



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1598A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Luke's

MATERIA: Chimica Fisica dei Sistemi Eterogenei + 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.**

ESERCIZIO SU YOUNG-LAPLACE PAG. 23, 37, 38, ⁽⁶²⁾43, 54, 58, 70, 88, 94, 97, 99, 116, 133, 144
+ ?

158, 159

La relazione precedente denota una proporzionalità inversa con il raggio R . Ciò significa che tanto è più grande il rapporto, quanto è più piccolo il raggio:

• Per $r = 1 \text{ mm}$ (gocce grosse)

$$\frac{A_0}{V_{tot}} = 30 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

• Per $r = 1 \mu\text{m}$ (1000 volte più piccolo)

$$\frac{A_0}{V_{tot}} = 30 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3 \quad \text{(1000 volte più grande)}$$

• Per $r = 1 \text{ nm}$ (...)

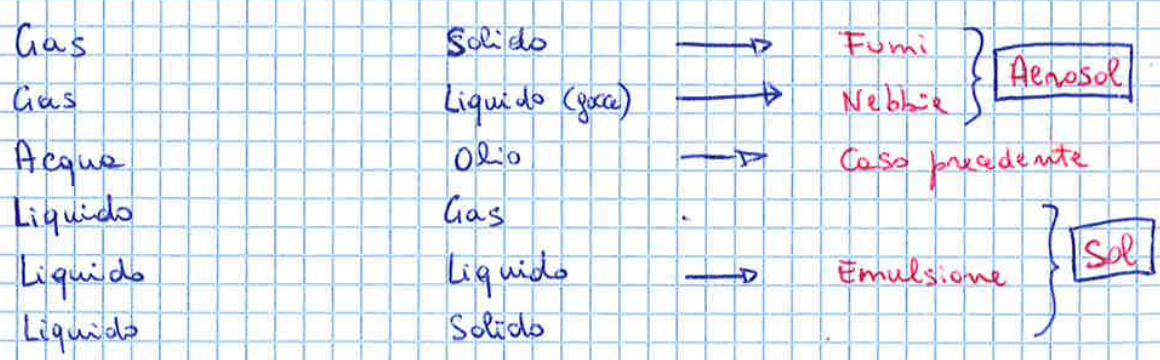
$$\frac{A_0}{V_{tot}} = 30 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3 \quad \text{(...)}$$

Considerando sempre la frazione volumica $\phi_{sol} = \text{costante} = 1\%$ in tutti e 3 i casi, variando il raggio delle gocce, e quindi le loro grandezze otteniamo diversi valori del rapporto $\frac{A_0}{V_{tot}}$. Di conseguenza cambiamo i fenomeni caratteristici all'interfaccia.

In funzione della diversa natura delle due fasi otteniamo varie miscele:

Fase continua

Fase dispersa

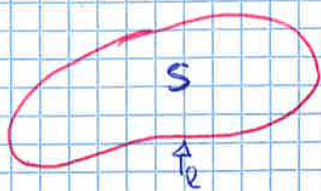


Come detto l'emulsione è la miscela tra due liquidi.

Se la fase continua è un gas, nel quale sarà disciolto un solido o un liquido, si parlerà di **aerosol**. Se la fase continua è costituita da un liquido, nel quale possiamo disciogliere un solido, un liquido o un gas, otteniamo un **sol**. In particolare:

- **Idrosol**, se il liquido è l'acqua.
- **Lattice**, se il solido disciolto è un polimero e il liquido è l'acqua.

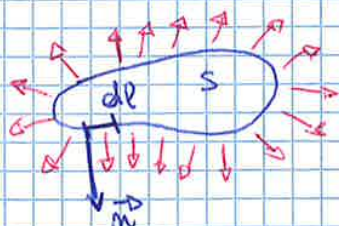
Ingrandendo l'area:



La superficie S avrà una linea di contorno, l .
Sappiamo che, questo ritaglio tende a riappiccarsi, poiché non è più presente l'area $C(S)$ che contrasta a tenerla distesa.

Per allargarla dobbiamo applicare una forza.

Quanto vale questa forza distribuita?



Considero una porzione infinitesima del contorno dl . Avremo bisogno anche di un vettore per identificare la direzione della forza.

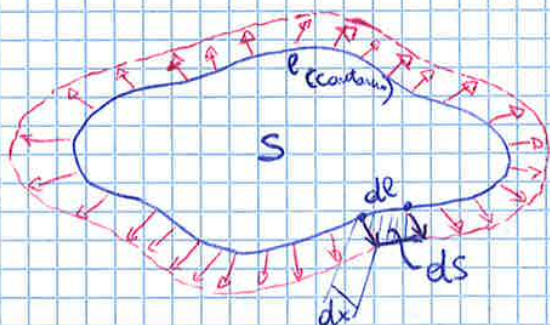
\vec{n} , il vettore, è perpendicolare a dl e tangente a S nel punto.

La forza distribuita su tutto il contorno vale:

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

dove γ è la tensione superficiale.

Riconsideriamo S :



In condizioni di equilibrio, sul contorno di S , agisce una forza distribuita $d\vec{F} = \gamma dl \vec{n}$

Vogliamo ora estendere la superficie (da contorno blu a rosso).

Dobbiamo quindi applicare una forza. In condizioni di equilibrio, vale:

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

Chiaramente, per poter allargare la superficie dobbiamo applicare una forza maggiore di quella di equilibrio:

$$d\vec{F} > d\vec{F}_{eq} = \gamma dl \vec{n}$$

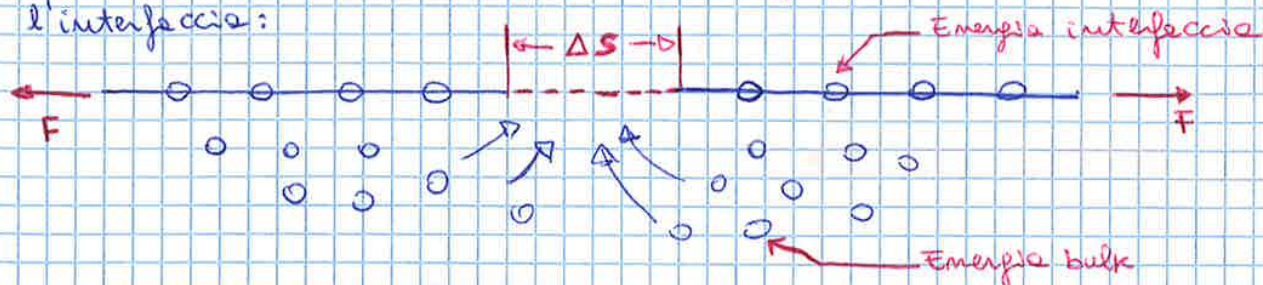
Per calcolare il lavoro da compiere per estendere la superficie, considero l'area del rettangolino di base dl e altezza dx :

$$ds = dl \cdot dx$$

Quindi:

Infatti, quelle all'interfaccia, hanno energia maggiore, perché si legano solo a quelle sottostanti della fase liquida.

Vediamo adesso cosa succede se applichiamo una forza per separare l'interfaccia:



La nuova superficie dell'interfaccia da S diventa $S + \Delta S$.

Una volta che si crea un vuoto il sistema tende a riempirlo.

Indichiamo con N il numero di molecole all'interfaccia per unità di ~~superficie~~ superficie che devono colmare il vuoto:

$$N = \frac{\text{molecole}}{\text{superficie}}$$

Quindi, il lavoro è pari a:

$$L_{\text{new}} = \Delta S \cdot N \cdot (E_{\text{interfaccia}} - E_{\text{bulk}})$$

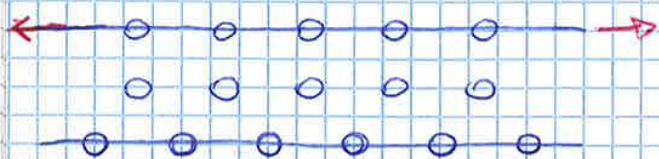
Trascurando gli attriti che le bolle incontrano per colmare il vuoto, questo lavoro rappresenta il **lavoro minimo per espandere la superficie**.

Confrontando l'equazione precedente con la 2 (pagina precedente):

$$\begin{cases} L_{\text{new}} = \Delta S \cdot N \cdot (E_{\text{interfaccia}} - E_{\text{bulk}}) \\ dL_{\text{new}} = \gamma dS \end{cases} \Rightarrow \gamma = N \cdot (E_{\text{interf.}} - E_{\text{bulk}}) \Rightarrow \text{pag. 29}$$

Ciò che succede a seguito della separazione è che si viene a creare una nuova interfaccia, il materiale si sposta dal bulk alla superficie.

Ciò non avviene in un solido. Se ad esempio consideriamo un provino metallico:



Quello che succede è che gli atomi si allontanano l'uno dall'altro. Non si presenta uno spostamento/trasferimento da una zona all'altra, come nel caso precedente.

ad una circonferenza. La curvatura è pari a:

$$K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

Se avessi preso una coppia di piani diversi, avrei ottenuto una coppia di raggi diversi (r_1 e r_2). Si dimostra che la somma degli inversi è invariante rispetto all'orientazione.

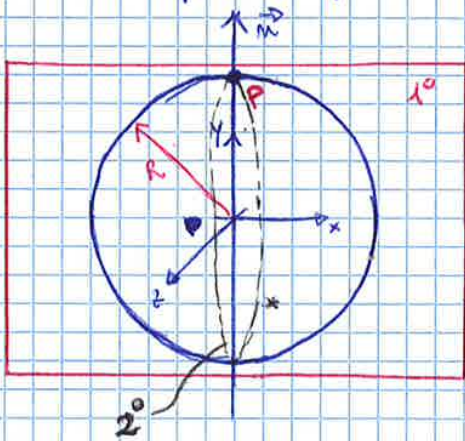
Esiste un'orientazione particolare per cui si ha simultaneamente il raggio r_1 sia il massimo possibile (tra tutti i raggi) e r_2 sia il minimo possibile.

(Esiste un angolo particolare). Ciò si chiama orientazione principale e in questo caso i raggi di curvatura vengono indicati con la lettera maiuscola.

Esempi: 1) SFERA

Il calcolo più semplice è quello della sfera: di raggio R

IN P: Per calcolare la curvatura dobbiamo prendere la normale al punto e poi da qui tracciamo due piani perpendicolari



1° Piano = piano del foglio (passante per \vec{n}) in rosso

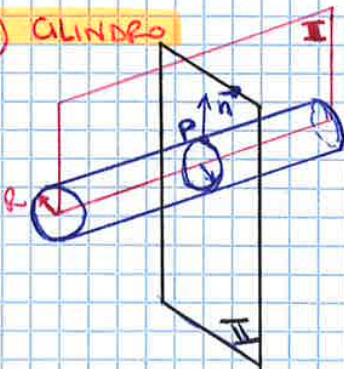
L'intersezione tra questo piano e la sfera è la circonferenza di raggio $R \Rightarrow r_1 = R$.

2° Piano = perpendicolare al primo. Intersecando ottengo di nuovo una circonferenza* (in nero) sempre di raggio $R \Rightarrow r_2 = R$.

La curvatura è quindi:

$$K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{R}$$

2) CILINDRO



Cilindro di raggio R .

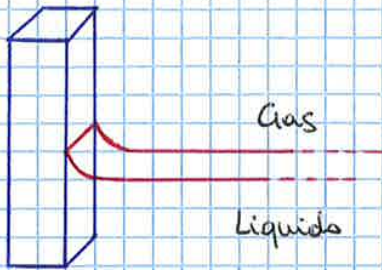
Supponiamo di volere la curvatura in P .

Il modo più semplice è prendere un piano che tagli il cilindro lungo le direttrici (ovvero un piano allineato con l'asse del cilindro, I). La linea di intersezione tra piano e cilindro è appunto la direttrice, quindi è una linea retta \Rightarrow raggio di curvatura infinito:

$$r_1 \rightarrow \infty$$

Il piano perpendicolare a questo e passante per \vec{n} è un piano parallelo al cerchio di base, II. Quindi taglia il cilindro lungo uno dei cerchi massimi, di raggio R :

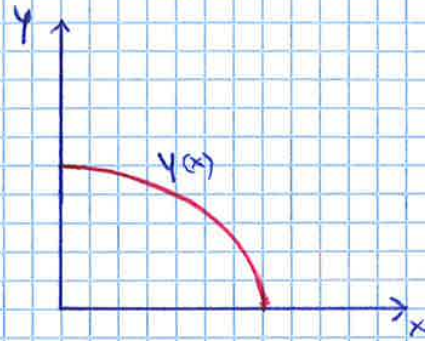
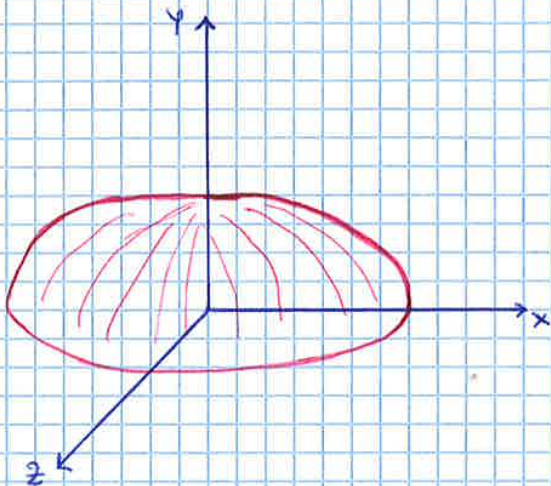
$$r_2 = R$$



Si forma un menisco sul bordo. Se la piastra è piana, la forma del menisco non dipende dalla profondità.

*** SECONDO CASO - SUPERFICIE ASSIAL SIMMETRICHE**

Esempio: una goccia



x diventa una coordinata radiale

y(x) è la curva generatrice. Infatti, dal punto di vista geometrico, si può pensare che la superficie della goccia sia generata da una rotazione di 2π della y(x) attorno all'asse di simmetria, y.

Possiamo caratterizzare quindi la superficie con la y(x), semplicemente come:

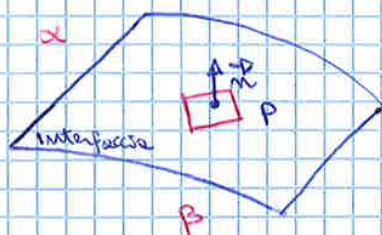
$$K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{-y''}{[1+(y')^2]^{3/2}} - \frac{y'}{x[1+(y')^2]^2}$$

x diventa una coordinata radiale

La curvatura diventa la somma di due termini. Il primo è uguale al caso precedente, il secondo è un po' più complicato.

COME RICAVERE L'EQUAZIONE DI YOUNG-LAPLACE (PAG. 7)

Un sistema, con due fasi separate da un'interfaccia, in equilibrio meccanico, un sistema statico.



L'interfaccia separa la fase α e la fase β . Vediamo cosa succede in P: tracciamo la normale \vec{n} , diretta verso la fase α . Se lo scegliessimo verso β cambierebbe il segno dell'equazione. Prendiamo due coppie di piani mutuamente ortogonali, otteniamo così un

rettangolo infinitesimo. Contrariamente a quanto fatto prima, i piani

Possiamo ripetere lo stesso ragionamento per i lati di lunghezza dl_1 , ottenendo una relazione analogo:

$$df_1 = -\gamma dl_1 d\theta_2 \quad (3)$$

Quindi:

$$\begin{cases} df_p = (p_B - p_A) ds \\ df_2 = -\gamma dl_2 d\theta_1 \\ df_1 = -\gamma dl_1 d\theta_2 \end{cases} \left. \begin{array}{l} \text{Forza dovuta alla differenza di pressione} \\ \text{Forze dovute alla tensione superficiale} \end{array} \right\}$$

Ricordando che l'angolo sotteso da un arco di circonferenza è uguale alla lunghezza dell'arco stesso diviso il raggio, ovvero:

$$\begin{cases} d\theta_1 = dl_1 / r_1 \\ d\theta_2 = dl_2 / r_2 \end{cases} \text{ sostituendo otteniamo: } \begin{cases} df_1 = -\frac{\gamma dl_1 dl_2}{r_2} = -\frac{\gamma ds}{r_2} \\ df_2 = -\frac{\gamma dl_1 dl_2}{r_1} = -\frac{\gamma ds}{r_1} \end{cases}$$

Poiché siamo in condizioni di equilibrio meccanico, la somma delle tre forze (+) dev'essere zero:

$$\begin{aligned} df_p + df_1 + df_2 &= 0 \\ (p_B - p_A) ds + \frac{\gamma ds}{r_1} - \frac{\gamma ds}{r_2} &= 0 \\ p_B - p_A &= \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \end{aligned}$$

Abbiamo ricavato l'equazione di Young-Laplace.

(Vedi pagina 9): Da questa equazione notiamo che la pressione non può dipendere dall'orientazione, per cui (essendo γ costante l'unico valore che dà "problemi" è la curvatura) scelti r_1 e r_2 , la somma delle curvature è indipendente dall'orientazione.

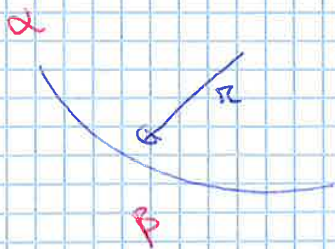
Se avessimo fatto la dimostrazione con un'altra curvatura (magari con diverse concavità) avremmo ottenuto la stessa equazione, ma con il segno negativo.

La regola generale è attribuire un segno ai raggi di curvatura:

- Segno positivo se il raggio di curvatura giace in fase β ($r_i > 0$);
- Segno negativo se il raggio giace nella fase α ($r_i < 0$).

Usiamo questa convenzione per i segni.

Il raggio giace nella fase $\alpha \Rightarrow$ segno negativo



Di quanto è più alta?

Acqua = $\gamma = 7000 \text{ N/m}^3$

$R = 1 \text{ mm} \Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2 \cdot 0,070 \text{ N/m}}{0,001 \text{ m}} = 140 \text{ Pa}$

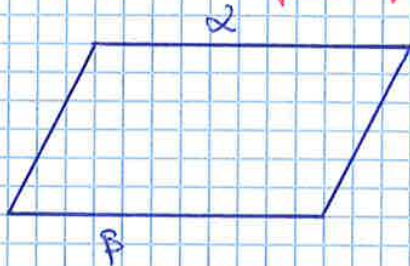
$R = 1 \mu\text{m} \Rightarrow \Delta P = 140000 \text{ Pa} = 1,4 \text{ Bar}$

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

$R = 10 \text{ mm} \Rightarrow \Delta P = 140 \text{ bar}$ (Pressione che c'è a 1400 m di profondità del mare)

Quindi, più diminuisce il raggio delle gocce, più aumenta il ΔP . I processi chimici (ad esempio le reazioni tra gas) che sono presenti all'interno di una bolla di $R = 10 \text{ mm}$ ($\Delta P = 140 \text{ bar}$), sono diversi da quelli che avvengono ad 1 bar

+ Secondo caso - Interfaccia piana



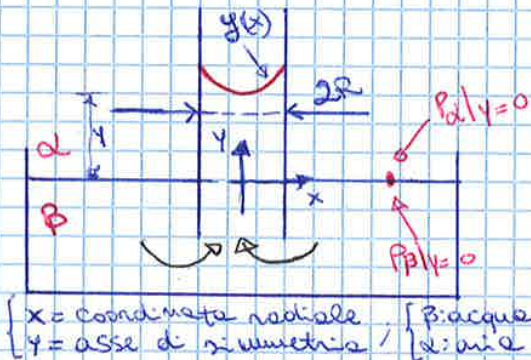
I due raggi di curvatura sono infiniti:

$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{\infty} + \frac{1}{\infty} = 0, K = 0$

$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = 0$

Non c'è differenza di pressione

*** Terzo caso $\rightarrow \Delta P \Rightarrow$ Formula**



Tubicino cilindrico (assiale-simmetrico)

Il liquido risale per capillarità e forma un menisco. Obiettivo: calcolare la forma dell'interfaccia.

Calcoliamo quindi la $y(x)$: il sistema è in equilibrio meccanico (per la pressione usiamo la legge di Stevino):

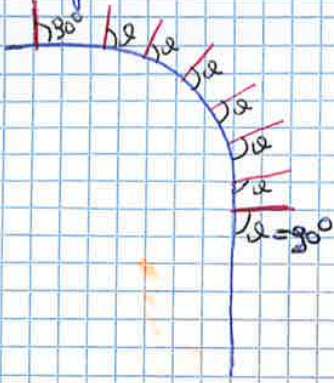
$P_l = P_g|_{y=0} - \rho_l g y$ — risalita del fluido
 (ho scelto y ascendente)
 (ho scelto y ascendente)

$P_g = P_g|_{y=0} - \rho_l g y$

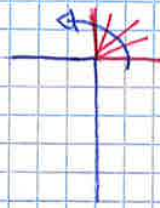
I termini $P_l|_{y=0} = P_g|_{y=0} = P_0$ sono uguali alle pressioni atmosferiche, non c'è differenza di pressione (interfaccia piana).

Applichiamo Young-Laplace:

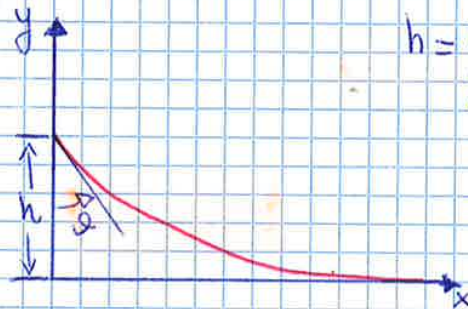
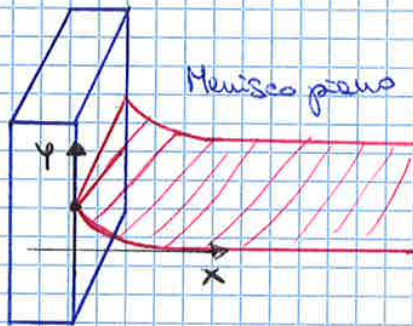
Non possiamo utilizzare il perché:



A livello microscopico ha una certa curvatura, quindi non possiamo sapere con certezza l'angolo con precisione e la forma reale della superficie solida. Non vedremo questo:



C'è una sola soluzione analitica per l'equazione di Young-Laplace, e riguarda la superficie che si crea quando immergiamo una piastina in un liquido:



h = livello raggiunto dal liquido che risale sulla superficie

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

$$a = \text{lunghezza capillare} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta \rho g}} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Per molti solidi} \\ \alpha \approx 0 \end{array} \right)$$

dove $\Delta \rho$ = differenza di densità tra i fluidi

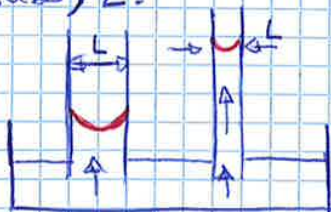
Per l'acqua $a = 3 \div 8 \text{ mm}$

Un altro parametro che caratterizza i fenomeni capillari è il numero di Bond:

$$Bo = \frac{\text{Forza di gravità}}{\text{Forza capillare}} = \frac{L \frac{m}{L^2} g}{\gamma} = \frac{\Delta \rho g L^3}{\gamma}$$

← del liquido se liquido-gas

Il numero di Bond caratterizza i fenomeni capillari e mette in relazione la tensione superficiale γ , la differenza di densità $\Delta \rho$, la forza di gravità g e una dimensione caratteristica del sistema (ad esempio il diametro del tubo, L):

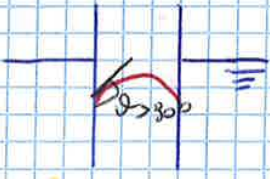


Ricordando il parametro $a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta \rho g}}$, la lunghezza capillare:

$$Bo = \frac{\Delta \rho g L^3}{\gamma} = \frac{2(L/a)^2}{1}$$

- Per $Bo \ll 1$: Il termine cui compare la l'ordine di grandezza della forza di gravità è trascurabile rispetto alla forza capillare.

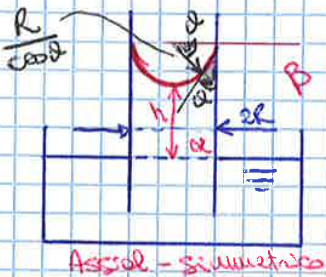
Se il angolo maggiore di 90° (menisco all'opposto) avremo abbassamento capillare, perché la tensione superficiale tira verso il basso:



L'abbassamento o l'innalzamento capillare è funzione dell'angolo di contatto. Un esempio di $\theta > 90^\circ$ è il mercurio. Ma ciò dipende anche dal materiale del tubicino (se è in teflon anche l'alcol si comporta così).

Un altro modo per ricavare l'innalzamento capillare h si ha assumendo che il diametro del capillare sia molto piccolo ($Bo \ll 1$).

• $Bo = \frac{\Delta \rho g l^2}{\gamma} \ll 1 \Rightarrow$ le superfici assumono forme sferiche



Il profilo è una porzione di sfera. Quanto vale il raggio di questa sfera? $R/\cos \alpha$

Applichiamo Young-Laplace (fase esterna P_1 , fase interna P_2) convenzioni positive

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \gamma \left(\frac{1}{R/\cos \alpha} + \frac{1}{R/\cos \alpha} \right) = \gamma \frac{2 \cos \alpha}{R}$$

per la sfera $r_1 = r_2$

$$\frac{P_{atm} - P_{liq}}{P_1} = \frac{\gamma \cdot 2 \cos \alpha}{R} \Rightarrow P_{atm} - P_{atm} + P_{liq} g h = P_{liq} g h = \frac{\gamma \cdot 2 \cos \alpha}{R}$$

Immediatamente sotto l'interfaccia P_2

La pressione in un liquido ad un'altezza h :

$$P_{liq}(h) = P_{liq}|_0 - P_{liq} g h = P_{atm} - P_{liq} g h$$

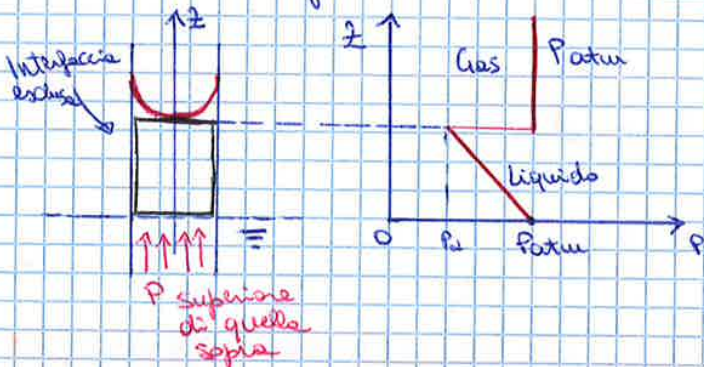
Quindi:

$$P_{liq} g h = \frac{\gamma \cdot 2 \cos \alpha}{R} \Rightarrow h = \frac{\gamma \cdot 2 \cos \alpha}{R \rho_{liq} g}$$

P_{gas} a livello zero per la legge di Stevino. P_{atm} diminuisce salendo, quindi metto il meno

Per aver ricavato la relazione in questo modo cosa ci dice?

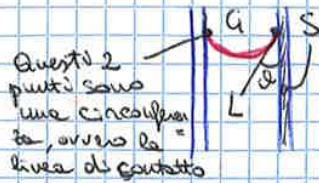
Andiamo a disegnare l'aumento della pressione lungo la coordinata z :



Nel liquido la pressione aumenta man mano che z diminuisce fino ad arrivare a zero. Nel gas la pressione è sempre P_{atm} . All'interfaccia abbiamo il salto di pressione dovuto all'equazione di Young-Laplace. Il fatto che al di sotto dell'interfaccia il liquido sia in

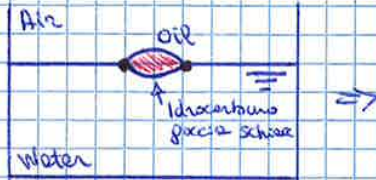
depressione, rispetto a $z=0$, dà l'effetto di risucchio, che è quello che tirerà il liquido allevato.

l'angolo che si forma quando abbiamo tre interfacce e contatto (sulle linee di contatto):

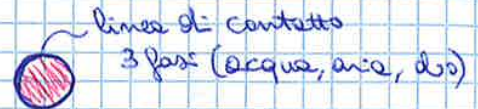


Audiamo a vedere qualcosa in più su quest'angolo θ . ~~Non~~ Non consideriamo su di subito un sistema S-L-G, perché complicato, ma vediamo prima cosa succede considerando

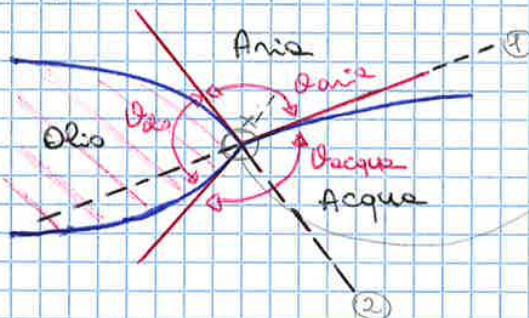
da tre sole fasi fluide:



Dall'alto:



Metto un idrocarburo insolubile in acqua, un olio (potrebbe essere ~~solubile~~ ^{idruene}). Questa goccia forma una lente, una goccia schiacciata. C'è una zona nella quale abbiamo tre fasi fluide (aria-acqua-olio), ovvero la linea di contatto (una circonferenza). Ingrandendo la sezione:



Volume di controllo



La direzione è questa perché l'interfaccia si comporta come una membrana e può formare tangenti definite. La forza, quindi, si deforma, ma non è in grado di negare altre formazioni di angolo.

La zona di contatto è caratterizzata da tre angoli (che si formano tra le rette tangenti alle tre interfacce), l'angolo che caratterizza la fase aeriforme, quello dell'acqua e quello dell'aria. In realtà ne noti due, gli altri sono noti perché la somma è 360° . Questi tre angoli, in condizioni statiche di equilibrio meccanico, dipendono dall'equilibrio delle forze. Facciamo il bilancio delle forze agenti sulla linea di contatto. Come volume di controllo scelgo un volume estremamente piccolo, che racchiude la linea di contatto (una porzione delle tre interfacce).

Toglio una porzione (x). Qui agiscono:

- Sull'interfaccia acqua-aria agisce la tensione superficiale dell'acqua, F_w ;
- Sull'interfaccia olio-aria agisce la tensione superficiale dell'olio, F_0 ;
- Sull'interfaccia acqua-olio agisce la tensione superficiale olio-acqua, F_{ow} .

La massa della linea di contatto è trascurabile, il volume di controllo fine, quindi queste sono le uniche tre forze.

Queste forze hanno direzioni diverse, conviene quindi enunciare ad prima di questa

20 direzioni un verso:

In acqua, inizialmente si espande occupando tutto il volume disponibile. Dopo un po' di tempo il fenomeno retrocede e il benzene tende a formare delle gocce. Perché?

- Valore delle tensioni superficiali Benzene-acqua a 20°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_w = 72,8 \text{ mN/m} \\ \gamma_{\text{benzene}} = 28,9 \text{ mN/m} \\ \gamma_{\text{benzene-w}} = 35,0 \text{ mN/m} \end{array} \right. ; \quad S = \gamma_w - \gamma_{\text{benzene}} - \gamma_{\text{benzene-w}} = +8,9 \text{ mN/m} > 0$$

All'inizio della trasformazione

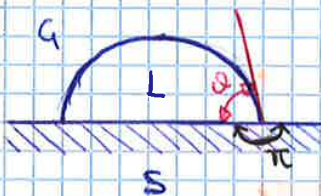
Anche se poco, benzene e acqua hanno un po' di solubilità mutua (qualche ppm). È un processo lento, richiede un po' di ore. Però lo spandimento è veloce. Dopo un po' di ore si sono mutualmente saturati. I valori di γ cambiano, anche se di poco:

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_w = 62,2 \text{ mN/m} \\ \gamma_{\text{benzene}} = 28,8 \text{ mN/m} \\ \gamma_{\text{ow}} = 35,0 \text{ mN/m} \end{array} \right. ; \quad S = \gamma_w - \gamma_{\text{benzene}} - \gamma_{\text{benzene-w}} = -16 \text{ mN/m} < 0$$

Alla fine, una volta raggiunta la mutua saturazione

Il coefficiente di spandimento è cambiato ed è diventato negativo.

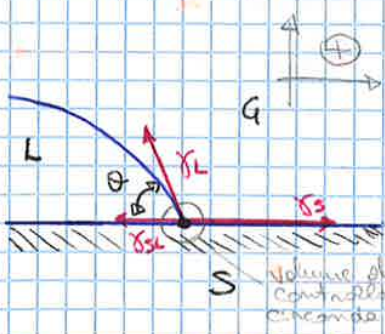
- Linee di contatto tre tre fasi di cui una è solida (G-L-S)



In questo caso rientrano una fase depositata su una superf. cie (acqua-aria-solido) oppure, ad esempio, un piatto con acqua e olio (L₁-L₂-S).

↳ In questo caso, l'angolo dal lato solido non ha nessun interesse (è indeformabile, angolo di 180°)

La linea di contatto viene caratterizzata da un sub angolo, l'angolo di contatto. Se il sistema è S-L-G, l'angolo di contatto è sempre l'angolo del liquido.



Regola: Legge di Young



Facciamo un bilancio di forze sulle linea di contatto:

(Facciamo il solito taglio circolare)

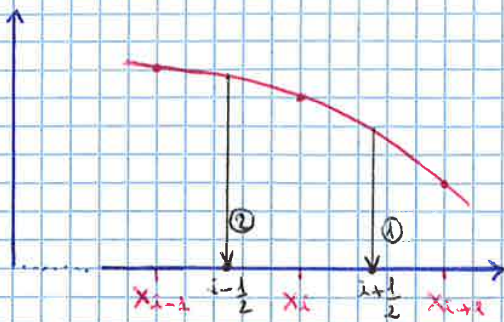
- Su solido-gas agisce γ_S , Solido-Liquido γ_{SL} , su liquido-gas γ_L , l'angolo è θ .
- In direzione verticale non ha senso, perché la componente verticale di γ_L è bilanciata dalla reazione del solido.
- In orizzontale:
(proietto lungo x)

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

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

Vale anche qui lo spandimento

Le derivate le scrivo come rapporto incrementale:



$$\frac{dy}{dx} \Big|_{x_i} \approx \frac{\overbrace{y_{i+1/2} - y_i}^{(i+1/2)}}{\overbrace{x_{i+1} - x_i}^{(i+1/2)}} = \frac{y_{i+1} - y_i}{h} \approx \frac{\underbrace{y_i - y_{i-1}}_{(i-1/2)}}{h}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} \Big|_{x_i} = \frac{y'_{i+1/2} - y'_{i-1/2}}{x_{i+1/2} - x_{i-1/2}} = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2}$$

Rapporto incrementale delle derivate prime

Scriviamo l'equazione di Young-Laplace ad un generico nodo i :

* Impongo prima $y|_{x=R} = 0$ ovvero si traduce in $y_{N+1} = 0$ ← Prima condizione

* $\frac{dy}{dx} \Big|_{x=R} = -\tan \theta \Rightarrow \frac{dy}{dx} \Big|_{x=R} = \frac{y_{N+1} - y_N}{h} = -\tan \theta$

Quindi

$y_N = \frac{y_{N+1}}{0} + h \tan \theta$; $y_N = h \tan \theta$ ← Seconda condizione

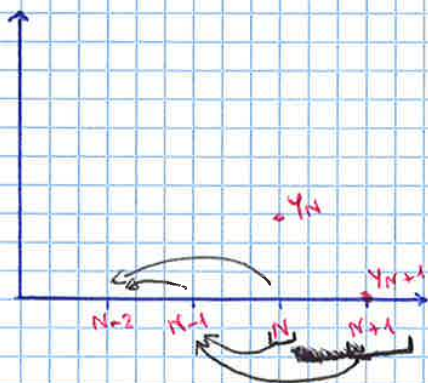
* Terza condizione - procediamo verso l'interno

Nel generico nodo $i = N, N-1, N-2, \dots, 3, 2, 1$. Sostituisco le y' con $\frac{dy}{dx} \Big|_{x_i}$ e y'' con $\frac{d^2y}{dx^2} \Big|_{x_i}$

Isolo la y'' dall'equazione differenziale di Young-Laplace:

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

$$\frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} = -\frac{y_{i+1} - y_i}{ih} \left[1 + \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{h} \right)^2 \right] + \left[\frac{-\Delta p_0 + \rho g y_i}{\gamma} \right] \left[1 + \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{h} \right)^2 \right]^{3/2}$$



Supponiamo di conoscere Δp_0

Abbiamo trovato i valori della funzione per

$\frac{y_{N+1}}{=0}$ e y_N . Per $i=N$:

A $i-1$ corrisponde $N-1$

A i corrisponde N

A $i+1$ corrisponde $N+1$

Note y_{N+1} e y_N , l'unica incognita è y_{N-1} .

Ci calcoliamo y_{N-1} . Come? Per via analitica e reiterativa. Per trovare $N-2$

ci servono $N-1$ e N , e così via. Possiamo costruire l'andamento della funzione per punti. Il problema è l'aver ipotizzato il valore di Δp_0 e il profilo della funzione non è compatta come dovrebbe. Magari non è ha tangente orizzontale:

Ricordiamo che la tensione superficiale di un liquido, γ_L , è il valore che si misura in un esperimento nel quale un liquido è in equilibrio col suo vapore alla tensione di vapore.



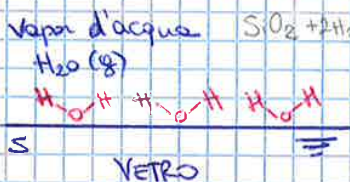
Se al posto del vapore del liquido mettiamo un gas qualunque, il risultato non cambia. γ_L dipende solo dal liquido e non da quello che è presente in fase.

Per un solido non è così.



La tensione superficiale di un solido è la tensione che abbiamo quando il solido è in equilibrio col suo vapore, o, visto che la tensione di vapore di un solido è estremamente piccola, quando un solido è immerso nel vuoto, γ_{s0} (gamma esse zero).

Se al posto di $V(S)$ mettiamo altro, cosa capita? Supponiamo di avere del vetro silice, a contatto con del vapore d'acqua:



Delle molecole di vapore d'acqua tendono a legarsi alla superficie e ne cambiano le proprietà (se eventi della benzina non ci sarebbe un cambiamento di proprietà).

I solidi hanno un'energia superficiale molto più alta dei liquidi (quindi sono più reattivi). Alla superficie, i gruppi silice hanno dei legami che sono rotti e devono essere riformati. L'energia di questi legami è molto alta ed è facile che molecole della fase aeriforme vengano legate alla superficie e vengano adsorbite. In presenza di questi fenomeni la tensione superficiale varia, in genere diminuisce:

$$\gamma_s = \gamma_{s0} - \pi_e$$

Tensione nel vuoto o in equilibrio con vapore di silice

pressione di equilibrio (dimensionalmente non è una pressione, ma N/m)

Molti solidi hanno un'energia superficiale molto elevata, che riflette il fatto che ci sono energie di legame molto elevate. Distinguiamo i solidi in base all'energia superficiale:

- $\gamma_{s0} > 100 \text{ mN/m}$ - Solidi duri (hard solids) $\gamma_s = \gamma_{s0} + \pi_e$

Per questi solidi non possiamo trascurare l'adsorbimento di $\pi_s (= \gamma_{s0} - \pi_e)$, e quindi l'adsorbimento. Esempi sono materiali ad energia superficiale elevata: ossidi, metalli, solfuri, solidi ionici, solidi covalenti. Hanno elevata energia di legame.

- $\gamma_{s0} < 100 \text{ mN/m}$ - Solidi teneri (soft solids) $\gamma_s = \gamma_{s0}$

Hanno un valore di energia superficiale più basso. I fenomeni di adsorbimento e il loro effetto è in misura minore, infatti il fenomeno $\gamma_s = \gamma_{s0} - \pi_e$ viene trascurato. Esempi sono: polimeri e sostanze organiche.

$$\frac{dG}{da} (\gamma_{SL}, \gamma_{SA}, \gamma_{LA}) = \gamma_{SL} \cdot 2\pi a - \gamma_{SA} 2\pi a + \gamma_{LA} \left[2\pi \left(a + h \frac{dh}{da} \right) \right] \quad (*)$$

Confrontiamo poche con lo stesso volume, Vorremmo sapere qual'è la condizione di minima energia.

$$V = \frac{\pi}{6} h (3a^2 + h^2) \Rightarrow \text{Il volume deve rimanere costante} \Rightarrow \text{Condizione termodinamica}$$

ci interessano queste configurazioni

$$\frac{dV}{da} = \frac{\partial V}{\partial a} \frac{da}{da} + \frac{\partial V}{\partial h} \frac{dh}{da} = 0$$

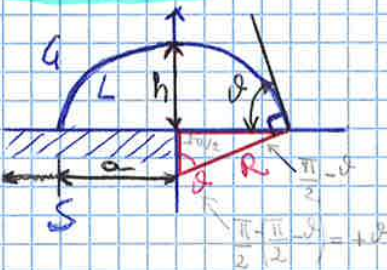
$$\frac{\partial V}{\partial a} = \frac{\pi}{6} h \cdot 6a = \pi a h$$

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

$$\frac{dV}{da} = \pi a h + \left(\frac{\pi a^2}{2} + \frac{\pi h^2}{2} \right) \frac{dh}{da} = 0$$

$$\frac{dh}{da} = - \frac{2ah}{a^2 + h^2} \quad (+)$$

Osservazione:



Applichiamo il teorema di Pitagora:

$$R^2 = a^2 + (R-h)^2$$

L > raggio della sfera

$$R^2 = a^2 + R^2 - 2Rh + h^2$$

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

Riprendendo la (+):

$$\frac{dh}{da} = - \frac{2ah}{a^2 + h^2} = - \frac{a}{R}$$

Quindi, da considerazioni geometriche sappiamo che:

$$\frac{a}{R} = \sin \theta \Rightarrow \frac{dh}{da} = - \sin \theta$$

$$\frac{R-h}{R} = \cos \theta$$

$$\Rightarrow \frac{dG}{da} = 2\pi a \left(\gamma_{SL} + h \frac{dh}{da} \right) = 2\pi \left[a \gamma_{SL} + h \left(- \frac{a}{R} \right) \right] = 2\pi a \left(\gamma_{SL} - \frac{ah}{R} \right) = 2\pi a \cos \theta$$

In definitiva: (*)

$$\frac{dG}{da} = \gamma_{SL} \cdot 2\pi a - \gamma_{SA} 2\pi a + \gamma_{LA} \cdot 2\pi a \cos \theta = 2\pi a (\gamma_{SL} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta)$$

$$\frac{dG}{da} = 0 \Rightarrow 2\pi a (\gamma_{SL} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta) = 0 \Rightarrow \gamma_{SL} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta = 0$$

L > condizione iniziale

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$$

Abbiamo ottenuto l'equazione di Young in maniera rigorosa. La formulazione precedente era corretta ma è stata ottenuta in modo impreciso, ovvero solo quello meccanico.

Da questa derivazione è chiara l'imposizione di equilibrio termodinamico, e che

28 Confrontiamo sistemi in cui la densità di molecole o di gruppi atomici all'

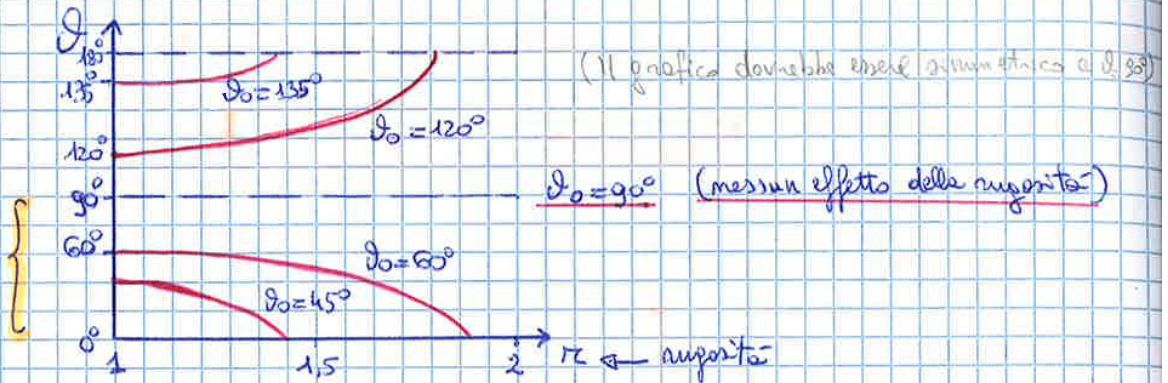


Se il liquido non bagna la superficie liscia, su una superficie micro rugosa la bagna ancora meno. Per cui, se il liquido è ad esempio acqua:

- * Se la superficie è idrofila \Rightarrow su superficie rugosa sarà ancora più idrofila.
 - * Se la superficie è idrofoba \Rightarrow su superficie rugosa sarà ancora più idrofoba.
- Entrambi, idrofila e idrofoba, vengono esaltati. Questo è una conseguenza di Wenzel.

sempre meno bagnabile

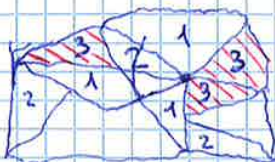
sempre più bagnabile



Bisogna che la linea di contatto possa scegliere liberamente dove factorsi e possa imporre l'angolo di contatto che la termodinamica vede. Quindi è necessario che l'agitazione termica presente nel liquido, consenta all'interfaccia di superare le asperità. Se queste ultime sono troppo grandi, la linea di contatto non è in grado di superare solo tramite agitazione termica delle molecole e non si può giungere a condizioni di equilibrio in parte della termodinamica. Si non raggiunge l'angolo ottenuto tramite Wenzel (che abbiamo ottenuto imponendo che la variazione di energia libera sia nulla). In definitiva, r può anche essere molto grande, ma non le distanze tra le asperità.

2) SCALA MICROSCOPICA - ETEROGENEITÀ SUPERFICIALE

Poniamo vedere la superficie di un solido come collage fatti di elementi di composizione diversa:



Elementi con una composizione di tipo 1, a contatto con elementi con una composizione di tipo 2, a contatto con elementi con una composizione di tipo 3.

Se abbiamo una superficie con alcune composizioni diverse in numero limitato (ad esempio in alcune leghe) si può dimostrare, con un'estensione del trattamento termodinamico, che l'angolo di contatto effettivo è:

$$\cos \theta = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2 + \phi_3 \cos \theta_3 + \dots \text{ tutte le costanti presenti.}$$

Consideriamo tutte le superfici di tipo 3, le quali hanno tutte la stessa composizione.

32 Queste superfici saranno caratterizzate da un θ_3 (eq. Young). ϕ_3 è la frazione di

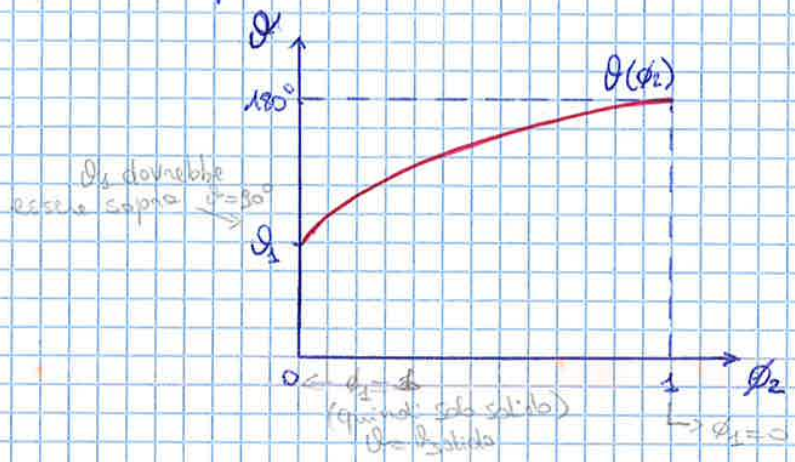
Le bolle di gas si comportano come un solido con $\theta = 180^\circ$. Qual è le conseguenza? L'interfaccia si comporta come se fosse composta da due solidi: il solido originale e un secondo solido con un angolo di contatto di 180° (la bolla di gas), ovvero un solido con le stesse proprietà del gas, $S(g)$:

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

Questo $\cos \theta$ è una media pesata fra l'angolo di contatto del solido originale, θ_1 e $\theta_2 = 180^\circ$. ϕ_1 e ϕ_2 sono legate dalla relazione:

$$\phi_2 = 1 - \phi_1$$

La frazione di superficie totale deve essere unitaria $\phi_1 + \phi_2 = 1$. Si plottiamo $\theta(\phi_1)$

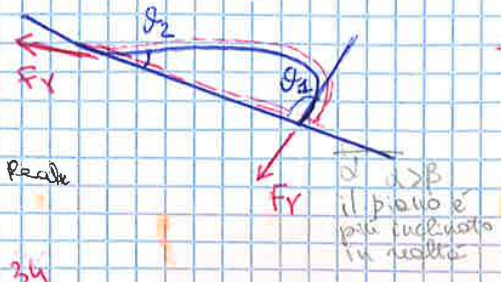
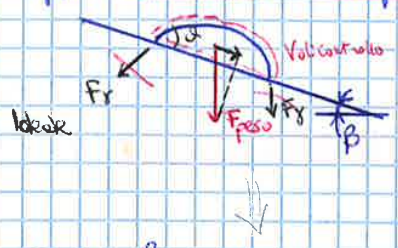


Viene risaltata l'importanza, e il meccanismo delle superfici

I fenomeni visti, se sono su scale molto piccole, portano a una determinazione univoca dell'angolo di contatto, sia con Wenzel che con Cassie-Baxter. Nella maggior parte dei casi, però, l'angolo di contatto può raggiungere solo determinati ~~range~~ range di valori, quindi non è ben definito, ma appartiene ad un certo intervallo di valori.



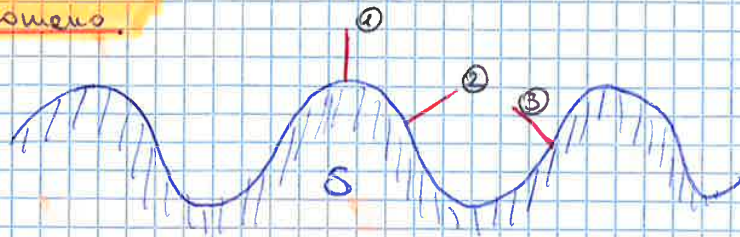
Supponiamo di depositare una striscia d'acqua su una superficie. Se l'angolo di contatto fosse perfettamente univoco, fissato dalle termodinamica e inalterabile, non appena incliniamo la superficie, anche di un infinitesimo, la goccia scenderebbe via:



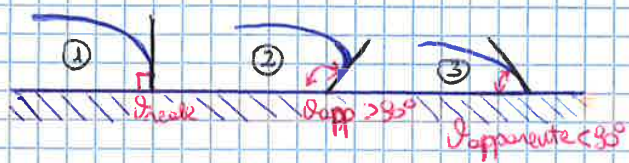
Sulle gocce agiscono (trascurando l'effetto della pressione) la forza di gravità (F_{ges}) che dona una componente, la F_r dovuta alla tensione superficiale $F_r = \gamma L$ (agiscono secondo l'angolo di contatto). Le componenti di queste ultime è la stessa, quindi non danno nessun effetto, e la goccia scende. Quello che vediamo è diverso, perché la goccia non scivola via, neanche se incliniamo tanto il piano (si pensi alle forze su un vetro verticale). Il problema è

3) SCALA MACROSCOPICA - RUGOSITÀ (sopra il micron)

Il ve ad assumere, tra tutti i valori possibili, quello che meglio permette di contrastare il fenomeno.



Supponiamo di avere un'interfaccia che forma con la goccia un angolo di contatto reale $\theta_{reale} = 90^\circ$ (e l'angolo determinato dalle termodinamiche). Quando ho un sistema solido-gas-Liquido, quello che capita dipende da dove va a piovare la linea di contatto:



Quello che vedo è una superficie più o meno liscia (ad occhio nudo). In relazione vedo a dove si deposita la goccia vedo uno dei tre casi, il liquido ha la possibilità

di scegliere in quale punto della rugosità mettersi, e quindi scegliere il rapporto in modo da contrastare meglio il fenomeno. Questo è una delle spiegazioni dell'isteresi dell'angolo di contatto. La seconda spiegazione è legata al fatto che le superfici in realtà sono eterogenee.

4) SCALA MACROSCOPICA - ETEROGENEITÀ SUPERFICIALE



Se una superficie è fatta da elementi il cui angolo di contatto è θ_2 , a contatto con altri elementi il cui angolo di contatto è θ_1 , a contatto con ...

Se la goccia si piazza qui avrà un certo angolo di contatto, θ_1 , diverso da θ_2 , diverso da θ_3 . Spostandosi anche di poco il vanto in modo che sia più comodo contrastare il fenomeno.

Quindi: Quando siamo in presenza di rugosità ed eterogeneità su scale molto piccole vale la termodinamica e l'angolo di contatto è ben definito. Al contrario, in presenza di fenomeni che avvengono su scale molto grandi capiamo i casi di quinta pagina. Su scale intermedie, tutti e due i fenomeni danno fenomeno di isteresi (sia l'effetto di Wenzel, di esaltazione, di idrofobia, di idrofobia o Cassie-Baxter sia questi effetti macroscopici).

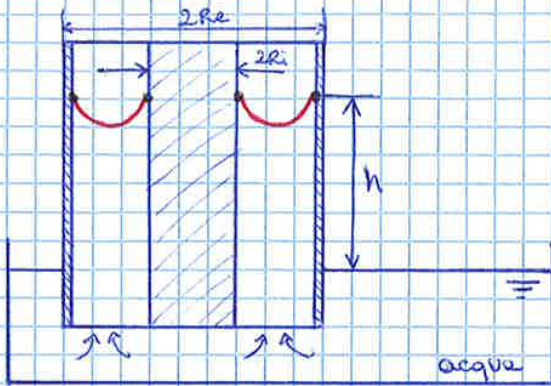
IMPORTANTE



$$-\frac{\Delta P d}{4} + \gamma = 0 \Rightarrow \Delta P = \frac{4\gamma}{d} = \frac{4 \cdot 2,129 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}}{0,20 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 437,8 \text{ Pa}$$

Queste formule vengono usate per calcolare γ . Di solito si calcola il ΔP che serve per tenere il fluido a livello 0.

ESERCIZIO 3

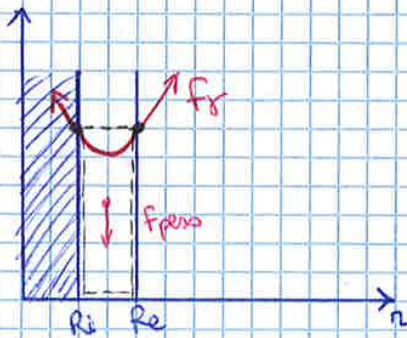


Abbiamo immerso in una bacinella un tubicino di vetro di raggio $R_e = 1 \text{ cm}$, all'interno del quale è posta una sbarra piega, di vetro con raggio R_i , coassiale, pari a $0,98 \text{ cm}$. Quanto vale l'innalzamento capillare in questo sistema?

DATI

- $\gamma = 0,070 \text{ N/m}$
- $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$
- $\theta = 0^\circ$
- $R_e = 1 \text{ cm}$
- $R_i = 0,98 \text{ cm}$
- $h = ?$

Bilancio delle forze - Per semplificare ~~spedire~~ consideriamo solo una parte:



$$F_{\text{peso}} = -\pi (R_e^2 - R_i^2) h \rho_{\text{acqua}} \cdot g$$

$$F_{\gamma} = 2\pi R_e \cdot \gamma \cos \theta + 2\pi R_i \gamma \cos \theta$$

$$F_{\text{peso}} + F_{\gamma} = 0$$

$$\cancel{\pi (R_e^2 - R_i^2)} \rho_{\text{acqua}} \cdot g \cdot h = 2\pi (R_e + R_i) \gamma \cos \theta$$

$$(R_e - R_i) \rho_{\text{acqua}} \cdot g \cdot h = 2\gamma$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho_{\text{acqua}} \cdot g (R_e - R_i)} = \frac{2 \cdot 0,070 \text{ N/m}}{10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ m}} = 7,1 \text{ cm}$$

Le F_{γ} sono dirette. Essendo distribuite lungo il contorno, la circonferenza di raggio esterno avrà una F_{γ} maggiore.

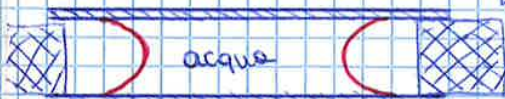
$$F_{\gamma, Re} > F_{\gamma, Ri}$$

$$h = 7,1 \text{ cm}$$

Perché due piastine di vetro, di carta o di cellulosa si attraggono? Se mettiamo una goccia d'acqua tra due piastine di vetro, la goccia si spalma e le due piastine iniziano ad attrarsi e per separarle bisogna applicare una forza. Perché si attraggono?

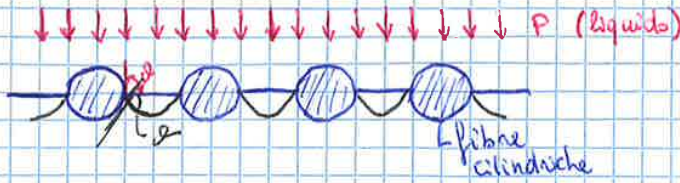
Supponi che $\theta = 0^\circ$

fil di ferro che ostacola l'unione delle piastine di vetro



Vedi pagine 43

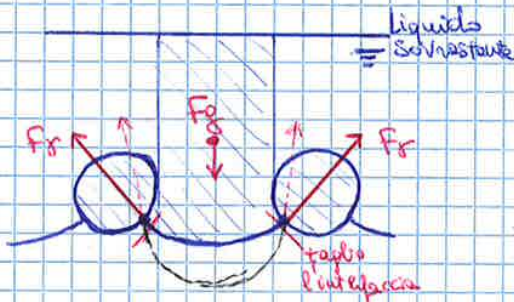
Una tessuto in sezione:



Supponiamo di bagnare il tessuto, tramite acqua dall'alto.

Se la pressione che esercita l'acqua è trascurabile, il liquido si porta in una configurazione del tipo (blu).

L'angolo che il liquido forma con le fibre è pari all'angolo di contatto in condizioni di equilibrio. In realtà va considerata anche la pressione del liquido sulle fibre, la quale tende a farlo percolare tra una fibra e l'altra. In molti casi il tessuto ha la capacità di trattenere il liquido, di essere impermeabile, perché l'interfaccia si deforma (nero) e l'angolo di contatto viene preservato:

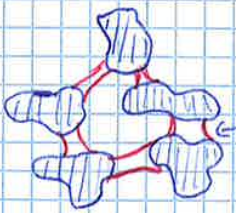


Se faccio un bilancio di forze ho che il peso della massa di liquido trattenuto, può essere bilanciato dalle forze di tensione superficiale che agiscono sull'interfaccia (viene compensato il battente di liquido che c'è sopra). Anche qui l'effetto è tanto maggiore quanto più è alto l'angolo di contatto.

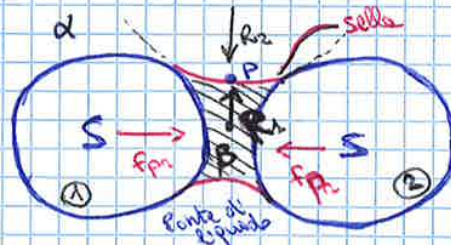
Se ad esempio $\theta = 120^\circ$ (curva nera), la componente verticale sarebbe stata maggiore e sarebbe stato più facile contrastare il battente di liquido.

Tutte le fibre impermeabili hanno $\theta > 90^\circ$ e riescono a trattenere il liquido, nonostante riescano a far passare l'aria.

ADESIONE CAPILLARE



Consideriamo un solido granulare e che si creino dei ponti di liquido tra i grani. Se il solido è bagnabile dal liquido ($\theta < 90^\circ$), questi ponti di liquido portano a delle forze attrattive, molto intense. Perché? (Lo stesso fenomeno si ha quando ci sono particelle idrofobe disperse in acqua, e si hanno ponti di gas che portano alla formazione di grumi).



La variazione di pressione con la quota è inversa

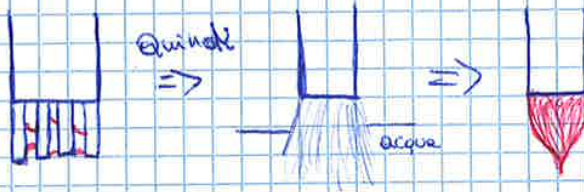
Due particelle sferiche quasi a contatto, tra le quali è presente una goccia di liquido. Si forma una setola. La pressione all'interno del liquido $\frac{in P}{\alpha}$ la ricavo tramite Young-Laplace:

$$P - P_0 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$\beta \quad \alpha$

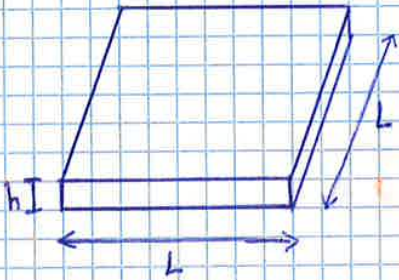
R_1 è ortogonale al piano, R_2 è parallelo al piano.

Questo capita tutte le volte che si hanno due superfici solide che condividono la stessa meniscla. Questa è la ragione per la quale un pennello asciutto, se bagnato porta ad avvicinamento delle setole:



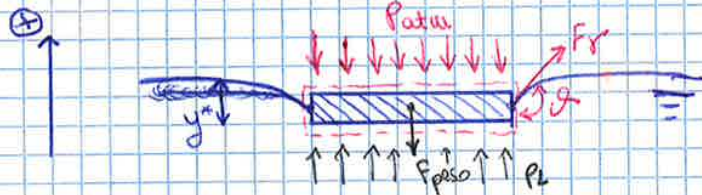
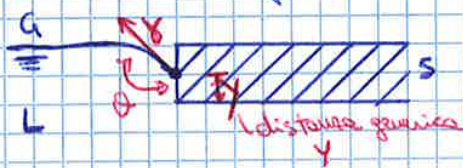
ESERCIZIO

Un solido di base quadrata, di lato L e altezza h , viene ^{appoggiato} su un liquido:



Conosciamo l'altezza h , la densità del solido ρ_{sol} , ρ_{liq} , χ , $\rho_{sol} > \rho_{liq}$, $\chi < 90^\circ$, $\rho_{sol} > \rho_{liq}$.
Determinare il valore limite di L per avere galleggiamento.

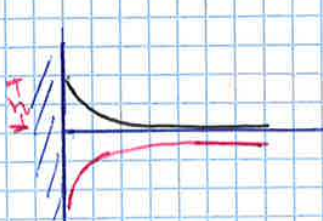
Bilancio delle forze:



- 1) $F_y = 4L(-\chi \cos \chi)$
 - 2) $F_{peso} = -hL^2 \rho_s g$
 - 3) $F_{pressione} = \frac{(\rho_{atm} + \rho_{liq} y^* - \rho_{atm}) L^2}{\rho_{liq}}$
- $\rho_{liq} = \rho_{atm} + \rho_{liq} y^* = \rho_{atm} + \rho_{liq} y$

La 3^a componente corrisponderebbe alle spinte di Archimede. Su fenomeni superficiali non è ben definito, perché non sappiamo il volume di liquido spostato. Ragioniamo quindi per termini di pressione. La spinta di Archimede è effetto della pressione idrostatica.

Il caso limite di affondamento incipiente si ha per $y \rightarrow h$:
Che relazione c'è tra y^* e y ?



$h = a \sqrt{1 - \sin \chi} \Rightarrow y^* - y = -a \sqrt{1 - \sin \chi}$
 $y^* = h - a \sqrt{1 - \sin \chi}$
 Quindi $F_{press} = \rho_{liq} g L^2 y^* = (h - a \sqrt{1 - \sin \chi}) \rho_{liq} g L^2$

$F_y + F_{peso} + F_{press} = 0$
 $-4L\chi \cos \chi - hL^2 \rho_s g + (h - a \sqrt{1 - \sin \chi}) \rho_{liq} g L^2 \geq 0$

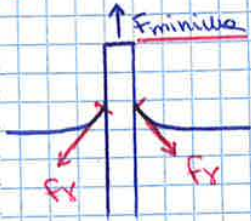
$L = \frac{4\chi \cos \chi}{g[\rho_{liq}(\rho_{liq} - \rho_s)h - \rho_{liq} a \sqrt{1 - \sin \chi}]}$?

Young-Laplace si adatta perfettamente alla goccia. Il valore di γ ricavato è la tensione superficiale del liquido. Questa analisi può essere fatta o con una goccia appoggiata su un piano o con una bolla che si attacca ad una superficie.



Anni fa γ veniva misurato tramite innalzamento capillare. Molti metodi sono basati su misure di forza.

2) MISURE DI FORZA

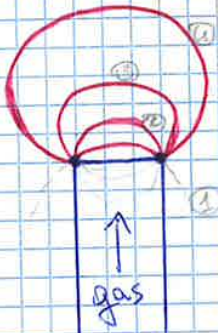


Immergiamo una piastrina in un liquido, si solleva. Le forze per sollevarla deve vincere la tensione superficiale. Si scelgono piastre di metallo in modo che $\theta \approx 0^\circ$. Rispetto al caso precedente, questo metodo ha il vantaggio di poter misurare alcuni fenomeni dinamici.

3) PRESSIONE ALL'INTERNO DI BOLLE

Usato in applicazioni industriali. Supponiamo di avere un recipiente e voler vedere come varia la tensione superficiale del liquido contenuto nel recipiente.

Si mette un tubicino molto piccolo nel recipiente e si manda del gas, farglielo molto lentamente:



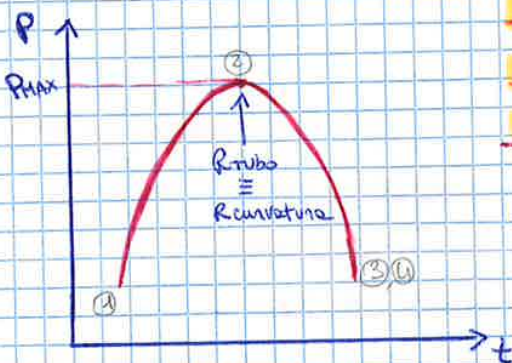
Il gas forma una bolla che si ingrandisce sempre più finché si stacca. Se il tubicino è molto piccolo, siamo in condizioni di $R_0 \ll r$. Quindi la forma della bolla, durante la sua crescita, è quella di una porzione di sfera.

Il raggio di curvatura di questa sfera, inizialmente è molto grande ①, dopo diminuisce, finché il raggio di curvatura coincide con il raggio del tubicino ②. Dopo continua a crescere ③, ④.

La pressione all'interno della bolla, P_b :

$$P_b = P + \gamma \frac{2}{R} \quad (\text{Young-Laplace})$$

Diagrammiamo questa pressione:



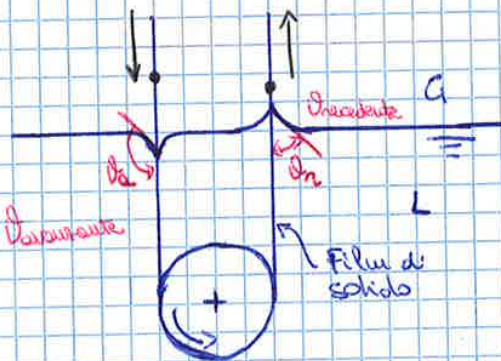
Con un sensore di pressione sul gas possiamo misurare P_b . Prendiamo il valore P_{max} , il raggio è noto, è quello del tubo \Rightarrow troviamo γ .

Forze necessarie per estendere la frontiera \Rightarrow ricaviamo γ

Il liquido esercita una forza legata alle γ e alle forme del menisisco. Quando solleviamo la piastrina, si crea una nuova interfaccia. Dal grafico notiamo che, dopo un po' di tempo, arriviamo a una situazione stazionaria, che corrisponde al valore di $\gamma_{liquido}$. Ma su tempi brevi, γ cambia. Cio' non capita su tempi lunghi (t in millisecondi) se abbiamo dei liquidi puri o delle soluzioni di sostanze a basso peso molecolare. Capita invece quando sono discolte molecole grandi, perché ogni volta che si crea un'interfaccia, occorre un certo tempo perché le molecole raggiungano l'interfaccia. Per le molecole di liquido questo tempo è insignificante. Se invece abbiamo molecole grandi, tipo i tensoattivi, ci vuole molto tempo perché esse si spostino dal cuore del liquido fino alla superficie. ($ms < t < ore$). Ci vuole tempo, in presenza di molecole grosse, perché γ raggiunga il valore di equilibrio.

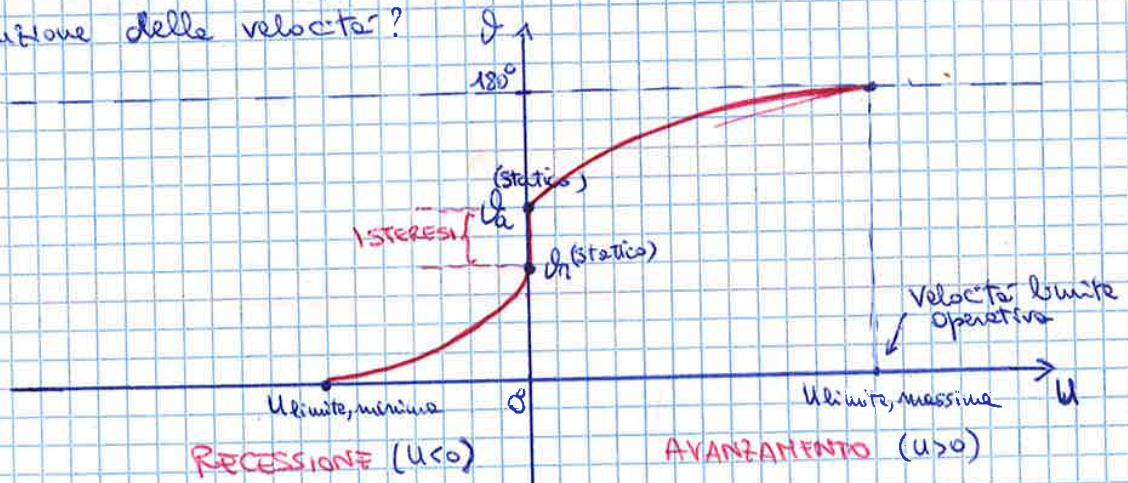
2° - Angolo di contatto dinamico

Dinamico è molto diverso dal statico. Come lo misuro? La linea di contatto avanza o retrocede in maniera rapida.



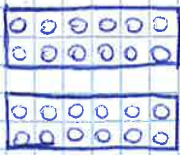
Abbiamo un film di solido che viene fatto muovere attorno ad un nullo e viene immerso in un liquido. A sinistra il film entra nel liquido. Un punto solido con il solido vede che il liquido si avvicina, quindi un fronte liquido che avanza θ_c è un angolo dinamico (non è il θ_c di pag 3). Sull'altro foglio del film che esce dal liquido, il

punto solido vede che il liquido si sta allontanando \Rightarrow retrocedente. Come varia θ_c in funzione della velocità?



La velocità è quella del film o del fronte liquido.

Quando siamo in campo statico il varia tra i due estremi ($u=0$).



avremmo avuto un incremento di area, i gruppi atomici alla superficie hanno le stesse l e di prima. In questo caso il lavoro reversibile è legato a γ . (γ è una p_{sup} resta invariata) - plastica).

Se p_{sup} cambia \rightarrow lavoro è legato a g (elastico).

Supponiamo di avere un solido la cui area superficiale aumenta. Se il solido è lontano dal punto di fusione e lo stiriamo l'effetto è determinato se siamo vicini al punto di fusione o abbiamo solidi che non hanno una struttura estremamente rigida, come ad esempio certi polimeri, il lavoro per incrementare l'area può essere diviso in due componenti: plastica che è una elastica (le molecole si separano, si allontanano, e nuove molecole arrivano all'interfaccia):

$$dA = dA_{el} + dA_{pl}$$

Il lavoro da fornire per incrementare l'area:

$$dW = \gamma_s dA = g dA_{el} + \gamma dA_{pl}$$

Dividendo tutto per dA :

$$\gamma_s = g \frac{dA_{el}}{dA} + \gamma \frac{dA_{pl}}{dA}$$

γ_s è l'energia superficiale del solido ed è legata alle componenti elastica e a quella plastica. Sia g che γ sono due funzioni di stato, fissata temperatura e pressione hanno un valore ben definito. L'energia superficiale dipende da come è stato deformato il solido, per cui non è una funzione di stato.

Può essere ricavata, tramite la termodinamica, la relazione tra g e γ . Sono legate tra di loro dalle relazione di Shuttleworth:

$$\gamma_s = g \frac{dA_{el}}{dA} + \gamma \frac{dA_{pl}}{dA} = g \left(\frac{dA_{el} + dA_{pl}}{dA} \right) = g$$

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

Spesso, questo termine è relativamente piccolo. g e γ non possono essere ricavati direttamente in un solido, quindi è necessario usare delle relazioni. L'incertezza è molto alta e in molti casi si assume che questo termine sia trascurabile e...

$$g \approx \gamma$$

Di conseguenza:

$$g \approx \gamma_s$$

Perché la relazione $\frac{dA_{el}}{dA} + \frac{dA_{pl}}{dA} = 1$

Richiamando l'equazione di Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sc}}{\gamma_c}$$

Per all'interfaccia non varia

Il solido non viene stirato plasticamente e la concentrazione di molecole resta la stessa.

Se invece facciamo riferimento a Young Laplace:

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

(Ricavata per interfaccia fluida) le molecole del bulk mantengono la p_{sup} di molecole costante

Se abbiamo interfacce solide, dipende da come è stata deformata l'interfaccia: Se in maniera elastica:

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

Se la curvatura è stata ottenuta deformando il solido in maniera elastica, $\gamma \rightarrow g$

Assumeremo comunque valida l'approssimazione energia superficiale $= g = \gamma$:

Per vedere cosa accade globalmente, integro su tutta la trasformazione:

$$\int_{P_0}^{P_f} \frac{RT}{P} dP = \int_{P_0}^{P_0 + \Delta P_{finale}} \frac{\tilde{V}_L}{\tilde{V}_L} dP$$

\tilde{V}_L è costante, il liquido è incompressibile e non dipende da P .

$$RT \ln \frac{P_f}{P_0} = \tilde{V}_L \Delta P_{finale}$$

$$(+ RT \ln \frac{P_f}{P_0} = \tilde{V}_L \Delta P = \tilde{V}_L (P_{f,lim} - P_0) \approx \tilde{V}_L \Delta P_{lim}$$

Se applichiamo una sovrappressione ΔP_{finale} al liquido, la tensione di vapore cambia

ESERCIZIO NUMERICO

Acqua a 27°C, 300 K.

$\tilde{V}_L = 1,807 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, volume molare

$P_0 = 0,0353 \text{ bar}$ (tensione di vapore nominale a 27°C)

Supponiamo di utilizzare un tessuto idropellevante sulla superficie dell'acqua che applica una sovrappressione ΔP di 1 bar. Quanto varia la tensione di vapore rispetto al valore nominale?

$$P_v = P_0 \left\{ \exp \frac{\tilde{V}_L \Delta P}{RT} \right\} = 1,00007 \cdot P_0$$

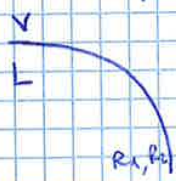
Cambia molto poco. Questo 0,0007 è molto trascurabile rispetto a 1 bar.

Se $\Delta P = 100 \text{ bar} \Rightarrow$

$$P_v = 1,07 P_0 \text{ (effetto del 7%, già visibile)}$$

Un altro modo di dare una sovrappressione selettiva sull'acqua è aggiungere in fase vapore un inerte, tipo l'aria.

Un modo di dare la sovrappressione selettiva sul liquido è quello di usare un'interfaccia curva. Difatti: la ΔP è data dall'equazione di Young-Laplace. Adattandola:



$$RT \ln \frac{P_v}{P_0} = \tilde{V}_L \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

EQUAZIONE DI KELVIN

Vedi sotto

* Per $\Delta P = 1 \text{ bar} \Rightarrow P_{finale} - P_0 \ll \Delta P = P_L - P_0 = (P_{L,f} - P_{v,f}) + (P_{v,f} - P_0)$
diff. di P tra le P allo fine del processo

Se abbiamo un'interfaccia curva, la differenza di pressione tra liquido e vapore è data da Young-Laplace. (Raggi di curvatura positivi se giacciono nella fase liquida)

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

$$RT \ln \frac{P_v}{P_0} = \tilde{V}_L \Delta P_x$$

$$RT \ln \frac{P_v}{P_0} = \tilde{V}_L \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Nel caso di una goccia:

Nel caso di una bolla:



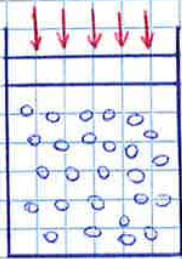
$R_1 = R_2 = a$
 $RT \ln \frac{P_v}{P_0} = \tilde{V}_L \frac{2\gamma}{a}$



$R_1 = R_2 = -a$
 $RT \ln \frac{P_v}{P_0} = -\frac{2\tilde{V}_L \gamma}{a}$

- Se $P_r = P_{eq} \equiv P_{v0} \Rightarrow$ **coesistenza di fase vapore e di fase liquida;**
- Se $P_r > P_{eq} \equiv P_{v0} \Rightarrow$ **condensazione del vapore;**
- Se $P_r < P_{eq} \equiv P_{v0} \Rightarrow$ **evaporazione del liquido.**

Se invece ho un sistema disperso:



Posso comunque imporre la pressione a piacere, il liquido è disperso in forme di goccioline.

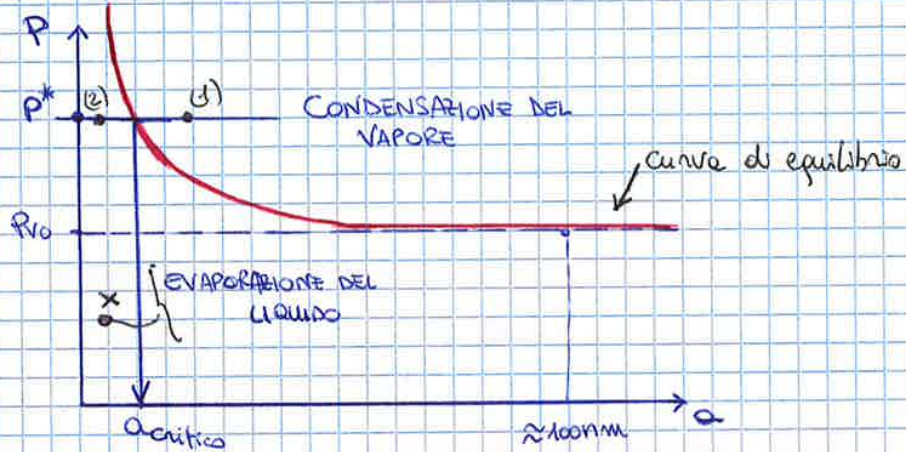
- Se $P = P_{eq} \Rightarrow$ **coesistenza delle due fasi;**

Vale l'equazione di Kelvin. Goccioline sferiche: $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{a}$

$$P = P_{eq} = P_r = P_{v0} \exp\left\{\frac{2\gamma \tilde{V}_l}{RTa}\right\} \quad (X)$$

- Se $P > P_{eq} \Rightarrow$ **condensazione del vapore;**
- Se $P < P_{eq} \Rightarrow$ **evaporazione del liquido.**

Disegniamo la pressione in funzione del raggio, a :



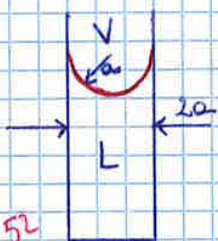
- Quando il raggio delle gocce diventa molto grande, il termine dentro l'esponenziale tende ad annullarsi (X) $P_r \rightarrow P_{v0}$.
- Quando a diventa molto piccolo, $a \rightarrow 0$, l'argomento dell'esponenziale $\rightarrow \infty$; $P_r \rightarrow \infty$
Per $a \approx 100 \text{ nm} \Rightarrow P_r \rightarrow P_{v0}$

Quindi, supponendo che il sistema si trovi ad un valore di pressione $P^* > P_{v0}$:

- Se $a > a_{critico} \rightarrow$ **condensazione del vapore** (1)
- Se $a < a_{critico} \rightarrow$ **evaporazione del liquido** (2) anche se siamo a pressioni maggiori di P_{v0} .

2) condensazione capillare

In presenza di capillari, possiamo avere condensazione anche se la pressione del vapore è inferiore alla P_{v0} . Quindi possiamo avere $P_r < P_{v0}$ e nonostante ciò il vapore riesce a condensare nei canali del solido poroso. Qual è la ragione?



Ipotesiamo che il solido sia bagnato dal liquido, $\theta = 0^\circ$; consideriamo un canale molto piccolo $\Rightarrow R_0 \ll 1 \rightarrow$ **superficie interfaccia sferica**
Applichiamo l'equazione di Kelvin.

1 ragg. giacciono nella fase vapore $\Rightarrow R_1 = R_2 = -a$; $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = -\frac{2}{a}$

L'equazione di Kelvin divide l'area in due zone di condensazione ed evaporazione.

Se ci fossero solo particelle piccole, esse tenderebbero a portare il sistema alla pressione P_{s1} , la loro pressione di equilibrio. Ci fossero solo quelle grandi, esse tenderebbero a portare il sistema alla pressione di equilibrio P_{s2} . Il sistema evolverà, piuttosto, verso un valore di pressione intermedio, P^* . In questa situazione le gocce di raggio a_1 si trovano nel campo dell'evaporazione, mentre quelle di raggio a_2 nel campo della condensazione. Succede che il liquido evapora dalle gocce piccole e condensa su quelle grandi, in modo sensibile. Il fenomeno finisce quando le gocce hanno raggiunto i 100 nm. Il fenomeno vale anche per estensioni di Kelvin. Se abbiamo un sistema solido-liquido con particelle solide fatte di una sostanza solubile nel liquido, di dimensioni diverse, le particelle più piccole tendono a sciogliersi, mentre quelle più grosse a crescere. Questo fenomeno prende il nome di maturatione di Ostwald (Ostwald ripening).

ESERCIZIO 5

Un sistema solido-soluzione, un solido parzialmente solubile in un liquido. L'energia superficiale tra solido e liquido, $\gamma_{sl} = 1 \text{ J/m}^2$ (1000 mN/m). La massa molare del solido è $M_s = 100 \text{ g/mol}$, la densità pari a $\rho_s = 2000 \text{ kg/m}^3$. La temperatura è di 25°C . Qual'è la dimensione delle gocce per avere un aumento della solubilità del solido del 10% rispetto al valore nominale $a = ?$ (particelle sferiche)

Pagina 51.

$$RT \ln \frac{C_s}{C_{s0}} = 2 \gamma_{sl} \frac{\tilde{V}_s}{a} ; \tilde{V}_s = \frac{M_s}{\rho_s} ; RT \ln \frac{C_s}{C_{s0}} = \frac{2 \gamma_{sl} \cdot M_s}{a \rho_s}$$

$$a = \frac{2 \gamma_{sl} \cdot M_s / \rho_s}{RT \ln C_s / C_{s0}} = \frac{2 \cdot 1 \text{ J/m}^2 \cdot 0,1 \text{ kg/mol}}{8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln 1,1} = 4,23 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 423 \text{ nm}$$

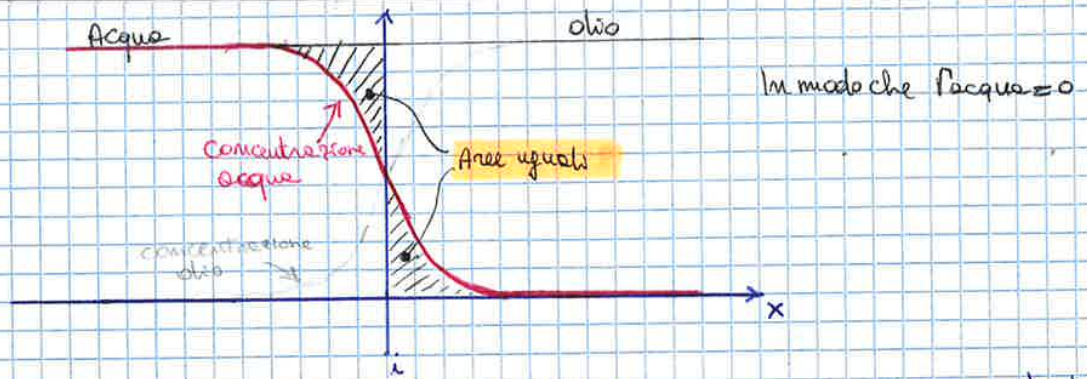
- Di solito viene fatto il calcolo inverso, nel senso che si misura la dimensione delle particelle e la solubilità delle stesse (variazione rispetto al valore nominale). In questo modo si riesce a stimare il valore di γ_{sl} .



Diagrammando l'aumento della solubilità secondo quella pressione, l'aumento è analogo a quello delle tensioni di vapore di goccioline. $C_s \rightarrow C_{s0}$ quando $a > 5-6 \mu\text{m}$.

Vediamo come si caratterizza il fatto che l'interfaccia sia una superficie che tende a raccogliere particolari sostanze (tendono ad accumularsi all'interfaccia).

Consideriamo un sistema bifasico acqua-olio:



Dobbiamo quindi scegliere una convenzione in modo tale che possiamo posizionare l'interfaccia. Il sistema è fatto di 3 componenti: acqua, olio e alcol (specie A). Il grafico precedente si riferisce alla concentrazione dell'alcol. Qui sopra, in rosso, è disegnata la concentrazione dell'acqua (quasi insolubile in fase oleosa), mentre è metà quella dell'olio.

La linea di interfaccia si posiziona, convenzionalmente, in modo che uno dei due solventi abbia concentrazione superficiale adsorbita NULLA (zero), cioè in modo che le due aree tratteggiate siano uguali (va specificata la convenzione scelta, quale componente è stato scelto per avere Γ nullo). Queste concentrazioni superficiali che caratterizzano l'adsorbimento si chiamano concentrazioni superficiali di eccesso, possono essere positive o negative, come visto.

Le proprietà di adsorbimento e desorbimento interfacciale possono essere legate alla tensione superficiale.

Si procede per via termodinamica, il legame l'ha trovato Gibbs:

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

(Non lo dimostreremo) - γ è la tensione superficiale del sistema, Γ_i la concentrazione di eccesso della specie i -esima, μ_i è il potenziale chimico della specie i -esima in una delle due fasi (all'equilibrio sono uguali), questo è legato alla concentrazione delle specie nel bulk.

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

Se consideriamo un sistema a temperatura $T = \text{costante}$:

$$(\mu_{i0} = 0) \quad d\mu_i = RT \ln c_{i,b}$$

Quindi:

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i \ln c_{i,b} \quad \left(\text{Somma di tutte le specie presenti} \right)$$

Se varia la concentrazione di una specie nel bulk di una delle due fasi, si ha una variazione indotta di tensione superficiale (equazione di Gibbs da ricordare).

Il caso più interessante è quello in cui in ognuna delle fasi presenti si ha un sistema binario (acqua-alcol / olio-alcol). La applichiamo alla fase acquosa \rightarrow (1) acqua, (2) alcol, (3) olio. Quindi il olio sparisce.

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

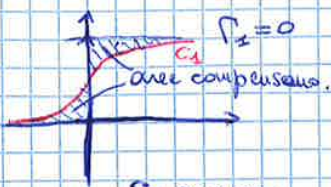
Come convenzione scegliamo che la concentrazione di eccesso dell'acqua sia nulla ($\Gamma_1 = 0$), e

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

La variazione di tensione superficiale è legata alla variazione di concentrazione del soluto

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

Si possono considerare che uno dei due solventi, tipo l'acqua, abbia $\Gamma_1 = 0$.



Con la convenzione usata, se $\Gamma_1 = 0$, il primo termine è anche nullo. Resta solo il secondo termine:

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

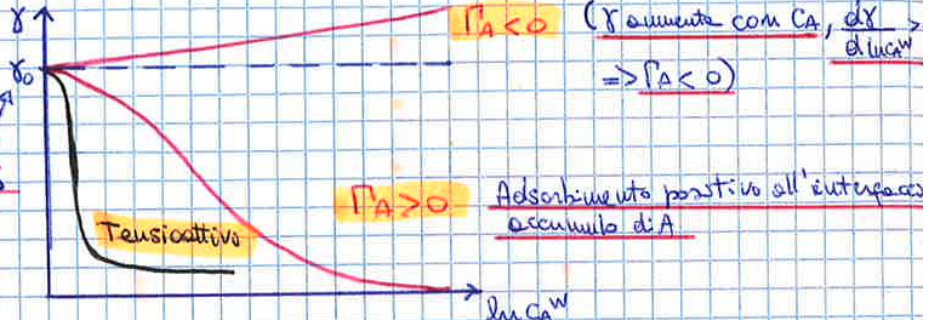
avendo scelto $\Gamma_1 = 0$ prima

Se avessimo usato le concentrazioni della fase deica sarebbe stato più complicato e non avremmo potuto dire che ad esempio in fase deica $\Gamma_3 = 0$, sarebbero rimasti due termini. Al posto dell'olio avremmo potuto avere aria e avremmo ottenuto la stessa cosa.

Per cui:

$$\frac{d\Gamma}{d\ln C_1^w} = -RT\Gamma_A$$

quando non è presente soluto - $C_1 = 0$



Può essere visto anche come: se voglio far aumentare la γ di una soluzione, dobbiamo aggiungere qualcosa che tenda a scappare dall'interfaccia (sali, zuccheri); se voglio far diminuire γ di una superficie, dobbiamo aggiungere qualche sostanza che va ad accumularsi all'interfaccia (caso dell'acqua $70 \text{ mN/m} \rightarrow 20-30 \text{ mN/m}$).

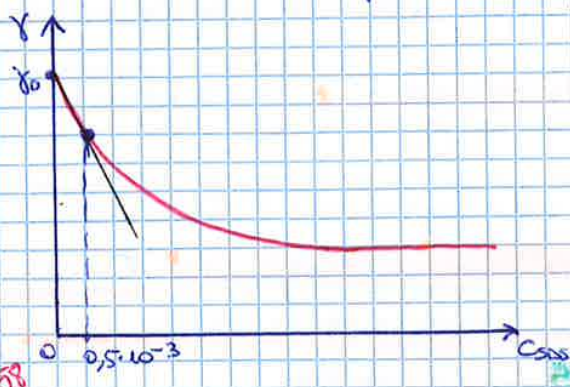
La curva in nero fa riferimento ad un adsorbimento intenso all'interfaccia. Questa classe di sostanze si chiamano tensioattivi (sostanze che hanno una parte polare e una apolare tendono ad accumularsi all'interfaccia - es: alcol).

ESERCIZIO 6



Sciogliamo una sostanza nell'acqua che ha una parte tendente ad adsorbirsi all'interfaccia, l'SDS (tensioattivo, sodio dodecil solfato $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$). La concentrazione di SDS nel cuore del liquido è $C_{\text{SDS}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T = 25^\circ\text{C} \rightarrow \gamma_0 = 71,99 \text{ mN/m}$; la γ del sistema è $\gamma = 69,09 \text{ mN/m}$ con C_{SDS} . \uparrow tensione superficiale acqua pura

All'interfaccia l'SDS forma un singolo strato di molecole. Trovare la superficie σ_A occupata da ogni singola molecola di SDS adsorbita all'interfaccia, in $\frac{\text{m}^2}{\text{molecola}}$. Diagrammando γ in funzione di C_{SDS} , e non del logaritmo, abbiamo un tratto inziale che si può ritenere lineare:



$$\frac{d\Gamma}{d\ln C_1^w} = \frac{d\Gamma}{dC_1^w} \cdot \frac{dC_1^w}{d\ln C_1^w} = C_1^w \cdot \frac{d\Gamma}{dC_1^w}$$

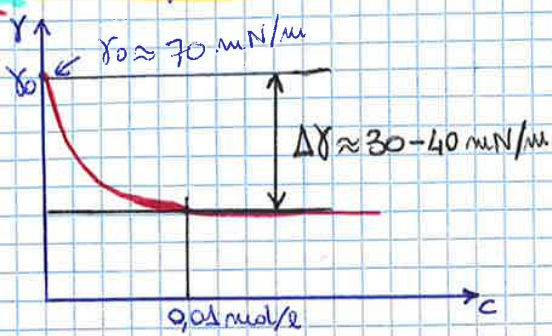
← tutta la dipendenza dal logaritmo

$$\frac{d\Gamma}{d\ln C_1^w} = -RT\Gamma_A = C_1^w \cdot \frac{d\Gamma}{dC_1^w} \Rightarrow$$

$$\Gamma_A = -\frac{C_1^w}{RT} \frac{d\Gamma}{dC_1^w}; \quad \frac{d\Gamma}{dC_1^w} = \frac{\gamma - \gamma_0}{C_1^w - C_1^w} = \frac{69,09 - 71,99}{0,5 \cdot 10^{-3} - 0} = -5800 \frac{\text{mN/m}}{\text{mol/l}}$$

↑ valutato come rapporto incrementale

1) Forza capacità di adsorbimento all'interfaccia, che viene valutata:

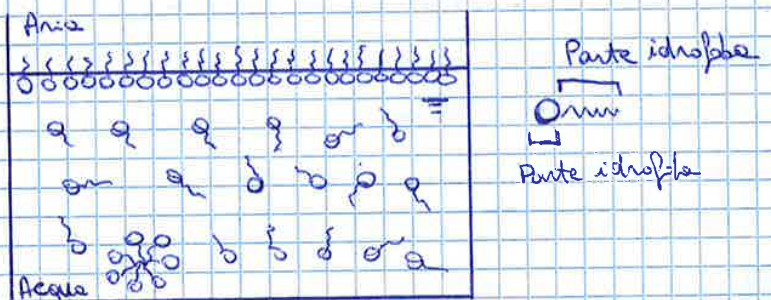
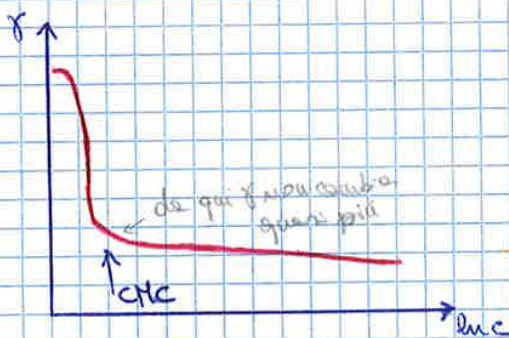


Da un abbassamento di γ dell'acqua da $30-40 \text{ mN/m}$ con concentrazioni $c < 0,01 \text{ mol/l}$. Con concentrazioni molto basse possono abbassare di molto la tensione superficiale.

Ci sono sostanze che hanno questa proprietà ma non sono classificate come tensioattivi.

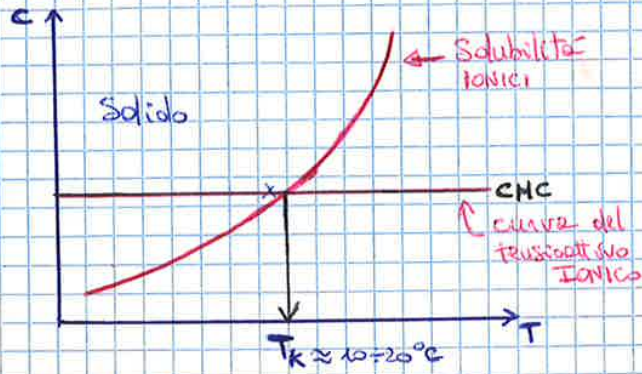
2) Formazione di un singolo strato di molecole orientate all'interfaccia. È il caso della figura 2-c ②. Non c'è accumulo ma un monostato. La mutua repulsione tra le molecole di tensioattivo le tiene unite.

3) Self-Assembly - Formazione di micelle quando $c > \text{CMC}$. La capacità di dare self-assembly sta nel fatto che le molecole di tensioattivo si posizionano in modo tale da formare delle strutture chiamate micelle, nel cuore del liquido, quando la concentrazione supera un valore limite, figura 2-c ③. CMC sta per concentrazione micellare critica. Come accade quando aggiungiamo un tensioattivo a dell'acqua?



aggiungiamo progressivamente del tensioattivo in acqua. Inizialmente le particelle di tensioattivo vanno all'interfaccia (alcune) e la forza di repulsione tra loro fa diminuire la tensione superficiale. Aumentando la concentrazione di tensioattivi, aumenterà anche quella alla superficie. Non appena la superficie è quasi saturata e il bulk ha una concentrazione notevole di tensioattivo, è molto difficile che una molecola del cuore passi alla superficie, perché non c'è più posto. Allora, quasi improvvisamente, le molecole formano degli aggregati (20-100 molecole di tensioattivo), la micelle, e hanno teste idrofile all'esterno e le code idrofile all'interno, perché energeticamente è favorito. Se a questo punto aggiungiamo altro tensioattivo, questo va a formare nuove micelle. Questo è il motivo per il quale anche se aumento la concentrazione di tensioattivo, γ non diminuisce più. Quindi si crea una situazione di equilibrio tra tensioattivo adsorbito all'interfaccia - tensioattivo disperso come monomero nel cuore del liquido e micelle. Ci sono diverse proprietà che variano, non solo la γ . Come visto γ decresce fino alla CMC e poi diventa costante. Se valutiamo la pressione osmotica, legata al numero di entità libere o alle concentrazioni di entità libere nella soluzione. Aumentando la concentrazione di tensioattivo, la pressione osmotica cresce linearmente.

Caratteristiche: Sono efficaci anche a bassa temperatura, contrariamente a quanto avviene per quelli ionici. Sono caratterizzati dalla temperatura di Krafft:



Al di sotto di questa temperatura, per $T < T_K$, i tensioattivi non funzionano neanche. Se la concentrazione del tensioattivo supera la solubilità, il tensioattivo precipita come solido (per $T < T_K$). La solubilità è così bassa che il tensioattivo non riesce ad arrivare alla CMC, non si formano le micelle.

Per i tensioattivi non ionici, la situazione è quasi ribaltata, la solubilità tende a decremare con la temperatura, quindi non è presente un problema di questo tipo, per cui sono efficaci anche a bassa temperatura.

+ TENSIOATTIVI ZWITTERIONICI (FOSFOLIPIDI)?

+ OFFURE

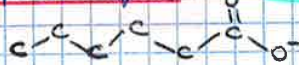
Catena apolare e due gruppi, uno positivo e uno negativo. Usati in forma neutra, non irritano la pelle, Shampoos che non bruciano gli occhi. Ciemellari con due teste attaccate, o trimeri con tre.

CRITERI DI SCELTA DI UN TENSIOATTIVO

Spesso i tensioattivi sono caratterizzati da un parametro:

Surfactant number $N_s = \frac{V}{L\sigma}$

dove V è il volume della molecola di tensioattivo, $V = \sqrt[3]{N_{av} \cdot v}$, L è la lunghezza e σ è l'area della testa del tensioattivo, la superficie occupata. La lunghezza della molecola di tensioattivo:



Sappiamo la lunghezza dei singoli legami, gli angoli di legame e quindi determiniamo L .

Un modo di valutare σ : si forma lo strato monomolecolare di tensioattivo all'interfaccia; la massima densità di tensioattivo si ha alla CMC, ci calcoliamo la densità Γ alla CMC. Da qui $\sigma = \frac{1}{\Gamma \cdot N_{av}}$.

N_s dà un'indicazione su come possono essere fatte le micelle:

SFERICHE



CILINDRICHE



PIANE



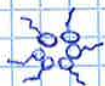
LIPOSOMI



Il caso più comune è quello di micelle sferiche. In certi casi le micelle piane possono richiudersi su se stesse, formando una parete chiusa, i liposomi.

Possiamo avere anche delle celle inverse, sempre sferiche ma le teste polari sono all'interno.

no:



si formano nei liquidi organici, ma in certi casi anche in acqua.

Solubilizzate delle micelle e poi portate via con l'acqua.

L'altro impiego dei tensioattivi è:

EMULSIONANTE

Un'emulsione è una dispersione di un liquido in un altro. Acqua e olio formano un'emulsione, che però non è stabile, e noi vogliamo che lo sia (infatti se stratifica non è stabile, se rimane dispersa sì).

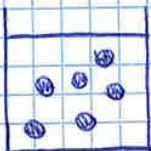
Distinguiamo due condizioni:

MICROEMULSIONI

Le gocce della fase dispersa sono molto piccole, inferiori a 100 nm e sono caratterizzate dall'essere stabili termodinamicamente, ovvero:

Se io prendo due goccioline di una microemulsione e le faccio coalescere, in modo che formino una goccia sola, e poi le lascio cadere, le due goccioline si separano spontaneamente.

Se fanno tutte le gocce della fase a coalescere, spontaneamente l'emulsione si separa. Queste microemulsioni, solitamente, sono delle micelle rigonfiate (swollen micelles), le quali hanno assorbito una delle due fasi e si sono rigonfiate.



Distinguiamo tra emulsioni water in oil, acqua in olio:

- W/O: fase dispersa - acqua
fase continua - olio

Oil in water, olio in acqua:

- O/W: fase dispersa - olio
fase continua - acqua

MACROEMULSIONI

Sono le emulsioni propriamente dette. La dimensione delle goccioline è superiore a 100 ÷ 500 nm. Sono stabili cinematicamente ovvero per tempi molto lunghi si separano.

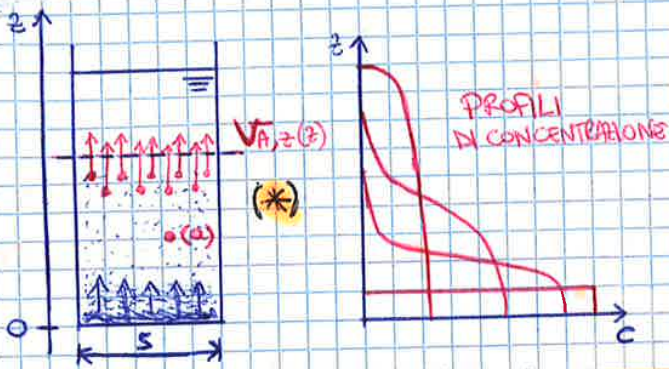
Se facciamo coalescere due goccioline, non tornano spontaneamente a separarsi, ma dobbiamo forzare la cosa.

La fase delle goccioline è la fase dispersa, l'altra fase è quella continua.

Da cosa dipende che una fase sia dispersa o continua? Non dipende dalla quantità (emulsione O/W con 99% olio), ma dipende dal tensioattivo che si sceglie per stabilizzare la dispersione.

Per formare un'emulsione stabile cinematicamente, bisogna aggiungere un tensioattivo, in modo tale che quest'ultimo si attacchi alle superficie delle gocce e fa in modo che se due gocce vengono a contatto, il film non si rompe e causa del tensioattivo stesso (le molecole di tensioattivo non se ne vanno e le due gocce non possono coalescere).

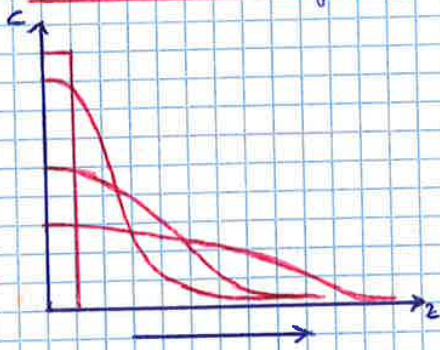




Supponiamo di avere un cilindro pieno di un solvente (acqua) e supponiamo che, inizialmente, il soluto sia depositato sul fondo.

Per diffusione, il soluto si sposta da zone a concentrazione maggiore a zone a concentrazione minore. Se è molto diluito possiamo considerare il solvente fermo.

La diffusione in questo sistema è definita dalla legge di Fick:



Supponiamo che il soluto sia la specie A. Indichiamo con $\dot{M}_{A,z}$ la portata di soluto che si muove lungo z e attraverso la sezione S del cilindro, ovvero le moli di A per unità di tempo che attraversano una sezione del cilindro (moli al secondo):

$$\dot{M}_{A,z}(z) = \frac{\text{moli di A}}{\text{secondo}}$$

Questa portata dipende dalla geometria.

Definiamo invece il flusso diffusivo, $J_{A,z}(z)$, come la portata diviso la sezione:

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

Il pedice z sta ad indicare che J è una grandezza con un verso: J positivo se il moto delle molecole è diretto lungo z, negativo in senso contrario. Se avessimo un sistema tridimensionale avremmo tre flussi (x,y,z). Supponiamo che il sistema cambi proprietà solo lungo z. La legge di Fick riguarda proprio questo flusso diffusivo:

Per un soluto diluito:

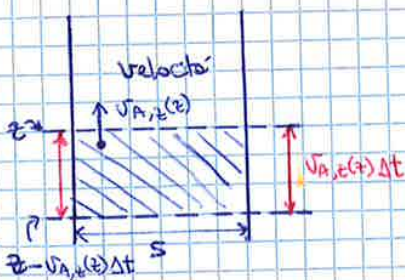
$$J_{A,z} = -D_A \frac{dc_A}{dz}$$

Coefficiente di diffusività ↑

Il segno negativo tiene conto del fatto che la diffusione di materia va sempre verso concentrazioni decrescenti quindi ha sempre segno opposto al gradiente.

Il flusso diffusivo è proporzionale al gradiente di concentrazione, tramite il coefficiente di diffusività. Qui il gradiente di concentrazione è negativo (dc_A/dz) e il flusso di materia è positivo.

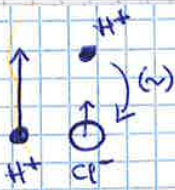
Le molecole in figura (*) hanno un moto caotico, dettato dall'agitazione termica. Visto che la diffusione di materia tende a spingere le molecole verso l'alto, possiamo associare a queste molecole una velocità media ($v_{A,z}$). Possiamo ritenere che queste molecole abbiano una $v_{A,z}$ funzione della quota z, perché le molecole si muovono verso l'alto molto più velocemente. Come metteremo in relazione J con $v_{A,z}$?



Le molecole a livello z entrano a velocità pari a $v_{A,z}$. Nell'intervallo Δt , quante sono le molecole o le moli di A che attraversano il livello z? Sono le molecole che si trovano nel volume tratteggiato.

$$M_A(z) = \underbrace{S \cdot v_{A,z}(z) \cdot \Delta t}_{\text{volume tratteggiato}} \cdot \underbrace{c_A(z)}_{\text{Concentrazione della specie A nella moli/volume}}$$

$$\frac{M_A(z)}{\Delta t} = \dot{M}_{A,z} = c_A(z) v_{A,z}(z) \cdot S \quad (\text{portata moli/sec})$$



Trascina ione Cl⁻ e non c'è equilibrio di carica.

Uno ione H⁺ sale molto velocemente e diffonde molto velocemente, lo ione Cl⁻ diffonde lentamente e tenderebbe a crearsi uno squilibrio di carica. In realtà quello che capita è che (v) si viene a creare uno squilibrio incostante di carica per cui gli ioni H⁺ trasciavano per forza elettrostatica gli ioni Cl⁻, creando un campo elettrico per cui tutti gli ioni si muovono alla stessa velocità.

ESERCIZIO 7



Polistirene: $\rho_s = 1,05 \text{ g/cm}^3$ disperso in acqua

Acqua: $\rho_l = 1,00 \text{ g/cm}^3$

Questa sospensione è inizialmente omogenea, in un cilindro di altezza $H = 1 \text{ m}$. $n_{\text{iniziale}} = 10^8 \text{ particelle/cm}^3$ (concentrazione iniziale)

Valutare la distribuzione di particelle una volta raggiunte le condizioni stazionarie: $n(z)$? Le particelle più pesanti

tendono a scendere, ma la diffusione e il moto browniano tendono ad uniformare la concentrazione. Si ha una situazione nella quale la concentrazione non è uniforme. Trovare quanto vale il rapporto tra la concentrazione alla superficie e la concentrazione al fondo del recipiente, $n(z=H)/n(z=0) = ?$ $T = 298 \text{ K}$. Il calcolo va fatto per dimensione delle particelle di diametro $d_{p1} = 10 \text{ nm}$; $d_{p2} = 30 \text{ nm}$; $d_{p3} = 50 \text{ nm}$

* Sulle particelle agiscono:

- Forza chimica o termodinamica: $F_c = - \frac{1}{N_{AV}} \frac{d\mu}{dz} = - \frac{k_B T}{C_p \cdot N_{AV}} \frac{dC_p \cdot N_{AV}}{dz} = - \frac{k_B T}{m} \frac{dn}{dz}$
 $m = N_{AV} \cdot C_p$

- Forza viscosa: $F_v = -6\pi\eta a \underset{=0}{v_{p,z}} = 0$ **IN CONDIZIONI STAZIONARIE LA VELOCITA' MEDIA E' NULLA.**

- Forza di gravità: $F_g = -m \cdot g = -V \cdot \rho_s \cdot g = -\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_s g$ ↓

- Forza di Archimede: $F_a = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_l g$ ↑

Quindi: $F_c + F_v + F_g + F_a = 0 \Rightarrow F_c + F_g + F_a = 0$

$-\frac{k_B T}{m} \frac{dn}{dz} - \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_s - \rho_l) g = 0$

$-\int_{m(0)}^{m(H)} \frac{k_B T}{m} \frac{dn}{dz} = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_s - \rho_l) g \int_0^H dz$

$-k_B T \ln \frac{m(H)}{m(0)} = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_s - \rho_l) g \cdot z$

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

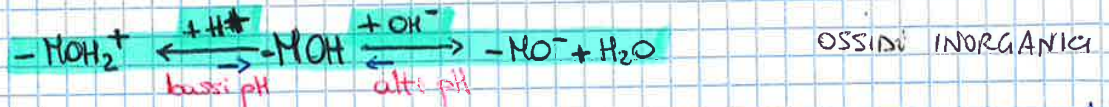
Per $z=H \Rightarrow \frac{n(H)}{n(0)} = \exp \left\{ - \frac{\pi d_p^3 \Delta \rho H}{6 k_B T} \right\}$

Per $d_{p1} = 10 \text{ nm} \rightarrow \frac{n(H)}{n(0)} = 0,9396$

Per $d_{p2} = 30 \text{ nm} \rightarrow \frac{n(H)}{n(0)} = 0,1856$

Per $d_{p3} = 50 \text{ nm} \rightarrow \frac{n(H)}{n(0)} = 0,000410$

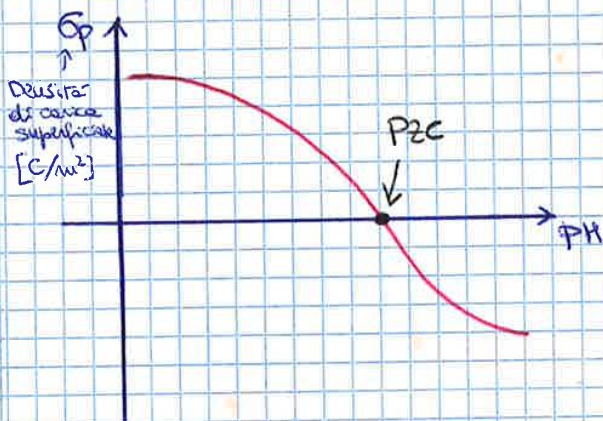
è dovuta alla presenza di questi gruppi che non fanno parte della struttura di base del ossido, ma sono presenti solo alla superficie. Si formano quindi questi gruppi metallo-ossigeno $-M-OH$. M: Cerio, zirconio, alluminio, titanio... Hanno la caratteristica di essere amfoteri, ovvero di comportarsi sia da acidi che da basi, di reagire con acidi e con basi.



In ambiente basico, quindi con alto pH, l' OH^- in eccesso nella soluzione acquosa, si combina con un H del gruppo ossidrilico di MOH e lasciano un MO^- , liberando una molecola d'acqua, lasciando la superficie carica negativamente. È una reazione di equilibrio e dipende dal pH: quanto più il pH è alto, tanti più gruppi MOH saranno dissociati.

Se il pH è basso, quindi siamo in ambiente acido, il gruppo superficiale MOH reagisce con l' H^+ in eccesso nella soluzione acquosa, dando dei gruppi MOH_2^+ , lasciando la superficie carica positivamente.

Se abbiamo una sospensione di particelle di silice in acqua, e variamo il pH della soluzione, abbiamo che la carica superficiale elettrica del solido varia:



C'è un particolare valore di pH per il quale la carica è nulla, il PZC: point of zero charge ed è una caratteristica del solido.

Gli ioni che determinano il pH, gli H^+ e gli OH^- , si chiamano ioni che determinano il potenziale:

PDI - potential determining ions, determinano il potenziale elettrico superficiale. L'aumento della carica non dipende solo da H^+ e OH^- , ma anche da

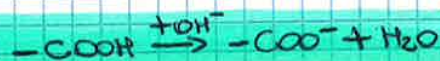
eventuali altri ioni presenti, ma il punto di carica zero dipende solo da H^+ e OH^- .

IL PZC NON SI HA PER $pH=7$, ma dipende dal solido.

Determinare queste curve è un processo lungo (sperimentalmente), spesso il dato che ci interessa è solo il PZC. Sforzata: al punto di carica zero, una particella messa in un campo elettrico non si muove, perché non ha carica (possiamo quindi stimolare il PZC in questo modo). Il punto che ne viene fuori però non è il PZC, ma si chiama punto isoelettrico e spesso coincide con il PZC.

La densità di questi gruppi (tipo l' OH attaccato alla silice Si-OH) che possono portare un carica elettrica sugli ossidi superficiali è di circa un gruppo ogni 20 \AA^2 .

* Ci sono però altre particelle che si caricano superficialmente per fenomeni di dissociazione superficiale e non hanno il meccanismo precedentemente descritto. Sono le particelle polimeriche:



Sospensioni acquose di particelle polimeriche sono quelle che si chiamano lattici.

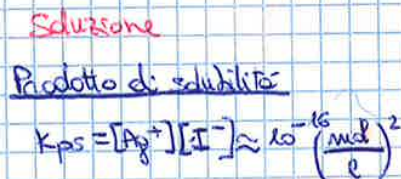
Sostanze, gruppi OH, gruppi carbonilici, solfuri dei polimeri, o biologici, può dipendere molto da come è stato costruito il materiale, perché non sono gruppi che fanno parte della struttura del materiale, ~~quindi~~ quindi i risultati del PZC possono essere variabili in un certo campo di variazione (quanto: PZC [2÷3,7], in relazione a come è stato prodotto; le metriche: naturale PZC a pH=5, sintetica a pH=8). Andrebbe quindi unimato direttamente sul solido che dobbiamo gestire e non presi dalla letteratura, perché dipendono dai difetti superficiali, che a loro volta dipendono da come è stato fatto il materiale.

03/11/2014

Abbiamo parlato della possibilità che gruppi acidi o basici dissociassero alla superficie e generassero delle cariche, da parte di ossidi, ossidi inorganici, sostanze di origine biologica. L'altra grande categoria di sostanze che può caricarsi sono i solidi ionici. Ci interessano però quelli insolubili (sparingly soluble) e hanno prodotto di solubilità $K_{ps} < 10^{-10}$ (carbonato di calcio, solfato di bario, ioduro di argento). Sono gli unici solidi che si riescono a preparare sotto forma di dispersioni colloidali, con taglia di circa 100 nm, cose che non può essere fatte con i solidi solubili (tipo l'NaCl) perché si rimesca subito la maturazione di Ostwald che fa ingrandire le particelle. Se il solido è insolubile la maturazione di Ostwald avviene molto lentamente.

Consideriamo l'interfaccia tra un solido ionico e una soluzione acquosa. Il meccanismo di generazione di carica si chiama dissoluzione differenziale.

Prendiamo uno di questi solidi insolubili, tipo un alogenuro di argento, lo ioduro di argento, AgI:



Supponiamo di mettere l'AgI in una soluzione che ha un eccesso di iodio: $[\text{I}^-]: 10^{-3} \text{M}$

$\Rightarrow \text{pI} = 3$

$\text{pAg} = 13$

$\text{p}K_{ps} = \text{pI} + \text{pAg} = 16$

funziona come il pH

Il 16 non è un valore fisso come il pH, ma dipende dal K_{ps} : stesso stato $\text{p}K_{ps} = 10$

$\text{p}K_{ps} = 10$

Alcuni di questi ioni iodio in eccesso, vedono il reticolo cristallino e finiscono incorporati sul reticolo, occupando qualcuno delle posizioni dove c'è l'argento. Neutre però la carica del solido era completamente bilanciata, adesso questi ioni lasciano una superficie carica negativamente (eccesso di ioni negativi). Nel caso dell'I-

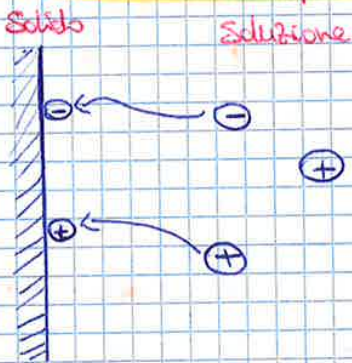
Allo stesso modo, se avessi usato una soluzione con eccesso di ioni argento (10^{-3}), userei il nitrato di argento, ad esempio, avremmo visto che qualche ione argento in

del solido, e quindi la loro densità è piuttosto bassa. (RISOLUZIONE DIFFERENZIALE)
 Qui invece, con i solidi ionici, qualunque ione alla superficie può diventare una sorgente di carica (2), oppure può agire come un punto in cui uno ione proveniente dalla soluzione può attaccarsi e venire incorporato nella superficie. La densità di questi punti che possono diventare sorgenti di carica è molto più alta, rispetto al caso degli ossidi o dei polimeri (circa 50 volte quello degli ossidi). [Gli M-OH non sono presenti nel reticolo]

I meccanismi (1) e (2), legati al pH o alla concentrazione di ioni, sono due meccanismi che generano la carica, legati direttamente alla STRUTTURA DEL SOLIDO.

• C'è poi un altro meccanismo importante, di generazione di carica superficiale, che invece è un meccanismo per cui la carica aderisce alla struttura ma non fa parte della struttura stessa del solido:

(3) Adsorbimento specifico di ioni



Il solido si carica per causa del fatto che alcuni ioni presenti in soluzione, che non fanno parte della struttura del solido, possono avere un'affinità chimica con gli elementi del solido, quindi si portano alla superficie del solido dove si legano, si adsorbono, con dei legami che sono quasi chimici (lo ione non entra a far parte del reticolo).

È più o meno il meccanismo della catalisi eterogenea.

Le specie adsorbite dipendono dal solido; talvolta sono specie con azione tensioattiva (parte polare-apolare), anche se questo effetto si sente di più per interfacce liquido-liquido. Su interfacce ioni-solido, molto spesso, la carica superficiale per questo fenomeno di adsorbimento specifico è dovuta agli anioni (hanno la capacità di adsorbirsi alla superficie). Questa è la ragione per la quale se non si ha la carica superficiale di una particolare specie in acqua, direi: negative, perché molto spesso la carica superficiale di un solido in acqua è determinata dall'adsorbimento specifico (pag. 61¹⁷). In molti casi, colloidali metallici di oro, argento, hanno una carica superficiale dovuta non al metallo ma all'adsorbimento di ioni negativi (ioni citrati, ioni fosfato) ^{R₂S₃} e dipende dall'affinità specifica.

(QUESTO METODO DI GENERAZIONE DI CARICA È QUELLO PIÙ COMUNE).

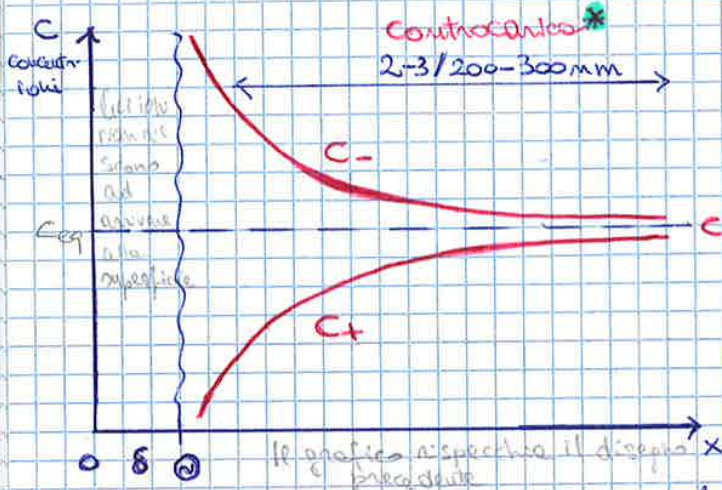
Ultimo tipo di meccanismo per il quale una particella colloidale può avere una carica è il fatto che la carica sia intrappolata dentro le particelle:

(4) INTRAPPOLAMENTO DI CARICA

Di solito il meccanismo è quello di sostituzione isomorfa. È tipico delle argille che sono alluminio-silicati: Oltre ai meccanismi visti precedentemente c'è anche una carica interna, dovuta al fatto che alcuni atomi di silicio, all'interno

all'agitazione termica, al potenziale chimico).

Diagrammando la concentrazione degli ioni, allontanandoci dalle superficie del solido (poniamo che ioni positivi e negativi abbiano la stessa valenza, monovalente



Lontano dalla superficie, se gli ioni hanno la stessa valenza, la concentrazione di anioni e cationi è la stessa. Se ci avviciniamo alla superficie, la concentrazione degli anioni cresce, attratti elettrostaticamente alla superficie; quella dei cationi diminuisce. Agiscono due forze (consideriamo gli ioni negativi): **forza di attrazione elettrostatica**

che tende a ripristinare l'uniformità.

Le due curve **NON TOCCANO LA COORDINATA ZERO**, perché gli ioni non riescono ad arrivare alla superficie, perché hanno una **dimensione finita**. La distanza minima alle quale si possono portare è δ (a causa della solvatazione).

L'interfaccia quindi è fatta da: uno strato di cariche aderenti alle superficie del solido inglobate o adsorbite in maniera specifica. Nel liquido c'è una zona in cui c'è una **controcarrica**, che si oppone a quella del solido (carica del solido positiva \Rightarrow eccesso di ioni negativi / difetto ioni positivi, che crea una carica opposta a quella del solido).



Strato aderente alla superficie del solido ($0,1 - 0,2 \text{ nm}$)

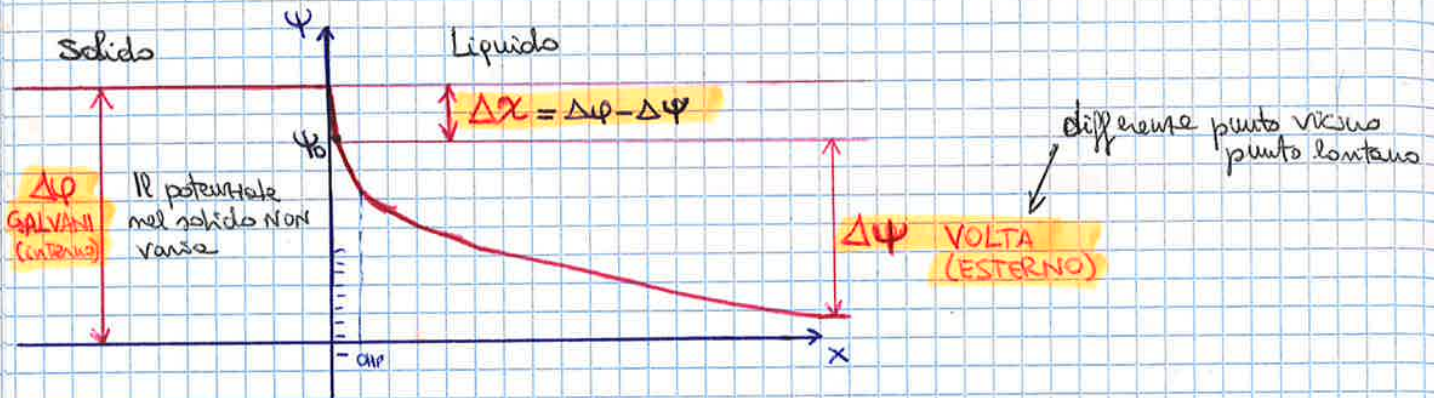
La zona della **carica** occupa uno spessore minimo, circa $0,1 - 0,2 \text{ nm}$. La zona di **controcarrica** è la zona in cui le concentrazioni di anioni e cationi sono diverse. Il suo spessore può variare molto, da $2/3 \text{ nm}$ a $200/300 \text{ nm}$. Questa disposizione di carica - controcarrica prende il nome di

DOPPIO STRATO ELETTRICO

In molti casi non è necessario distinguere tra la **carica intrinseca del solido** e la **carica adsorbita**, perché abbiamo dei metodi di misura che ci permettono di avere un'informazione globale. Se, in questo caso, non vogliamo sudare a distinguere tra le due cariche, ci limitiamo a dire che **sul solido c'è una certa carica** di cui non indichiamo l'origine, nel liquido c'è una **controcarrica** che inizia ad essere presente a partire dalla distanza δ (che corrisponde al raggio di solvatazione). Questo piano a distanza δ si indica con **OHP** e sta per **outer Helmholtz plane**, piano esterno di Helmholtz. Se invece vogliamo fare la distinzione fra le cariche che fa parte della struttura del solido

diverse da quelle di bulk. Sono adsorbiti, ma NON in maniera specifica.

- La distribuzione di cariche elettriche attorno ad una superficie solida in acqua è una delle poche cose che si riescono a calcolare e controllare.



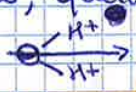
Considera, nel grafico sopra, il potenziale sia nel solido che nel liquido.

Individuiamo una differenza di potenziale elettrico fra la superficie del solido e il liquido in un punto lontano della superficie, $\Delta\psi$: potenziale di volta o potenziale esterno. Se il solido ha cariche solo sulla superficie, il potenziale elettrico del solido non varia. Dentro il solido ψ non varia. La differenza fra il solido e un punto dove il liquido è molto lontano della superficie si indica con $\Delta\psi$ e prende il nome di potenziale di Galvani o potenziale interno. Solo $\Delta\psi$ è misurabile sperimentalmente (si possono misurare dop tra due punti DELLA STESSA FASE).

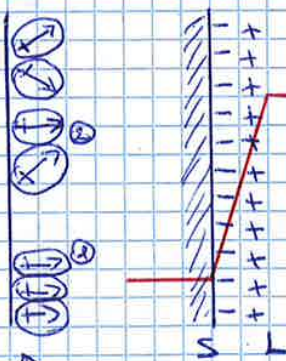
La differenza fra questi due potenziali si indica con $\Delta\xi = \Delta\phi - \Delta\psi$, indica un salto di potenziale alla parte del solido ed è dovuto a fenomeni di polarizzazione.

Due tipi di polarizzazione:

1 Dal lato del liquido: abbiamo visto che le molecole d'acqua hanno un momento di dipolo, la carica elettrica negativa dell'ossigeno si porta prevalentemente dal lato dell'ossigeno, quella positiva dal lato dell'idrogeno e si crea un momento dipolare.



Alle superficie di un solido le molecole d'acqua non sono orientate in maniera casuale, ma in modo da avere un momento dipolare prevalente:



Molecole di H₂O in modo da dare la parte positiva verso il solido.

In certi casi possono essere tutte ben allineate, ma nella maggior parte dei casi sono piuttosto disordinate. Ma hanno un momento dipolare prevalente. Ciò comporta che è come se si avessero delle cariche molto vicine, negative e positive (a 0,1 nm). C'è un aumento del potenziale elettrico. Orientate in verso opposto avremmo una diminuzione.

Questa era la prima ragione, di solito la polarizzazione delle molecole d'acqua non dà grosse

80 ddo (0,2-0,3V)

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

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

Il ∇ , se abbiamo un'interfaccia piana abbiamo una sola coordinata, quindi lo scriviamo come la derivata seconda rispetto all'unica direzione che abbiamo (x).

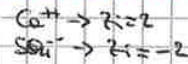
Dobbiamo esplicitare la densità di carica elettrica in funzione di qualcosa che sia più affine alle caratteristiche; in particolare vogliamo esprimere ρ_f in funzione della concentrazione degli ioni presenti. Supponiamo di avere un certo numero di ioni i , con concentrazione C_i (mole/l). Qual è la carica dovuta a questi ioni?

$$\rho_f = \sum_i C_i \cdot z_i F$$

$\frac{\text{Carica}}{\text{volume}}$
 $\frac{\text{moli}}{\text{volume}} \cdot \frac{\text{Carica}}{\text{mole}}$

la carica di una mole di ioni è $z_i F$

z_i : valenza ione i -esimo



⚠ In una soluzione di ioni come possono essere tanti, quindi sommo su tutte le specie presenti

Quindi l'equazione di Poisson diventa:

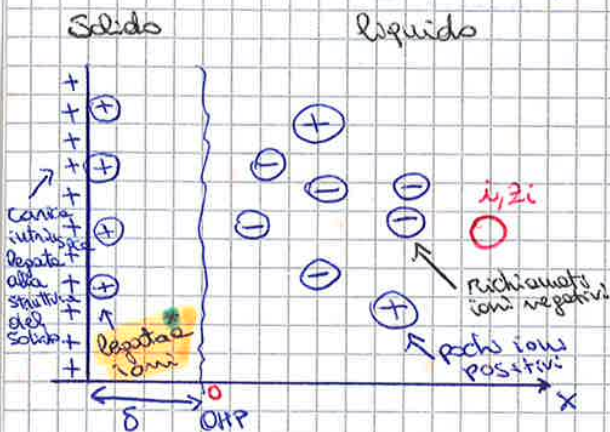
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\sum_i z_i c_i F}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Dobbiamo essere in grado di esplicitare la concentrazione di ioni. In questa equazione ci sono 2 variabili: il potenziale elettrico ψ e le concentrazioni C_i . Se voglio un'equazione risolvibile devo avere un'equazione in una sola variabile, quindi devo esplicitare le concentrazioni, C_i , in termini di un potenziale chimico.

05/11/2014

Riepilogando: ogni volta che mettiamo un solido o una fase dispersa in una soluzione acquosa, all'interfaccia si crea una separazione di carica (anche in un'emulsione).

Ci sono diversi meccanismi legati a questa carica:



- Solidi con gruppi che possono dissociare \Rightarrow cariche legate a gruppi acidi o basici (Si possono legare con gli OH^- e H^+ della soluzione;

- Solidi ionici \Rightarrow no bilanciamento tra anioni e cationi alla superficie;

- Ioni adsorbiti in modo specifico alla superficie. Esaminando più in dettaglio l'interfaccia solido-liquido avremo una carica che può essere intrinseca

Secc al solido legata a gruppi che fanno parte della struttura del solido oppure legata a ioni che vengono ad essere adsorbiti in maniera specifica sulla superficie del solido (ENTRAMBE QUESTE CARICHE POSSONO AVERE QUALUNQUE SEGNO), nel liquido, in prossimità del solido c'è un accumulo di controioni (superficie solido positiva \Rightarrow per azione elettrostatica veniamo richiamati molti ioni negativi),

$$\ln c_i = \text{cost}'' - \frac{z_i F}{RT} \psi$$

$$c_i = e^{\text{cost}''} \cdot e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}}$$

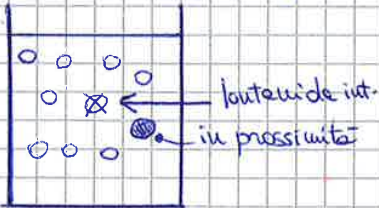
$$e^{\text{cost}''} = K$$

Otteniamo la seconda equazione che ci serve:

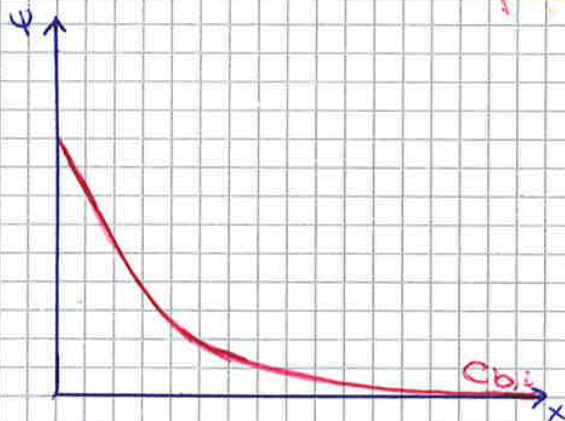
$$1) \frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{\sum_i z_i c_i F}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

$$2) c_i = K \cdot \exp\left\{-\frac{z_i F \psi}{RT}\right\}$$

Qual è il valore di K ? Impostiamo che il potenziale elettrico è definito a meno di una costante arbitraria; questa costante la impostiamo prescrivendo che a distanza molto grande dalla superficie il potenziale elettrico vada a zero. Vicino alla superficie ψ è positivo per z_i che la carica è positiva, lontano $\psi \rightarrow 0$ e abbiamo la possibilità di misurare la concentrazione degli ioni:



In una sospensione si può fare un'analisi della composizione del liquido in un punto lontano dalla superficie delle particelle, non si può campionare il liquido in prossimità delle particelle. Possiamo misurare la concentrazione del liquido quando siamo lontani dall'interfaccia, ed è la concentrazione di bulk degli ioni, $C_{b,i}$.



Lontano dalla superficie di interfaccia:

$$X \rightarrow \infty \Rightarrow \begin{cases} \psi = 0 \\ c_i = C_{b,i} \end{cases}$$

e' necessario simultaneamente

Applicando alla 2) $c_i = K \exp\left\{-\frac{z_i F \psi}{RT}\right\}$

$$C_{b,i} = K \exp\left(-\frac{z_i F \cdot 0}{RT}\right) = K \exp(0) = K$$

Ne segue che $K = C_{b,i}$

Quindi, la seconda equazione, diventa:

$$2) c_i = C_{b,i} \cdot \exp\left\{-\frac{z_i F \psi}{RT}\right\}$$

Esempio di distribuzione di Boltzmann

Abbiamo espresso la concentrazione dello ione i -esimo in funzione della sua concentrazione di bulk (misurabile) e del potenziale elettrico. L'andamento è sempre quello di un esponenziale negativo, analogo a quello visto per la distribuzione di particelle in un campo gravitazionale. Distribuzioni di questo tipo vengono sempre fuori ogni volta che abbiamo una forza motrice di natura termodinamica e un campo esterno. Il primo ad occuparsi di questa cosa fu Boltzmann; infatti la 2) è un esempio di distribuzione di Boltzmann. Ora che abbiamo le due equazioni che ci servono, per la descrizione dello strato di flusso

$$1) \frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{\sum_i z_i F c_i}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{Poisson}$$

$$2) c_i = C_{b,i} \exp\left\{-\frac{z_i F \psi}{RT}\right\} \quad \text{Boltzmann}$$

L'equazione di Poisson - Boltzmann diventa:

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

$K^2 \leftarrow (k \text{ greca})$

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

Il termine indicato con K^2 è sempre positivo. L'inverso di questo valore, $1/K$, si chiama **lunghezza di Debye** e ha le dimensioni di una lunghezza. Viene spesso utilizzata per descrivere le proprietà dei colloid.

Quindi:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2 \psi$$

Equazione di secondo ordine \Rightarrow 2 equazioni al contorno lineari, omogenea a coefficienti costanti

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

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

Supponiamo di conoscere

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - K^2 \psi = 0 \Rightarrow \text{polinomio caratteristico } \lambda^2 - K^2 = 0 \Rightarrow \lambda = \pm K$$

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

• Per $x \rightarrow \infty \Rightarrow \psi = 0 \rightarrow 0 = A_1 e^{Kx} + A_2 e^{-Kx} = A_1 e^\infty + A_2 e^{-\infty} = A_1 e^\infty + 0 \Rightarrow A_1 = 0$

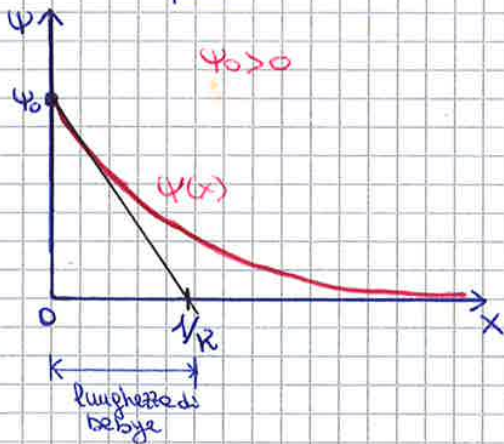
• Per $x=0 \Rightarrow \psi(x) = \psi_0 \quad \psi_0 = A_2 e^{-Kx} = A_2 e^0 \Rightarrow A_2 = \psi_0$

Quindi:

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

Soluzione dell'approssimazione di Debye

Travata questa $\psi(x)$ la sostituiamo nell'equazione di Boltzmann e calcoliamo C_i .



Cos'è la lunghezza di Debye? Se tracciamo la tangente nell'origine alla curva $\psi(x)$, essa intercetta l'asse delle ascisse a una distanza pari alla lunghezza di Debye. Questo ci dà un'idea della distanza della superficie entro cui i fenomeni elettrici si esauriscono. Questo andamento di potenziale elettrico diventa praticamente prossimo a zero quando la distanza dalla coordinata zero è 3-4 volte la lunghezza di Debye, e fenomeni elettrici diventano trascurabili. $1/K$ ci dà un'idea di quanto è spesso lo strato interessato dai fenomeni elettrici, in particolare lo strato diffuso del doppio strato elettrico.

(Dimostrazione che la tangente intercetta l'asse x in $1/K$)

La retta passa per $(0, \psi_0)$ e $(x_1, 0)$. x_1 è il valore da trovare. L'equazione di questa retta, sarà:

$$\frac{y - \psi_0}{y_1 - \psi_0} = \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} ; \frac{y - \psi_0}{-\psi_0} = \frac{x}{x_1} ; y - \psi_0 = -\frac{\psi_0}{x_1} x ; y = -\frac{\psi_0}{x_1} x + \psi_0$$

Si presenta nella forma $y = mx + q$, dove $m = -\frac{\psi_0}{x_1}$ e $q = \psi_0$.

Posso valutare il coefficiente angolare m tramite derivata di ψ nel punto $x=0$

86 $m = \psi'(0) = -K \psi_0 e^{-Kx} = -K \psi_0$

deve essere negativa) e inoltre, visto che sappiamo quanto vale la carica complessiva, per cui il sistema è globalmente neutro:

$$\sigma_p = -\sigma_d$$

La carica complessiva, σ_p sulla particella solida, deve essere uguale o meno quella nello strato diffuso. Dove la carica complessiva sulla particella comprende sia quella intrinseca del solido, sia quella adsorbita in maniera specifica:

$$\sigma_p = \sigma_s + \sigma_a$$

la carica dello strato diffuso bilancia la carica presente globalmente sulla particella solida.

Spesso è possibile misurare ψ_0 , sperimentalmente. In alcuni casi non è possibile misurarla, ma abbiamo un'idea della carica contenuta sul solido. Allora l'informazione che usiamo è proprio σ_p . Sapendo che la carica contenuta sulla particella è legata a ψ_0 :

$$\sigma_p = \epsilon_0 \epsilon_r K \psi_0$$

nota la carica ci troviamo ψ_0 .

ESERCIZIO 8

Calcolare la lunghezza di Debye per una soluzione di cloruro di sodio, 10^{-3} molare a temperatura di 25°C .

$1/\kappa = ?$ $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{V}\cdot\text{m}$; $\epsilon_r \approx 80$

Dobbiamo fare attenzione ad esprimere tutte le unità di misura del S.I.

$$\kappa = \frac{F \sqrt{2I}}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r k T}} = \frac{96500 \text{ C}}{\text{mol}} \sqrt{\frac{2 \cdot 1 \text{ mol}/\text{m}^3}{8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{V}\cdot\text{m}} \cdot 80 \cdot 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

Conv. spostare una carica = carica: potenziale
(1J = 1C · 1V)

$$I = \frac{1}{2} (z_+^2 C_{\text{Na}^+} + z_-^2 C_{\text{Cl}^-}) = C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{m}^3} \quad (z_+ = z_- = 1)$$

$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l}$
 $1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
 $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$

$$\kappa = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \sqrt{\frac{2 \cdot 1 \text{ mol}/\text{m}^3}{8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{V}\cdot\text{m}} \cdot 80 \cdot 8,314 \frac{\text{C}\cdot\text{V}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 1,03 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

lunghezza di Debye = $\frac{1}{\kappa} = 0,97 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 9,7 \text{ nm}$

Una cosa da notare: la lunghezza di Debye dipende dalla forza ionica della soluzione, tutto il resto è imposto dal sistema ($F, \epsilon_0, \epsilon_r, R, T$ più di tanto non cambia, e' sempre nell'intervallo della temperatura ambiente). Possiamo quindi giocare sulla forza ionica per modificare le proprietà di un colloide.

Difatti: $\kappa \propto \sqrt{I}$; $\frac{1}{\kappa} \propto I^{-1/2}$



La lunghezza di Debye, come detto, è la lunghezza di decadimento del potenziale elettrico.

Se aumento la forza ionica, come cambia la distribuzione di potenziale elettrico?

Se aumento la forza ionica I , κ aumenta, $\frac{1}{\kappa}$ diminuisce. Quindi al crescere della forza ionica,

La sommatoria diventa la somma di due termini, quello con positivo e su quello negativo:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(z_+ C_{b+} e^{-\frac{z_+ F}{RT} \psi} + z_- C_{b-} e^{-\frac{z_- F}{RT} \psi} \right)$$

Abbiamo detto che $z_+ = z_- = z$ e $C_{b+} = C_{b-} = C_b$:

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2zC_b F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \underbrace{\left(e^{\frac{zF}{RT} \psi} - e^{-\frac{zF}{RT} \psi} \right)}_{\sinh\left(\frac{zF}{RT} \psi\right)}$$

Moltiplichiamo e dividiamo per 2

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

Moltiplichiamo per $2 \frac{d\psi}{dx}$

So che:

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

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

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

Quindi:

l'integrale di una derivata è la funzione stessa, si annulla una

Integrazo

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

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

è costante, quindi la porto sotto il segno della derivata

La scrivo come:

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

$$\alpha = \frac{zF}{RT} \psi$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{4RTC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int \sinh \alpha d\alpha = \frac{4RTC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cosh \alpha + \text{cost}$$

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

Quanto vale la costante di integrazione? Per trovarla impongo le condizioni al contorno:

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

$$\psi|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (\text{lontano dalla parete del solido il potenziale è nullo})$$



Se il potenziale elettrico va a zero per $x \rightarrow \infty$, anche la sua derivata prima

deve tendere a zero: $x \rightarrow \infty \Rightarrow \psi = 0 \Rightarrow \frac{d\psi}{dx} = 0$ (*)

Quindi, per $x \rightarrow \infty$ e $\psi = 0$ e $\frac{d\psi}{dx} = 0$

$$0 = \frac{4RTC_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot 1 + \text{cost}$$

↓
 $\cosh(0) = 1$

Quindi:

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

Di conseguenza, la (+) diventa:

Se puoi integrare per separazione di variabili:

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

Seppiamo che:

$$\int \frac{dx}{\sinh x} = \ln\left(\tanh\frac{x}{2}\right)$$

dato che $\frac{zF}{2RT}$ sono costanti, le porto sotto il segno di derivata, per poter sfruttare

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

* Integrale tabellato

$$\ln \tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi\right) = -\kappa x + \text{cost}$$

Per determinare la costante: la condizione $x \rightarrow \infty$ ce la siamo giocata prima, imponendo che ψ e derivata prima fossero simultaneamente zero [pag. 80 (v)]. Adesso imponiamo la condizione $x=0$, quindi $\psi = \psi_0$, e quindi $-\kappa x$ sparisce:

$$\text{cost} = \ln \left[\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi_0\right) \right]$$

Per cui:

$$\ln \left[\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi\right) \right] = -\kappa x + \ln \left[\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi_0\right) \right]$$

La differenza di due logaritmi è il logaritmo del rapporto

$$\frac{\ln \tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi\right)}{\ln \tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi_0\right)} = -\kappa x$$

$$\frac{\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi\right)}{\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi_0\right)} = \exp(-\kappa x)$$

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

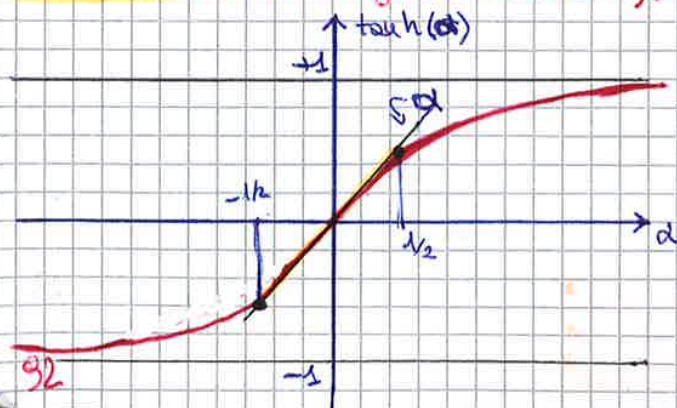
$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

← Soluzione dell'approssimazione di Debye (pag. 86)

L'equazione sopra assomiglia all'approssimazione di Debye. Al posto dei potenziali ci sono però le tangenti iperboliche.

La soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann (pag. 85), non semplificata, quindi con i termini non linearizzati, è un po' diversa dalla soluzione di Debye.

La soluzione di Debye è valida se, (le due equazioni del sistema sono equivalenti), se:



$$\tanh\left(\frac{zF}{4RT}\psi\right) \approx \frac{zF}{4RT}\psi \quad \text{relazione valida fino a}$$

Fino a valori di $\pm \frac{1}{2}$, ovvero funziona per:

$$\left| \frac{zF}{4RT}\psi \right| < \frac{1}{2} \quad \text{L'argomento in modulo } < \frac{1}{2}$$

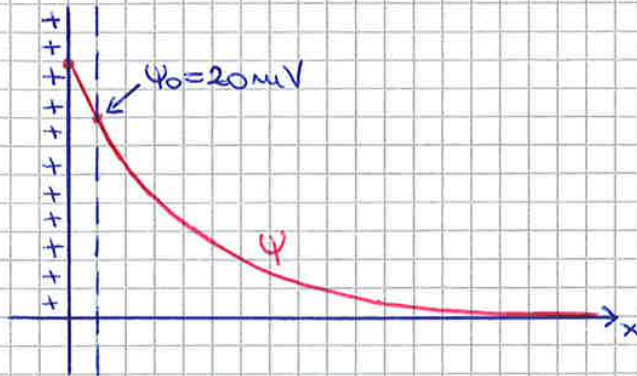
In particolare, dato che in modulo $\psi < \psi_0$, la condizione critica è quella su ψ_0 :

ESERCIZIO 9

12/11/2014

Solido

Liquido



Abbiamo una sospensione fatta da CRISTALLI di ioduro di argento, AgI , in acqua. Il solido è AgI , disperso in una soluzione acquosa di cloruro di sodio, $NaCl$, $10^{-3} M$.

Nel liquido vale il modello di GOUY-CHAPMAN.

Il potenziale ψ_0 , da dove inizia a valere il modello di GOUY-CHAPMAN, è pari a 20 mV.

La generazione di carica superficiale del solido

è dovuta a dissoluzione selettiva, non c'è carica adsorbita sul solido. È dovuta a dissoluzione preferenziale di ioni iodio (la superficie è carica positivamente).

Calcolare, a $T = 25^\circ C$, 298K, la concentrazione superficiale sul solido di ioni Ag^+ , in eccesso, rispetto alle concentrazione di ioni I^- .

Il valore di ψ_0 è basso, per cui posso usare l'approssimazione di Debye:

$$\sigma_D = -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa \psi_0 = \epsilon_0 \epsilon_r \psi_0 \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}} = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{C}{V \cdot m} \cdot 20 \cdot 20 \cdot 10^{-3} V \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 96500^2 \frac{C}{mol} \cdot 10^{-3} M}{8,854 \cdot 10^{-12} \frac{C}{V \cdot m} \cdot 298,15 K \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}}}$$

$$\sigma_D = -0,00146 \frac{C}{m^2} = -1,46 \cdot 10^{-3} \frac{C}{m^2} \quad (\text{densità di carica strato diffuso})$$

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

Chiamiamo con M_{Ag^+} la concentrazione superficiale di ioni argento:

$$M_{Ag^+} = \frac{\text{ioni } Ag^+}{m^2}$$

Analogamente:

$$M_{I^-} = \frac{\text{ioni } I^-}{m^2}$$

La carica superficiale è dovuta a questi ioni. Ogni ione Ag^+ porta una carica pari alla carica elementare, come anche lo ione I^- , nel primo caso positiva, nel secondo negativa.

La carica totale presente sulla superficie:

$$\sigma_S = M_{Ag^+} \cdot e + M_{I^-} \cdot (-e) = (M_{Ag^+} - M_{I^-}) \cdot e$$

Perché c'è un eccesso di M_{Ag^+} (eccesso di carica) ogni ione per la sua carica, (o valore) $Ag^+ \rightarrow Ag^+ \cdot e + 2 \cdot (-2e)$

$$\Delta M_{Ag^+} = \frac{\sigma_S}{e} = \frac{\sigma_S}{(F/N_A)} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \frac{C}{m^2}}{96500 \frac{C}{mol} / 6,02 \cdot 10^{23}} = 9,11 \cdot 10^{15} \frac{\text{ioni}}{m^2} = 9,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{ioni}}{nm^2}$$

(È interessante confrontare questo eccesso di ioni Ag^+ , rispetto agli ioni I^- , con la concentrazione superficiale di ioni Ag^+ , che si può calcolare dalla struttura del cristallo).

Se il cristallo si trova al punto di carica zero, la densità superficiale di ioni

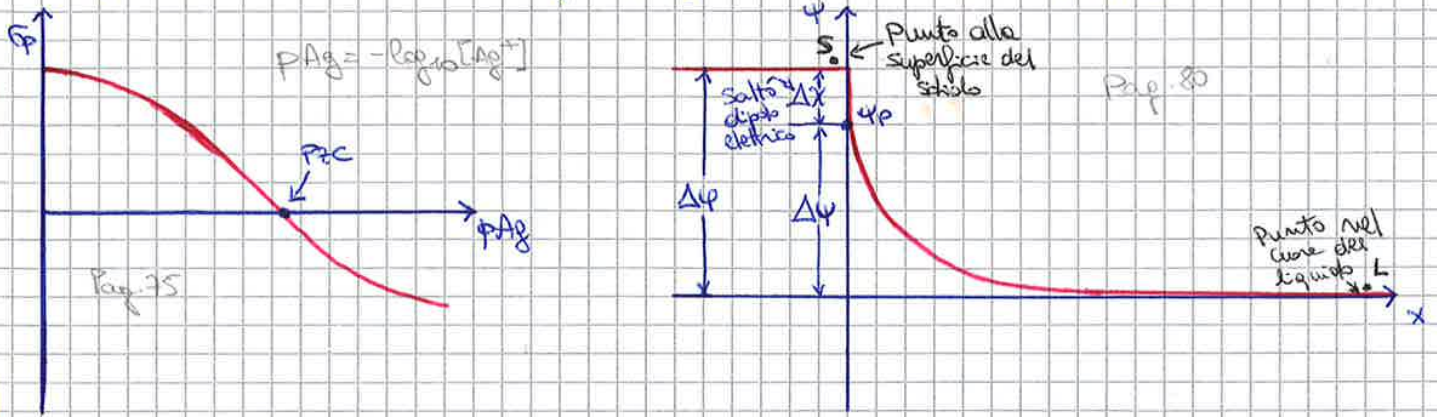
Ag^+ è pari a:

$$M_{Ag^+} = 2,5 \frac{\text{ioni}}{nm^2} \quad (\text{e } 2,5 \frac{\text{ioni iodio}}{nm^2})$$

DETERMINAZIONE DI ψ_p - NEL CASO DI SOLIMI IONICI

Possiamo mettere in relazione ψ_p con le proprietà della soluzione.

Consideriamo lo ioduro di argento, AgI : (Riconduciamo alcuni prefici)



L'andamento del potenziale elettrico all'interfaccia solido-liquido è caratterizzato da tre valori: $\Delta\psi$, potenziale esterno (uguale al potenziale di parete); un salto di potenziale elettrico alla parete, $\Delta\psi$, dovuto alla creazione di dipoli elettrici (sia dal lato del solvente che del solido); la differenza tra potenziale nel cuore del liquido e sulle superficie del solido è $\Delta\psi$, potenziale di Galvani ($\Delta\psi$: potenziale di Volta).

Vogliamo quindi trovare $\Delta\psi = \psi_p$.

Consideriamo una situazione di equilibrio termodinamico tra il punto L, lontano dalla superficie del solido e il punto S, appartenente a tale superficie:

$\tilde{\mu}_{Ag^+}^S = \tilde{\mu}_{Ag^+}^L$ (equilibrio per gli ioni Ag^+)

Il potenziale è Elettrochimico degli ioni

$\tilde{\mu}_{Ag^+}^L = \underbrace{\mu_{Ag^+}^{0,L}}_{\text{Potenziale chimico}} + RT \ln C_{Ag^+}^L + \underbrace{z_{Ag^+} F \psi_L}_{\text{potenziale elettrico}} \quad (\text{Ricordo che } \psi_L = 0)$ (Potenziale elettrochimico dell' Ag^+ nel liquido)

$\tilde{\mu}_{Ag^+}^S = \mu_{Ag^+}^{0,S} + RT \ln m_{Ag^+}^S + z_{Ag^+} F (\psi_p + \Delta\psi)$ (il potenziale elettrico $\Delta\psi = \psi_p + \Delta\psi$)

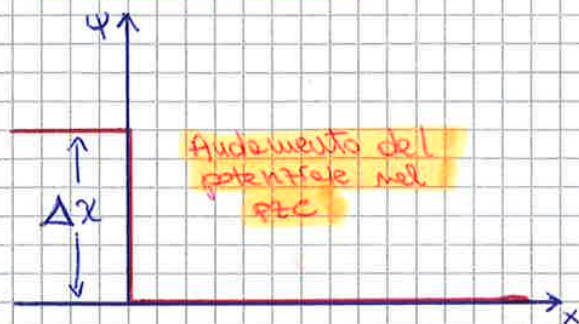
↑ alla superficie $C_{Ag^+}^S = \text{conc. ioni } Ag^+ = m_{Ag^+}$ - ioni per unità di superficie

Eguagliando:

$$\mu_{Ag^+}^{0,L} + RT \ln C_{Ag^+}^L = \mu_{Ag^+}^{0,S} + RT \ln m_{Ag^+}^S + z_{Ag^+} F (\psi_p + \Delta\psi) \quad (1)$$

Questa condizione vale per $\psi_p \neq 0$

Nel punto di carica zero, invece:



La concentrazione degli ioni Ag^+ nel liquido avrà un valore corrispondente a:

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

Il profilo di potenziale elettrico al PZC è PIATTO, perché non c'è carica in giro, e quindi nulla che faccia variare il potenziale elettrico:

Nel liquido abbiamo sempre potenziale nullo, poi un salto $\Delta\psi$ dovuto ai dipoli, e poi sul solido, dove non ci sono cariche, il potenziale torna costante.

Scriviamo la condizione di equilibrio termodinamico per il PZC:

Ad una certa coordinata x , calcoliamo il potenziale elettrico, lo sostituiamo nella formula per trovare C_i (C_i, b e' nota, $10^{-3} M$).

	$x=0$	$x=1/\lambda$
Ψ/Ψ_p	1	0,368
C_{Na^+}	1,215 mol/m ³	1,074 mol/m ³
C_{Cl^-}	0,823 mol/m ³	0,931 mol/m ³



Disegnando $C_i(x)$, C_{Na^+} aumenta avvicinandosi alla superficie, perché la superficie è negativa (gli ioni sodio sono attirati dalla superficie); gli ioni cloro, invece, diminuiscono, avvicinandosi alla superficie (perché sono respinti dalle stesse). La carica dello strato diffuso è dovuta all'aumento di concentrazione del sodio e alla diminuzione della concentrazione del cloro, in misura quasi uguale. Entrambi gli ioni contribuiscono al fatto che lo strato diffuso ha una carica positiva (Na^+ , Cl^-).

• Riprovare il calcolo con $\Psi_p = -100 mV$

In questo caso Ψ_p è elevato e non vale più l'approssimazione di Debye. Quindi:

$$\tanh\left(\frac{zF\Psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{zF\Psi_p}{4kT}\right) e^{-\kappa x} \quad \text{Per } x=0 \Rightarrow \Psi = \Psi_p$$

Per la concentrazione degli ioni vale sempre Boltzmann $C_i = C_i^0 e^{z_i F \Psi / kT}$

Il potenziale va calcolato con la relazione per gli elettroliti simmetrici:

	$x=0$	$x=1/\lambda$
Ψ/Ψ_p	1	0,292 *
C_{Na^+}	49,15 mol/m ³	3,12 mol/m ³
C_{Cl^-}	0,020 mol/m ³	0,320 mol/m ³



* Il potenziale decade più in fretta rispetto al caso precedente (Debye).

Ψ_p , in questo caso, è così alto che gli effetti elettrostatici sono tali per cui tantissimi ioni sodio vengono richiamati alla parete, mentre gli ioni cloro vengono respinti, ma al di sotto di zero C_{Cl^-} non può andare (è molto prossima a zero, alla parte $C_{Cl^-} = 0,020 mol/m^3$).

Si viene a creare una situazione **asimmetrica**. La carica nello strato diffuso è dovuta a un forte eccesso di ioni sodio, mentre gli ioni cloro, o meglio il loro difetto, contano molto poco (49,15 mol/m³ contro 0,020 mol/m³).

Quindi, il comportamento dello strato diffuso, quando abbiamo potenziali superficiali elevati, è controllato dallo ione con carica opposta allo ione della parete, ovvero dal controione.

Una conseguenza di ciò è che possiamo utilizzare le relazioni per gli elettroliti

simmetrici anche quando l'elettrolita non è simmetrico! ⚠ ←

Supponiamo di avere una soluzione di cloruro di calcio:

• $CaCl_2$ (non è un elettrolita simmetrico). Se la parete è carica positivamente, gli unici ioni che hanno un effetto importante sono gli ioni cloro. Possa quindi $CaCl_2 \rightarrow Cl^-$