi un'equazione per ρ_q e usiamo:

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi & \text{DEBYE} \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0\epsilon_r} \end{cases}$$

$$-\kappa^2\psi = \frac{\rho_q}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

$$\rho_q = -\epsilon_0\epsilon_r \kappa^2\psi = -\epsilon_0\epsilon_r \kappa^2\psi_0 e^{-\kappa x} \quad \text{funzione della } x$$

$$\sigma_D = -\epsilon_0\epsilon_r \kappa^2\psi_0 \int_0^{\infty} e^{-\kappa x} dx$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\kappa x} dx = -\frac{1}{\kappa} e^{-\kappa x} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{\kappa}$$

$$\boxed{\sigma_D = -\epsilon_0\epsilon_r \kappa \psi_0}$$

ESERCITAZIONE 7

9) $1/\kappa = ?$

Soluzione di NaCl 10^{-3} M

25°C

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \left[\frac{\text{F}}{\text{m}} \right] = \left[\frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}} \right]$$

$$\epsilon_r \approx 80$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_{b,i} = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^2 z_{b+}^2 C_{b+} + \sum_{i=1}^2 z_{b-}^2 C_{b-} \right) = \frac{1}{2} \cdot 2 C_b = C_b = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{e}}$$

$$C_{b+} = C_{b-} = C_b$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 F^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r R T}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 96500^2 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{e}} \right] \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{e}} \right] \cdot \frac{1}{10^{-3}} \left[\frac{\text{e}}{\text{mol} \cdot \text{L}} \right]}{8,854 \cdot 10^{-12} \left[\frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}} \right] \cdot 80 \cdot 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 298 \left[\text{K} \right]}}$$

$$= 1,03 \cdot 10^8 \left[\text{m}^{-1} \right]$$

$$1/\kappa = 9,7 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 9,7 \text{ nm}$$

$$\kappa \sim \sqrt{I}$$

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

per risolvere l'equazione imponiamo alcune condizioni al contorno:

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

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

e moltiplicando a destra e sinistra per $2 \frac{d\psi}{dx}$ otteniamo:

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

Consideriamo $f(x)$ come:

$$\frac{d(f^2)}{dx} = \frac{d(f^2)}{df} \cdot \frac{df}{dx} = 2f(x) \cdot \frac{df(x)}{dx}$$

e poniamo $f(x) = \frac{d\psi}{dx}$

per cui $\frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2}$

Sostituiamo nell'eq. di P-B e integriamo in dx :

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

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

moltiplico e divido

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

Dobbiamo quindi determinare la costante di integrazione utilizzando una condizione al contorno:

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

$$\frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0$$

$$0 = \frac{4RTC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cosh(0) + \text{cost}$$

$= 1$

$$\text{cost} = - \frac{4RTC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Se nell'equazione ottenuta scegliessi \oplus :

$$\psi > 0 \Rightarrow \sinh > 0$$

$$\Rightarrow \frac{d\psi}{dx} > 0 \quad \text{non soddisfa la condizione}$$

Se nell'equazione scelgo \ominus :

$$\psi < 0 \Rightarrow \sinh < 0$$

$$\Rightarrow \frac{d\psi}{dx} > 0 \quad \text{condizione soddisfatta}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{2RTK}{2F} \sinh\left(\frac{2F}{2RT}\psi\right)$$

$$\frac{\frac{2F}{2RT} d\psi}{\sinh\left(\frac{2F}{2RT}\psi\right)} = -k dx$$

$$\int \frac{d\left(\frac{2F}{2RT}\psi\right)}{\sinh\left(\frac{2F}{2RT}\psi\right)} = -\int k dx$$

con $\int \frac{d\alpha}{\sinh(\alpha)} = \ln\left(\tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)$ ottengo:

$$\ln\left(\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi\right)\right) = -kx + \text{cost}$$

ora dobbiamo determinare la costante imponendo la condizione:

$$\begin{cases} x = 0 \\ \psi = \psi_0 \end{cases}$$

$$\ln\left[\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi_0\right)\right] = -\frac{k}{0} + \text{cost}$$

Sostituendo le valore nell'equazione precedente:

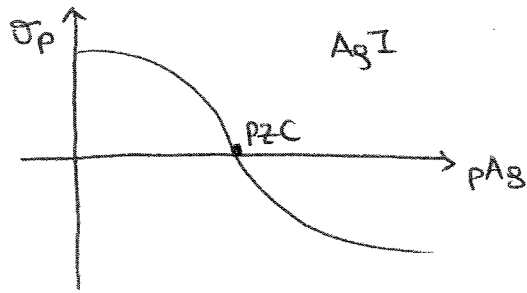
$$\ln\left[\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi\right)\right] = -kx + \ln\left[\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi_0\right)\right]$$

$$\frac{\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi\right)}{\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi_0\right)} = \exp\{-kx\}$$

$$\tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi\right) = \tanh\left(\frac{2F}{4RT}\psi_0\right) e^{-kx}$$

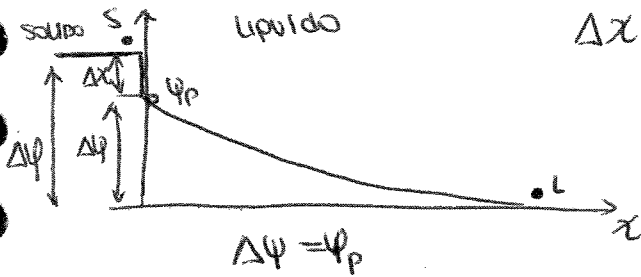
Assomiglia all'equazione di Debye: $\psi = \psi_0 e^{-kx}$

Come fare per determinare il valore ψ_p potenziale di parete nel caso di SOLIDI IONICI?



pAg : concentrazione di ioni Ag in soluzione

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



$\Delta\chi$: salto di potenziale tra esterno e interno a causa della presenza di dipoli.

$\Delta\psi$: differenza tra cuore del liquido e solido

Consideriamo una situazione di equilibrio termodinamico tra il punto S nel solido e il punto L nel liquido:

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

potenziale elettrochimico perché ho degli ioni

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^L = \underbrace{\mu_{Ag^+}^{ol} + RT \ln C_{Ag^+}^L}_{\text{correzione chimica}} + z_{Ag^+} F \psi$$

\Rightarrow correzione per fenomeni elettrici
 in L $\psi = 0$
 se il sistema è ideale

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^S = \mu_{Ag^+}^{os} + RT \ln n_{Ag^+}^S + z_{Ag^+} \cdot F (\psi_p + \Delta\chi)$$

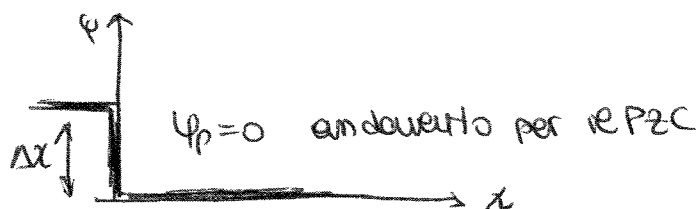
Moltiplicando le due espressioni otterremo:

$$\mu_{Ag^+}^{ol} + RT \ln C_{Ag^+}^L = \mu_{Ag^+}^{os} + RT \ln n_{Ag^+}^S + z_{Ag^+} F (\psi_p + \Delta\chi)$$

condizione che vale solo se $\psi_p \neq 0$

Consideriamo ora la superficie al punto di zero carica:

$$C_{Ag^+}^L = C_{Ag^+}^{PZC}$$



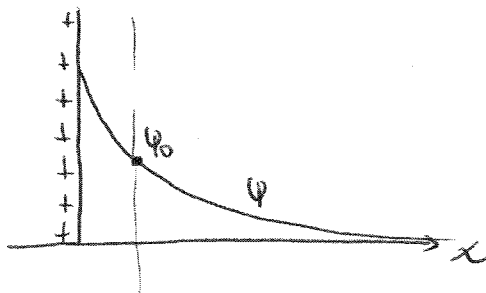
Riscriviamo l'equazione del potenziale chimico:

$$\mu_{Ag^+}^{ol} + RT \ln C_{Ag^+}^{L, PZC} = \mu_{Ag^+}^{os} + RT \ln n_{Ag^+}^{S, PZC} + z_{Ag^+} F \Delta\chi = z_{Ag^+} F \Delta\chi$$

condizione che vale solo se $\psi_p = 0$

ESERCITAZIONE 8

10



- vale Gouy-CHAPMAN
- solido di AgI
- soluzione di NaCl $10^{-3} M$
- $\psi_0 = 20 mV$
- dissoluzione selettiva, ma non c'è adsorbimento di carica
- $T = 25^\circ C$

? Concentrazione superficiale di Ag^+ sul solido in eccesso rispetto alla concentrazione di I^-

ψ_0 è molto basso quindi possiamo utilizzare l'approssimazione di Debye:

$$I = 10^{-3} M$$

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r R T}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 96500^2 [C^2 mol^{-2}] \cdot 1 [mol m^{-3}]}{8,854 \cdot 10^{-12} [C^2 V^{-1} m^{-1}] \cdot 80 \cdot 8,314 [C^2 V^{-1} mol^{-1} K^{-1}] \cdot 298 [K]}} = 1,03 \cdot 10^8 m^{-1}$$

$$\sigma_D = - \epsilon_0 \epsilon_r k \psi_0 = - 80 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} [C^2 V^{-1} m^{-1}] \cdot 1,03 \cdot 10^8 [m^{-1}] \cdot 20 \cdot 10^{-3} [V] = 1,46 \cdot 10^{-3} C/m^2$$

$$\sigma_s = - \sigma_D = 1,46 \cdot 10^{-3} C/m^2 \text{ perché non c'è carica adsorbita}$$

$$n_{Ag^+} = \frac{10n_{Ag^+}}{m^2} \quad n_{I^-} = \frac{10n_{I^-}}{m^2}$$

$$\sigma_s = 1 \cdot n_{Ag^+} \cdot e + 1 n_{I^-} \cdot (-e) = \underbrace{(n_{Ag^+} - n_{I^-})}_{\Delta n_{Ag^+}} e$$

$$\Delta n_{Ag^+} = \frac{\sigma_s}{e} = \frac{\sigma_s}{F/NAV} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} - 6,02 \cdot 10^{23}}{96500} = 9,11 \cdot 10^{15} \frac{ioni}{m^2} = 9,11 \cdot 10^{-3} \frac{ioni}{nm^2}$$

$$n_{Ag^+}^{PEC} = 2,5 \frac{ioni}{nm^2}$$

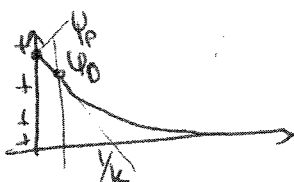
$\Delta n_{Ag^+} = 0,00911 \frac{ioni}{nm^2} \rightarrow$ la variazione è molto piccola $\sim 4\%$ quindi le proprietà superficiali non cambiano:

PROPRIETÀ DEI SOLIDI IONICI:

Si caricano con una concentrazione superficiale minima.

Nel caso di ossidi metallici no! $n_{OH} = 0,1 \frac{Siti}{nm^2}$

Con gruppi carichi nella superficie del solido e senza particelle adsorbite!



$$\delta \approx 0,2 - 0,3 nm$$

$$\delta \ll 1/k$$

$\psi_p \approx \psi_0 \rightarrow$ teorico lo strato di Stern

\Rightarrow se $1/k > 1-2 nm$

Se invece questi ovvio $\psi_p = -100 \text{ mV}$:

Faccio lo stesso calcolo senza approssimazione di Debye

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

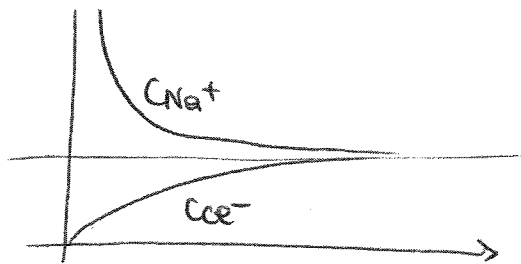
$$\frac{zF}{4RT}\psi = \frac{zF}{4RT}\psi_p \operatorname{arctanh}(e^{-kx})$$

$$\frac{\psi}{\psi_p} = \operatorname{arctanh}(e^{-kx}) = \begin{cases} = 1 & \text{per } x = 0 \\ = 0,292 & \text{per } x = \frac{1}{k} = 0,38 \end{cases}$$

Le concentrazioni si trovano sempre con la legge di Boltzmann:

$x = 0$	$x = 1/k$
$C_{\text{Na}^+} = 49,15$	$= 3,12 \cdot 10^9 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
$C_{\text{e}^-} = 0,020$	$= 0,320$ 0,222

In questa situazione ho:



la situazione è molto asimmetrica! tutta la carica è dovuta quasi solo al contributo di Na^+ .

Se la potenziale di parete è molto alto, il comportamento è governato dal controione (ione di segno opposto alla parete).

Consideriamo quindi i SOLIDI IONICI:

Vale la relazione $\psi_p = \frac{RT}{ZF} \log \frac{C_{pdi}}{C_{di}}$ → ioni che costituiscono il reticolo (concentrazione di Boltz)

relazioni semplici che valgono solo nell'intorno del pzc

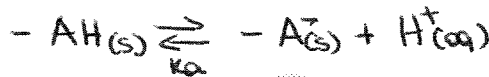
Come si ricavano però queste concentrazioni?

Il meccanismo per il quale si ha generazione di carica, per i solidi ionici, è l'inclusione o l'esclusione di uno degli ioni che costituiscono il solido cristallino.

Nel caso di polimeri, la carica superficiale è dovuta alla dissociazione di gruppi carbossilici:

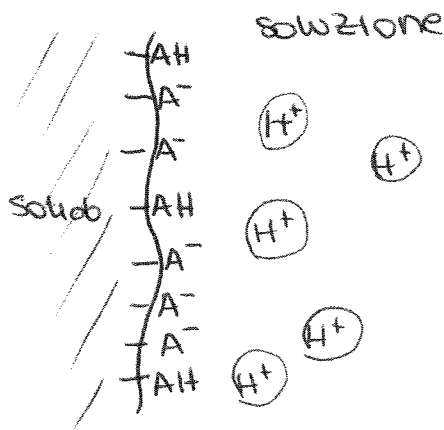


in generale quando abbiamo un gruppo acido AH:



con K_a costante di dissociazione acida che descrive la soluzione di natura acida ← molto acida → molto basica

In questo caso il nostro sistema non è un solido ionico ma ha gruppi superficiali acidi quindi dobbiamo adottare un nuovo sistema di calcolo.



$$K_a = \frac{\Gamma_{A^-} C_{H^+}}{\Gamma_{AH}} \frac{[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]}{[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}]}$$

$\Gamma_{\text{TA}} = \Gamma_{A^-} + \Gamma_{AH}$ è un valore che è costante e dipende dalla superficie che considero

Utilizziamo la relazione di Boltzmann per mettere in relazione la concentrazione di idrogeno a parete con quella del bulk miscuabile sperimentalmente:

$$C_{H^+} = C_{H^+,b} e^{-\frac{ZF}{RT} \psi_p}$$

In cui $z=1$ per lo ione idrogeno mi interessa la parete

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

Ricordiamo che alla superficie del solido la densità di carica elettrica $\bar{\sigma}$ è dovuta alla presenza di ioni A^- :

$$\bar{\sigma}_p = -\Gamma_{A^-} \cdot F = k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p$$

ne vale l'approssimazione di Debye.

Da cui ricavo:
$$\Gamma_{A^-} = -\frac{k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p}{F}$$

otteniamo quindi che:

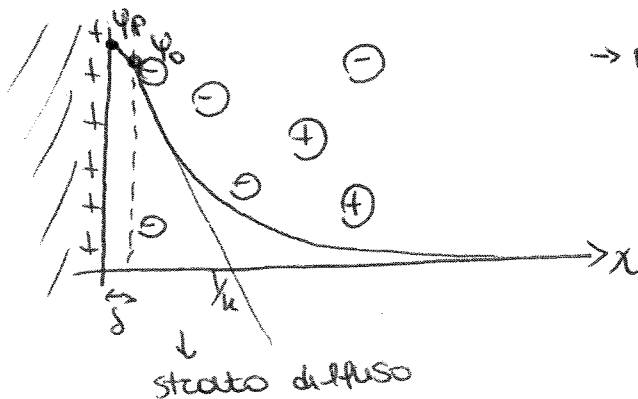
$$\frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{tot}} = \frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{tot} + \Gamma_{A^-}} = \frac{-k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F}{\Gamma_{tot} + k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F}$$

otteniamo quindi un'equazione molto complessa per ψ_p :

$$\psi_p = \frac{RT}{F} \ln \left(-\frac{C_{H^+} b}{k a} \cdot \frac{k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F}{\Gamma_{tot} + k \epsilon_0 \epsilon_r \psi_p / F} \right)$$

↓
è un'equazione da risolvere numericamente

Per caratterizzare il DOPPIO STRATO ELETTRICO con il MODELLO di GOUY-CHAPMAN:



→ No adsorbimento specifico

Bisogna caratterizzare ψ_p cioè la concentrazione degli ioni che determinano il potenziale. Nel caso di solidi ionici è facile, negli altri casi di servono relazioni con le PZC.

Se non c'è adsorbimento specifico si assume $\psi_{PZC} = 0$ e il comportamento del doppio strato elettrico è semplice!

se $\delta \ll \lambda_D$
$$\psi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{di}}{C_{di,PZC}}$$

$$\psi(x) = \psi_p e^{-x/\lambda_D}$$
 ne vale l'approssimazione di Debye

FENOMENI ELETTRODINAMICI:

sono fenomeni generati dallo scorrimento di due strati nel doppio strato elettrico.

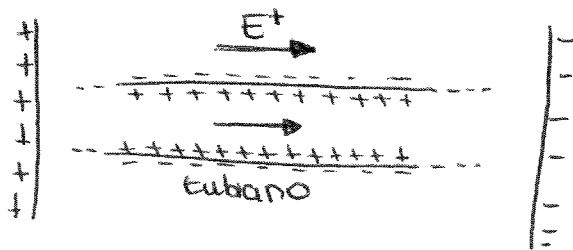
Azione Applicata

effetto Indotto

Campo Elettrico	→	motoliquido	ELETTROSMOSI
Campo Elettrico	→	moto solido	ELETTROFORESI
Moto liquido	→	campo Elettrico	POTENZIALE di SCORRIMENTO
Moto solido	→	campo Elettrico	POTENZIALE di SEDIMENTAZIONE

ELETTROSMOSI

si applica un campo elettrico mediante condensatore che indurrà un secondo potenziale elettrico.



gli ioni positivi nel fluido si muovono in direzione del campo elettrico

Il tubicino di vetro è riempito di acqua e, regolando il pH assume carica negativa. All'interno ci sarà uno strato d'acqua con carica positiva.

Il tubicino viene quindi messo tra due piastre di un condensatore piano: gli ioni presenti nel liquido si muovono trascinando il liquido per effetto osmotico.

POTENZIALE di SCORRIMENTO

è il fenomeno opposto all'elettrosmosi

Ai due estremi del tubicino si genera una differenza di potenziale elettrico perché all'interno del tubicino introduce un liquido in moto.

ELETTROFORESI

metto una soluzione colloidale in un campo elettrico, cioè tra le pareti di un condensatore: le particelle cariche vengono attratte da una delle due pareti a seconda della carica generando una separazione.

questo fenomeno ci permette di valutare il potenziale superficiale dei solidi.

Con un fluido però non ho un sistema chiuso: la quantità di moto può entrare o uscire dal sistema.

$$\frac{dQ_y}{dt} = \dot{Q}_{e,y} - \dot{Q}_{u,y} + \sum_i F_{i,y}$$

\downarrow \downarrow \swarrow
 entrante uscente generata

- o perché siamo in condizioni stazionarie

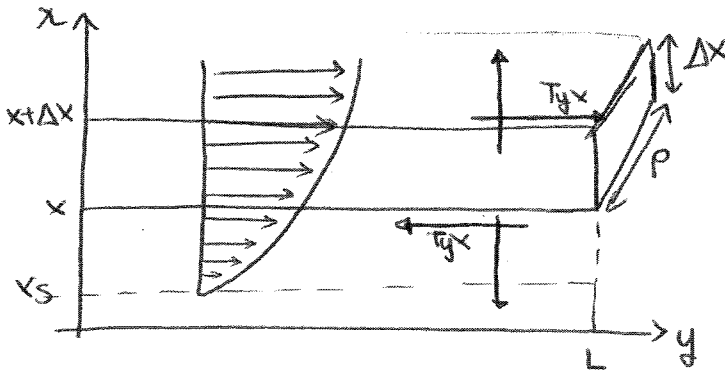
$$\dot{Q}_{e,y} = \underbrace{[\rho V_y(x)]}_{\text{quantità di moto per volume di fluido}} \underbrace{V_y(x) \cdot S_e}_{\text{volume di fluido entrante per unità di tempo}}$$

$$\dot{Q}_{e,y} = \rho V_y^2 \cdot P \cdot \Delta x \Big|_x$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{u,y} &= \rho \cdot V_y(x) \cdot V_y(x) \cdot S_u \\ &= \rho V_y^2 P \Delta x \end{aligned}$$

$\dot{Q}_{e,y} = \dot{Q}_{u,y}$ quindi i due termini si elidono solo se V_y non dipende da y , ma solo da x .

Calcoliamo ora le forze che agiscono sul parallelepipedo:



Ogni volta che agisce un profilo di velocità è presente una forza viscosa che scomponiamo in tensioni τ .

$$F_{visc,\tau} = \tau_{yx} P \cdot L \Big|_{x+\Delta x} - \tau_{yx} P L \Big|_x$$

data dalla legge di Newton della viscosità

Essendoci cariche libere ci sarà anche una forza elettrico:

$$F_{elett,y} = \rho \cdot P L \Delta x \cdot \bar{E}_y$$