



centroappunti.it

CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2567A

ANNO: 2024

A P P U N T I

STUDENTE: Liaci Giulia

MATERIA: Physical Chemistry of dispersed system - 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 STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

CAPITOLO 1: INTERFACCE FLUIDE

INTRODUZIONE AI SISTEMI COLLOIDALI

I colloidi sono sistemi dispersi, caratterizzati da una fase dispersa costituita da particelle con dimensione tra 2-3 nm e 2-3 μm. Sono sistemi studiati nell'ordine della mesoscala (intermedia tra micro e macro), la quale è caratterizzata da fenomeni che avvengono sia nella micro sia nella macroscale.

Sono sistemi caratterizzati da un'elevata superficie specifica:

Sup. specifica: $\frac{A_L}{V} = \frac{A_L}{V_L} \frac{V_L}{V}$

$\underbrace{\frac{V_L}{V}}_{\phi_L}$: frazione volumica fase dispersa

Fase dispersa: gocce sferiche $\rightarrow A_L = N \cdot 4\pi r^2$

$V_L = N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$

numero gocce \rightarrow

Quindi $\frac{A_L}{V} = \frac{N \cdot 4\pi r^2 \cdot 3}{N \cdot 4\pi r^3} \phi_L = \frac{3\phi_L}{r}$

Tipologie di sistemi colloidali:

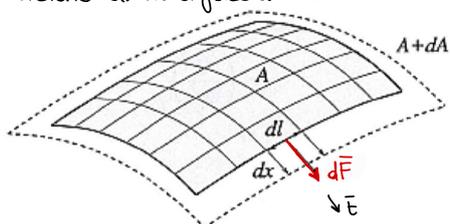
- Se fase continua è gas: AEROSOL, che può contenere gocce di liquido o particelle di solido;
- Se fase continua è liquido, nella quale sono disperse altre gocce di liquido: EMULSIONE
- Se fase continua liquida nella quale sono disperse particelle solide: SOSPENSIONE. Se il liquido è acqua si parla di hydrosol. Se la fase solida è polimerica, allora si parla di lattice.

INTERFACCE FLUIDO-FLUIDO

Caratteristiche delle interfacce fluido-fluido:

- i fluidi hanno una mobilità (elevata) tale da garantire una perfetta organizzazione (il solido spesso solidifica in strutture metastabili di non equilibrio), quindi non presentano tensioni interne e sono in quiete \rightarrow sono in equilibrio interno \rightarrow sono lisce ed omogenee;
- lo stato della superficie dipende univocamente dalle condizioni termodinamiche (è indipendente dalla storia del materiale);
- l'unica tensione interna è causata dalla pressione (scalare, a differenza del tensore dei solidi);
- ha spessore molto ridotto (dell'ordine dei nanometri) \rightarrow l'interfaccia è assunta come un'entità matematica senza spessore;
- hanno la tendenza a contrarsi per minimizzare la loro area superficiale. Per valutare tale forza contrattile si utilizza il modello membranale di Young: l'interfaccia fluida all'equilibrio termodinamico e meccanico è assunta come una membrana meccanica (come un palloncino). Sopporta la pressione interna esercitata dal fluido. Se si prende una piccola porzione di membrana, questa ha la tendenza a contrarsi. Nel complesso non lo fa perché la forza di compressione viene bilanciata da forze di trazione ad opera delle porzioni adiacenti. Questa forza di trazione applicata sul contorno della porzione di membrana è direttamente proporzionale alla **tensione interfacciale**, la quale è una proprietà intrinseca del materiale; è indipendente dalla forma della superficie; è una funzione di stato, dipende da P,T e composizione delle due fasi. **Per interfacce L-G è detta tensione superficiale e si identifica col pedice del liquido.**

Porzione di interfaccia:



Forza di trazione:

$d\vec{F} = \gamma dl \vec{e}$ (tangente alla sup e perpendicolare alla linea di contorno)

Per incrementare area di dA: $dF > \gamma dl$

LAVORO: $dW = \oint_C dF dx$

$\Rightarrow dW \geq \oint \gamma dl dx = \gamma \oint dl dx \rightarrow dW \geq \gamma dA$

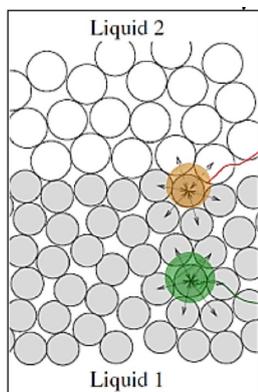
$\left[\frac{J}{m^2} \right]$

* $dW_{rev} = \gamma dA$
 \hookrightarrow se avviene in step di equilibrio

Origine molecolare della tensione interfacciale (L-L)

Sistema chiuso costituito da due liquidi immiscibili. Estendo l'interfaccia e calcolo qual'è il lavoro reversibile.

Anche in questo caso l'estensione è plastica. A differenza di prima, non si possono trascurare molecole da un lato dell'interfaccia. Quindi durante l'estensione devo considerare il moto dal bulk alla superficie delle particelle del liquido 1 e del liquido 2 → devo considerare i salti di energia dei due gruppi di molecole.



6 legami:
4 con 1,
2 con 2

6 legami con 1

molecole liquido 1 $\begin{cases} \epsilon_{1,B} \\ \epsilon_{1,S} \end{cases}$
con $\epsilon_S < \epsilon_B$

del liquido 2 $\begin{cases} \epsilon_{2,S} \\ \epsilon_{2,B} \end{cases}$

LAVORO ESTENSIONE = SALTO ENERGETICO

$$dW_{rev} = d\epsilon_1 + d\epsilon_2$$

$$d\epsilon_1 = N_1 (\epsilon_{1,S} - \epsilon_{1,B}) = n x_1 dA (\epsilon_{1,S} - \epsilon_{1,B})$$

frazione numerica di molecole di L1 all'interfaccia

QUINDI

$$dW_{rev} = n x_1 dA (\epsilon_{1,S} - \epsilon_{1,B}) + n x_2 dA (\epsilon_{2,S} - \epsilon_{2,B})$$

$$= [n x_1 (\epsilon_{1,S} - \epsilon_{1,B}) + n x_2 (\epsilon_{2,S} - \epsilon_{2,B})] dA$$

γ : TENSIONE INTERFACCIALE

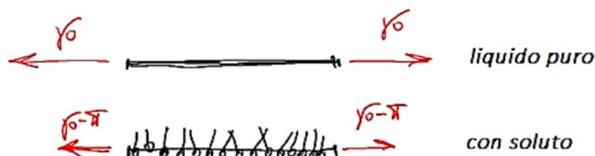
⚠️ PEDICI DEI DUE LIQUIDI

Se lavoro reversibile > 0 → devo spendere energia. Se < 0 : i due liquidi sono perfettamente miscibili. Quindi se i liquidi sono più affini, ho minore lavoro reversibile → minore tensione interfacciale.

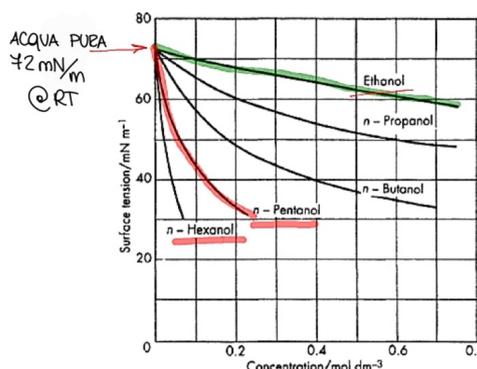
Influenza dei soluti sulla tensione interfacciale (sia superficiale sia interfacciale)

Soluti che disciogliendosi nella fase liquida ne possono influenzare la tensione interfacciale:

- Sostanze che adsorbite sulla superficie ne abbassano la tensione superficiale. Infatti questi soluti si accumulano sull'interfaccia e esercitano una pressione di espansione π → quindi la forza di trazione e di conseguenza la tensione interfacciale diminuirà. Un esempio sono gli alcol nell'acqua (la testa polare si mette verso l'acqua; apolare verso aria o liquido apolare nel caso di tensione interfacciale tra due liquidi); maggiore è la lunghezza della catena polare, maggiore sarà la diminuzione.



π : PRESSIONE DI SUPERFICIE



- Soluti che hanno affinità maggiore col bulk (soluzioni elettrolitiche) → tendono ad allontanarsi dalla superficie (fenomeno di adsorbimento negativo) → aumentano lievemente la tensione superficiale.
- Tensioattivi, che si adsorbono e accumulano molto fortemente all'interfaccia, provocando un crollo della tensione interfacciale già in concentrazioni molto basse. Hanno questa tendenza maggiore rispetto agli alcol perché hanno testa più polare e catena apolare più lunga. Possono formare monolayer orientato sulla superficie.

Equazione di Young-Laplace

Descrive il salto di pressione che si ha all'interfaccia curva tra due fasi. La pressione è maggiore nel lato concavo della membrana (ovvero quella in cui si ha il centro del cerchio osculatore se l'interfaccia è assunta come linea curva), perché si deve bilanciare anche la forza causata dalla tensione interfaciale.

FASE α
 FASE β

$$\Delta P = P_\beta - P_\alpha$$

Per eq di Y-L: $\Delta P = \gamma K$ \rightarrow curvatura

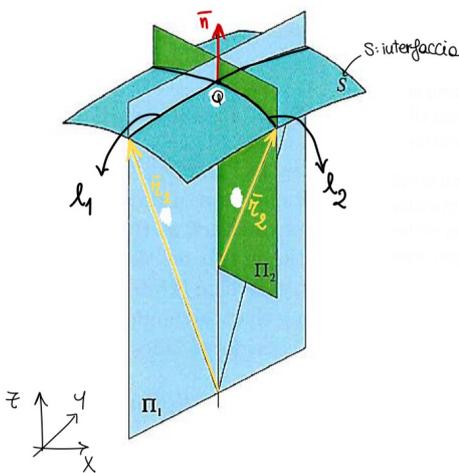
Curvatura

Le interfacce sono superfici bidimensionali, trovo la curvatura nel seguente modo:

Identifico un punto Q sulla superficie di interfaccia e traccio la normale;

Identifico due piani ortogonali tra loro (qualsiasi, perché la curvatura è indipendente da questa scelta) perpendicolari alla superficie e passanti per Q;

Identifico i raggi di curvatura r_1 e r_2 .



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

Se l'interfaccia è cilindrica ($r_1 = \text{inf}$ e $r_2 = \text{raggio del cilindro } R$) $\rightarrow \kappa = 1/R$. La pressione è maggiore all'interno.

Se l'interfaccia è sferica ($r_1 = r_2 = R$) $\rightarrow \kappa = 2/R$. La pressione è maggiore all'interno.

In questi due casi, l'effetto di Y-L diventa più importante al diminuire delle dimensioni della fase dispersa.

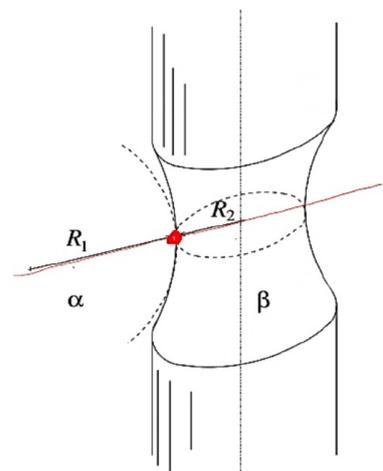
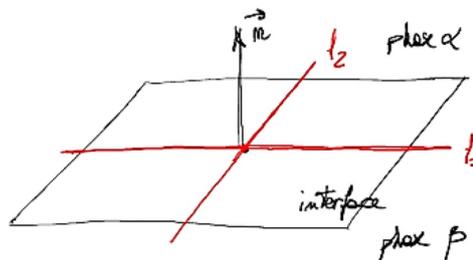
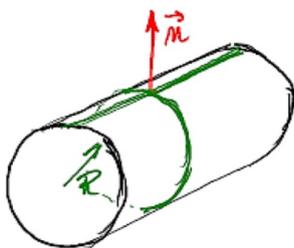
Se l'interfaccia è piana ($r_1 = \text{inf}$; $r_2 = \text{inf}$) $\rightarrow \kappa = 0$ \rightarrow non si ha salto di pressione.

Se l'interfaccia è a sella (i due raggi hanno segno opposto) $\rightarrow \kappa = 1/R_1 + 1/R_2$. Se $R_1 > R_2$ (come nel disegno) \rightarrow la pressione è maggiore all'interno.

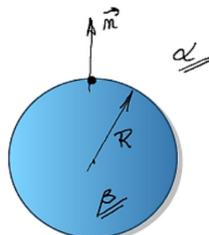
$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\gamma}{R}$$

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

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

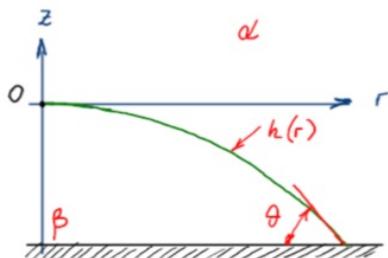


$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \frac{2\gamma}{R}$$



Utilizzi dell'equazione di Y-L:

1. Nota la forma dell'interfaccia, trovo la curvatura κ e ottengo il salto all'interfaccia;
2. Nota la distribuzione della pressione sull'interfaccia (la pressione nelle regioni monofasiche è assunta idrostatica e calcolabile con la legge di Stevino), trovo una EDO, la cui risoluzione permette di ottenere un profilo dell'interfaccia $h(x)$. La curvatura di una generica superficie assialsimmetrica $h(x)$ dipende dalle derivate, quindi applicando Young ottengo una EDO. Per risolverla è necessario applicare due condizioni al contorno (il punto più alto della goccia ha derivata nulla ed è preso come punto di origine) e una condizione relativa all'angolo di contatto (proprietà intrinseca del fluido, quindi è fissato). In particolare, si assume che il fluido formi un angolo di contatto costante con solido su cui è depositato.



$$P_{\beta 0} - P_{\alpha 0} - (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha})g (h - z_0) = -\gamma \left\{ \frac{h''}{[1 + (h')^2]^{\frac{3}{2}}} + \frac{h'}{r[1 + (h')^2]^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

Le condizioni al contorno sono:

1. L'origine si trova sulla sommità, quindi nell'origine l'elevazione è nulla:
 $in\ r = 0, \quad h = 0$
2. Sulla sommità ha derivata prima nulla, per ragioni di simmetria:
 $in\ r = 0, \quad h' = 0$
3. Al raggio massimo (footprint) R la funzione ha angolo di contatto pari a θ
 $in\ r = R, \quad h' = \tan(\pi - \theta)$

Caratteristiche geometriche dell'interfaccia tra fluidi

Angolo di contatto:

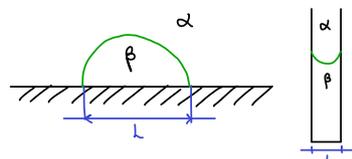
caratteristica intrinseca del fluido.

Numero di Eotvos:

permette di stimare qualitativamente la forma dell'interfaccia F-F. È definito come il rapporto tra forza di gravità e forza di capillarità a cui è soggetto il sistema.

$$E_0 = \frac{\text{gravità}}{\text{Capillarità}} = \frac{g \cdot m}{\gamma L} \quad \uparrow \quad \frac{L^2 g \Delta \rho}{\gamma}$$

$$m = V (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha}) = L^3 (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha}) = L^3 \Delta \rho$$



Dipende dalla lunghezza caratteristica del sistema (nel caso di una goccia depositata su un solido L è il diametro massimo della goccia) e dalla differenza tra la densità dei due fluidi (se goccia su solido in aria, allora tra liquido e aria).

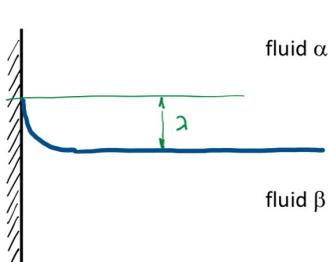
Se $E_0 \ll 1 \rightarrow$ prevale la capillarità e la goccia di liquido è approssimabile come sferica (vedi immagini).

Se $E_0 \gg 1 \rightarrow$ prevale l'effetto della gravità \rightarrow la goccia è più distesa, la sezione trasversale tende a diventare piana.

Se $E_0 = 0 \rightarrow$ le superfici hanno curvatura costante.

Lunghezza capillare:

È l'altezza di un menisco su una superficie verticale, quando l'angolo di contatto è nullo. È una proprietà della coppia di fluidi. Da una risoluzione analitica dell'equazione di Young-Laplace si ottiene:



$$\lambda^2 = \frac{2\gamma}{\Delta \rho \cdot g}$$

$$\Rightarrow E_0 = 2 \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2$$

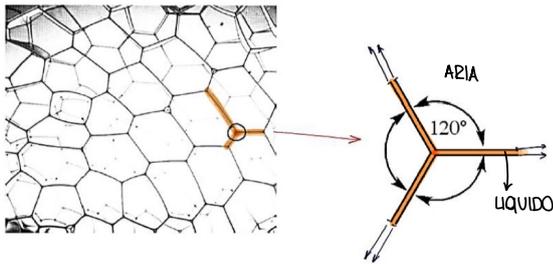
\longrightarrow se $L < 0.1 \lambda$, la forma è governata dall'effetto di capillarità;

se $L > 10 \lambda$, la forma dipende dalla gravità.

Nel calcolo del coefficiente di spreading, si tiene conto del valore delle tensioni interfacciali delle sostanze pure. Ma alcuni liquidi, mantenuti a contatto per un certo intervallo di tempo, possono dissolversi e adsorbirsi, facendo variare le loro tensioni.

Ad esempio: goccia di benzene in acqua, all'inizio $S > 0$ → si diffonde. Poi il benzene si discioglie in acqua e si adsorbe all'interfaccia acqua-aria → la tensione superficiale dell'acqua si abbassa. Contemporaneamente, molecole di acqua si disciolgono nel benzene e migrano verso l'aria → la tensione superficiale del benzene si abbassa (lievemente). Quindi, si ricalcola S , che è negativo → si forma la lente di benzene sull'acqua.

Esempio: **schiume**, hanno una struttura a celle. Sono costituite da lamelle di liquido, le cui due facce sono a contatto con gas. L'unico modo per ottenere una struttura bilanciata meccanicamente, è quella di avere angoli di 120° tra le lamelle.



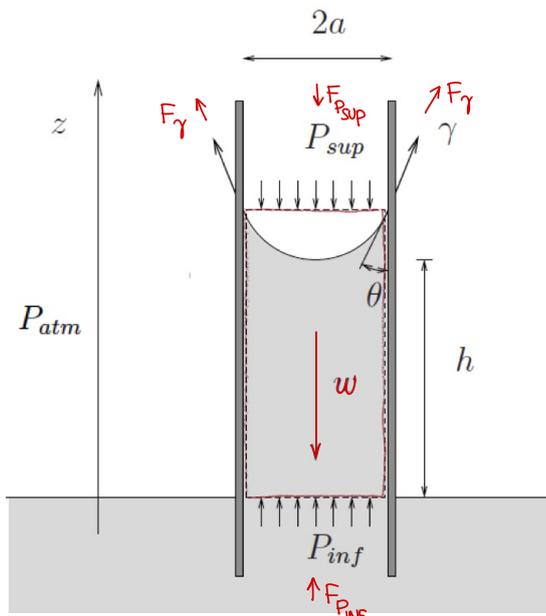
MISURAZIONE TENSIONE SUPERFICIALE (L-G)

Si analizza il fenomeno di crescita capillare, ovvero si osserva l'elevazione del menisco di liquido che si forma all'interno di un capillare parzialmente immerso nel liquido stesso. Si può trovare l'altezza del menisco in due modi:

Approssimazione bilancio delle forze

Si considera l'altezza del menisco molto maggiore del raggio del capillare: $h \gg a$.

Le forze agenti sul menisco sono legate alle pressioni (sulla superficie e sul fondo del capillare), alla gravità e alla tensione superficiale.



LUNGO ϵ :

$$F_{TOT} = F_{P_{inf}} + 2F_{\gamma} \cos\theta - F_{P_{sup}} - w = 0$$

$$F_{P_{inf}} = P_{inf} \cdot A = P_{inf} \pi a^2$$

$$F_{P_{sup}} = P_{sup} \pi a^2$$

$$F_{\gamma} = \gamma \cdot \text{circonf} = \gamma \pi a$$

$$w = m \cdot g = V \rho g \sim \pi a^2 h \rho g$$

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

La densità del gas è trascurabile, quindi si ipotizza che sulla superficie superiore la pressione sia pari a quella atmosferica. La pressione del fluido segue la legge idrostatica di Stevino (dipende dall'altezza), quindi la pressione sul fondo del capillare è pari a quella atmosferica.

$$P_{inf} = P_{sup} = P_{atm}$$

$$\Rightarrow 2\pi a \gamma \cos\theta = \pi a^2 h \rho g \longrightarrow h = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho g a}$$

$$(*) \text{ Se } \theta < 90^\circ \Rightarrow \cos\theta > 0 \Rightarrow h \uparrow$$

DIMOSTRAZIONE

Sistema monocomponente liquido-gas in equilibrio → vale l'uguaglianza tra i potenziali chimici, i quali coincidono con l'energia libera di Gibbs molare. Si studia il sistema a T costante.

$$\text{Equilibrio: } \mu_L = \mu_V \longrightarrow \tilde{G}_L(P_{L,eq}, T) = \tilde{G}_V(P_{V,eq}, T)$$

$$\text{Per interfaccia piana: } P_{L,eq} = P_{V,eq} = P_{V,eq}^\infty \longrightarrow \tilde{G}_L(P_{V,eq}^\infty) = \tilde{G}_V(P_{V,eq}^\infty)$$

Nel caso di **interfaccia curva**, le due pressioni non sono uguali → si deve trovare l'equazione per l'energia libera di Gibbs. Integro il differenziale tra uno stato in cui l'interfaccia è piana (quindi la pressione è pari alla tensione di vapore nominale) e uno stato generico in cui l'interfaccia è curva.

$$d\tilde{G}(P,T) = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T}\right)_P dT = \tilde{V} dP$$

$$\text{PER LIQUIDO: } \int_{\tilde{G}(P_{V,eq}^\infty)}^{\tilde{G}(P_{L,eq})} d\tilde{G}_L = \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{L,eq}} \tilde{V}_L dP \longrightarrow \tilde{G}_L(P_{L,eq}) = \tilde{G}_L(P_{V,eq}^\infty) + \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{L,eq}} \tilde{V}_L dP$$

$$\text{PER VAPORE: } \int_{\tilde{G}(P_{V,eq}^\infty)}^{\tilde{G}(P_{V,eq})} d\tilde{G}_V = \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{V,eq}} \tilde{V}_V dP \longrightarrow \tilde{G}_V(P_{V,eq}) = \tilde{G}_V(P_{V,eq}^\infty) + \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{V,eq}} \tilde{V}_V dP$$

$$\text{Dall'uguaglianza: } \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{L,eq}} \tilde{V}_V dP = \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{L,eq}} \tilde{V}_L dP$$

$$\text{GAS PERFETTO: } \tilde{V}_V = \frac{RT}{P}$$

$$\int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{L,eq}} \tilde{V}_V dP = RT \ln \frac{P_{L,eq}}{P_{V,eq}^\infty}$$

DENSITÀ LIQUIDO COSTANTE → $\tilde{V}_L = \text{cost.}$

$$\tilde{V}_L \int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{L,eq}} dP = \tilde{V}_L \left[\int_{P_{V,eq}^\infty}^{P_{V,eq}} dP + \int_{P_{V,eq}}^{P_{L,eq}} dP \right]$$

$$= \tilde{V}_L \left[(P_{V,eq} - P_{V,eq}^\infty) + (P_{L,eq} - P_{V,eq}) \right]$$

TRASCURABILE

$$\sim \tilde{V}_L (P_{L,eq} - P_{V,eq}^\infty)$$

$$\text{YOUNG-LAPLACE: } P_{L,eq} - P_{V,eq}^\infty = \gamma_L K$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{P_{L,eq}}{P_{V,eq}^\infty} = \tilde{V}_L \gamma_L K \longrightarrow P_{L,eq} = P_{V,eq}^\infty \exp \left\{ \frac{\gamma_L \tilde{V}_L K}{RT} \right\}$$

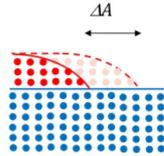
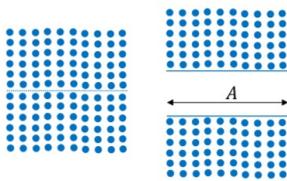
CAPITOLO 2: INTERFACCE SOLIDE

Incremento della superficie di interfaccia

Quando si estende un'interfaccia fluida, la densità delle molecole presenti sulla superficie non varia → si è parlato di estensione plastica.

Per le interfacce solide si può avere un incremento della superficie di interfaccia:

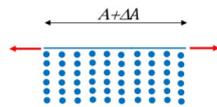
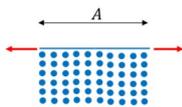
- mantenendo la densità molecolare costante (**estensione plastica, $n = \text{cost}$, meccanismi con creazione di nuove interfacce**). Avviene durante il processo di bagnatura della superficie solida da parte di un fluido: le molecole del bulk di liquido, si spostano lungo l'interfaccia, sostituendosi a quelle del gas e facendo aumentare l'interfaccia solido-liquido. Un'altra possibile estensione elastica si verifica quando si taglia un solido: si generano due nuove superfici solide con uguale densità di partenza.



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

↳ ENERGIA SUPERFICIALE (S-G)
○ INTERFACCIALE (S-L, S-S)

- facendo variare la densità molecolare superficiale (**estensione elastica, $N = \text{cost}$**). Quando si applica una forza per stirare la superficie del solido, il numero di molecole all'interfaccia non varia, ma aumenta la loro distanza → la densità molecolare superficiale diminuisce. Il lavoro reversibile (ideale, se trascuri fenomeni irreversibili come scorrimento tra molecole) per estendere un'interfaccia piana di dA mediante estensione plastica è dato dal prodotto tra dA e lo sforzo superficiale/interfaciale g .

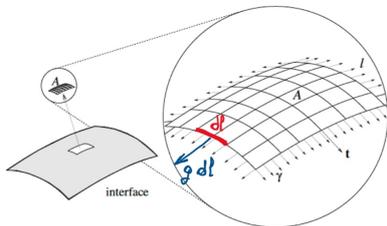


Membrana all'eq. meccanico

FORZA DI TRAZIONE: $d\bar{F} = g dl$

$$dW_{rev} = \int_e dF dx = g dA$$

↳ SFORZO SUPERFICIALE
○ INTERFACCIALE



Quindi, a seconda di come avviene il fenomeno di estensione si utilizza g o γ .

- Estensione plastica, quando si genera una nuova interfaccia: si utilizza l'energia interfaciale/superficiale γ .
- Estensione elastica, quando si estende l'interfaccia già esistente: si utilizza lo sforzo superficiale/interfaciale g .

Nel caso delle interfacce fluide, tutti i processi di estensione avvengono attraverso la generazione di nuove interfacce → lavoro per estendere superficie = lavoro per generare nuova interfaccia → $g = \gamma$.

Nei cristalli (fortemente anisotropi) dipendono dalla direzione cristallografica. (Noi trattiamo sempre isotropi amorfi).

Relazione tra energia superficiale γ e stress superficiale g (Eq di Shuttleworth)

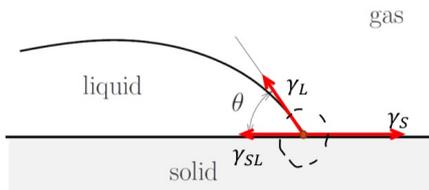
Si considera un sistema chiuso a temperatura costante e monocomponente. Si ha una lastra solida (con area superficiale A) in equilibrio col suo vapore. Da questa lastra, se ne vogliono ottenere due con area maggiore; per fare ciò si può:

1. tagliare nel senso dello spessore e stretchare;
2. estendere la superficie e tagliare a metà spessore.

Calcolo i due lavori reversibili necessari ad effettuare questi processi. Durante il taglio si creano due nuove interfacce, la densità molecolare rimane costante → per calcolare il lavoro uso γ . Per estendere la superficie, la densità diminuisce → utilizzo g . Si ha una componente di lavoro aggiuntiva, che tiene conto del lavoro necessario per estendere il bulk di solido. Inoltre, in un sistema a T e V costanti, il lavoro è uguale alla variazione dell'energia libera di Helmholtz (i due sono uguali).

EQUAZIONE DI YOUNG

Permette di calcolare l'angolo di contatto che si forma tra fasi solida-liquida-gas, in condizioni di equilibrio termodinamico, quando al superficie del solido è liscia e omogenea. Avere condizioni di equilibrio significa che: liquido, solido e gas sono in equilibrio → il liquido è parzialmente evaporato (il vapore è saturo di vapore del liquido, il quale per poter evaporare dev'essere alla sua tensione di vapore) ed è parzialmente adsorbito sulla superficie del solido (quindi l'energia superficiale del solido γ_s è diversa rispetto a quella della sostanza pura). In queste condizioni, l'angolo di contatto dipende dalle energie superficiali → è una proprietà intrinseca delle sostanze in contatto.



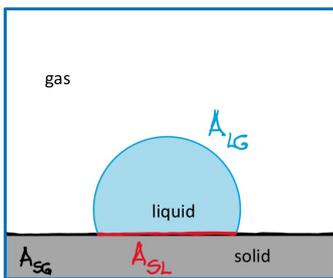
DAL BILANCIO DELLE FORZE su pt della linea di contatto.

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

DIMOSTRAZIONE TERMODINAMICA

Sistema a T e V costanti, contenente solido, su cui è depositata una goccia di liquido, entrambi a contatto con un gas. Si ipotizza che $E_0 \ll 1$ → la goccia è perfettamente circolare. Il liquido può assumere forme diverse a seconda del raggio di contatto e dell'angolo di contatto.

Quando si è in condizione di equilibrio → l'energia libera di Helmholtz F è minima. Questa energia è funzione delle aree delle superfici di interfaccia, le quali sono funzione del raggio della goccia. $A(L-G)$ è funzione anche dell'altezza della goccia, la quale dipende dal raggio.



All'equilibrio: F è minima → $\frac{dF(a)}{da} = 0$

$$F(A_{SL}(a), A_{SG}(a), A_{LG}(a,h))$$

$$\frac{dF}{da} = \left(\frac{\partial F}{\partial A_{SL}}\right)_{T,V} \frac{dA_{SL}}{da} + \left(\frac{\partial F}{\partial A_{SG}}\right)_{T,V} \frac{dA_{SG}}{da} + \left(\frac{\partial F}{\partial A_{LG}}\right)_{T,V} \frac{dA_{LG}}{da}$$

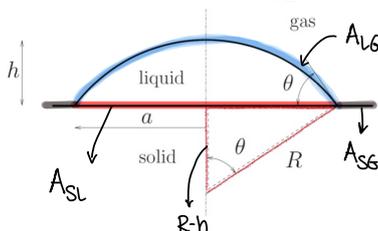
$$\hookrightarrow \frac{dA_{LG}(a,h)}{da} = \frac{\partial A_{LG}}{\partial a} + \frac{\partial A_{LG}}{\partial h} \frac{dh}{da}$$

A T e V costanti, il lavoro reversibile per estendere plasticamente una superficie è uguale alla variazione dell'energia libera di Helmholtz.

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

$$\left. \begin{aligned} @_{T,V} = \text{const} : dF &= dW_{rev} \\ dF &= \gamma dA \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial A_{SL}}\right)_{T,V} = \gamma_{SL} \quad (\text{e analogo per altre})$$

$$\Rightarrow \frac{dF}{da} = 0 = \gamma_{SL} \frac{dA_{SL}}{da} + \gamma_s \frac{dA_{SG}}{da} + \gamma_L \left(\frac{\partial A_{LG}}{\partial a} + \frac{\partial A_{LG}}{\partial h} \frac{dh}{da} \right)$$



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

$$A_{SG} = \text{const} - \pi a^2 \rightarrow \frac{dA_{SG}}{da} = -2\pi a$$

$$A_{LG} = \pi(a^2 + h^2) \rightarrow \frac{\partial A_{LG}}{\partial a} = 2\pi a \quad ; \quad \frac{\partial A_{LG}}{\partial h} = 2\pi h$$

$$\text{Volume calotta sferica: } V = \frac{\pi}{6} (3a^2 h + h^3) \rightarrow dV = \frac{\partial V}{\partial a} da + \frac{\partial V}{\partial h} dh = \frac{\pi}{6} (3 \cdot 2ah) da + \frac{\pi}{6} (3a^2 + 3h^2)$$

$$dV = 0 \quad (\text{sistema chiuso})$$

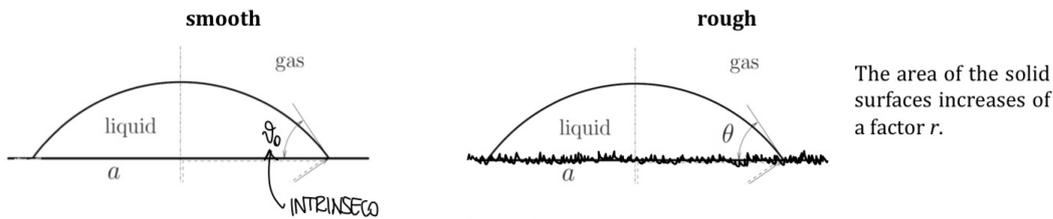
$$\Rightarrow \pi a h da + \frac{\pi}{2} \underbrace{(a^2 + h^2)}_{2Rh \text{ (pitagora al triangolo rosso)}} dh = 0 \rightarrow \frac{dh}{da} = - \frac{2\pi a h}{2\pi R h} = - \frac{a}{R}$$

Equazione di Wenzel

$$\cos \theta = \cos \theta_0 \cdot r$$

$r = \frac{A}{A_0} > 1$ ← sup reale
 ← sup ideale liscio
 FATTORE DI RUGOSITÀ (microscopica)
 θ_0 è ANGOLO DI CONTATTO INTRINSECO (re sup liscio → Young)

DIMOSTRAZIONE



$$r = \frac{A}{A_0} \rightarrow A = A_0 \cdot r \Rightarrow A_{SL} = A_{SL}^0 \cdot r = \pi a^2 r$$

$$A_{SG} = (\cos \theta - \pi a^2) r$$

la sup liquida rimane sempre smooth. $A_{LG} = A_{LG}^0 = \pi (a^2 + h^2)$

All'equilibrio: $\frac{dF}{da} = 0$

$$\frac{dF}{da} = \left(\frac{\partial F}{\partial A_{SL}} \right)_{T,V} \frac{dA_{SL}}{da} + \left(\frac{\partial F}{\partial A_{SG}} \right)_{T,V} \frac{dA_{SG}}{da} + \left(\frac{\partial F}{\partial A_{LG}} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial A_{LG}}{\partial a} + \frac{\partial A_{LG}}{\partial h} \frac{dh}{da} \right)$$

$\parallel \gamma_{SL}$ $\parallel 2\pi a r$ $\parallel \gamma_S$ $\parallel -2\pi a r$ $\parallel \gamma_L$ \parallel

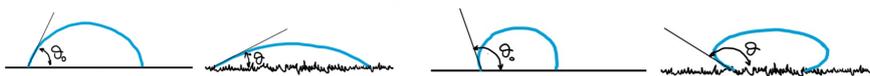
\parallel $2\pi a \cos \theta$
 (vedi dim Young)

$$\Rightarrow \gamma_{SL} r - \gamma_S r + \gamma_L \cos \theta = 0 \rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} r$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\cos \theta_0 \text{ (da Young)}}$

Aumentando il fattore di rugosità microscopica r, aumenta l'effetto dovuto all'angolo di contatto intrinseco:

- se $\theta_{\text{intrinseco}} < 90^\circ \rightarrow$ la superficie è bagnabile \rightarrow se aumento r, aumenta anche la bagnabilità
- se $> 90^\circ$, aumentando r aumenta la non bagnabilità.



Equazione di Cassie-Baxter

Le superfici reali non hanno composizione chimica omogenea, possono essere viste come somma di una serie di aree infinitesime, ognuna con composizione chimica differente. L'influenza di queste eterogeneità sull'angolo di contatto sono descritte dall'equazione di Cassie-Baxter:

$$\cos \theta = \sum_{i=1}^n \phi_i \cos \theta_i$$

ϕ_i ← FRAZIONE DI AREA occupata dall'elemento i-esimo
 θ_i ← ANGOLO CONTATTO INTRINSECO elemento i-esimo

CAPITOLO 3 - CARATTERIZZAZIONE SISTEMI COLLOIDALI

CARATTERIZZAZIONE SINGOLE PARTICELLE

Se le particelle hanno uguale dimensione nelle tre direzioni sono dette isometriche, altrimenti sono anisotropiche.

Le prime sono descritte attraverso sfere equivalenti, le seconde come ellissoidi di rotazione equivalenti.

ISOMETRICHE

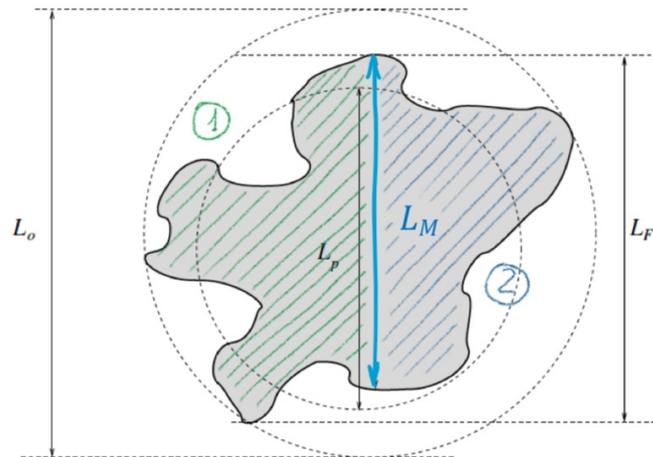
Possono essere approssimate con delle sfere equivalenti → per definire la loro dimensione è sufficiente definire il diametro:

- Se si considera una sfera equivalente avente uguale superficie della particella → diametro associato alla superficie
- Se la sfera equivalente ha uguale volume della particella → diametro associato al volume
- Se la sfera equivalente ha densità unitaria (pari a quella dell'acqua) → diametro aerodinamico
- Se la sfera equivalente ha densità uguale a quella della particella → diametro di Stokes

$$L_S = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad ; \quad L_V = \sqrt{\frac{6V}{\pi}}$$

È possibile definire il diametro eseguendo analisi ad immagini:

- Diametro esterno: diametro della più piccola sfera che contiene completamente la particella (L_o)
- Diametro dell'area proiettata: diametro della sfera che ha area proiettata uguale a quella della particella (L_p)
- Diametro di Feret: distanza tra i due punti più esterni della particella (L_F)
- Diametro di Martin: una linea divide la particella in due parti uguali, la lunghezza della particella lunga questa linea è il diametro di Martin. (L_M)



CARATTERIZZAZIONE AGGREGATI

Gli aggregati possono essere caratterizzati attraverso:

- il numero di particelle primarie che li costituiscono → q
- la loro lunghezza caratteristica → L, che è due volte il raggio di rotazione:

RAGGIO DI ROTAZIONE per aggregato formato da q particelle identiche: $R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q r_i^2}{q}}$ → $q = k \cdot L^d$

I due parametri sono legati tra loro: q è proporzionale alla dimensione caratteristica elevata ad un esponente d, che definisce la dimensione dei frattali:

- aggregati compatti (ottenuti da un sistema stabile, sottoposto ad aggregazione forzata): d=3;
- aggregati non compatti (aggregazione più rapida): d=1.5-3.

CAPITOLO 4 - NUCLEAZIONE E CRESCITA

In un sistema disperso, nel tempo, si può assistere parallelamente a fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e breakup.

La nucleazione consiste nella nascita di nuove particelle microscopiche.

La crescita è una variazione continua delle dimensioni delle particelle. Può essere positiva, se le particelle aumentano di dimensione o negativa se diminuiscono.

Esempi di processi monocomponente:

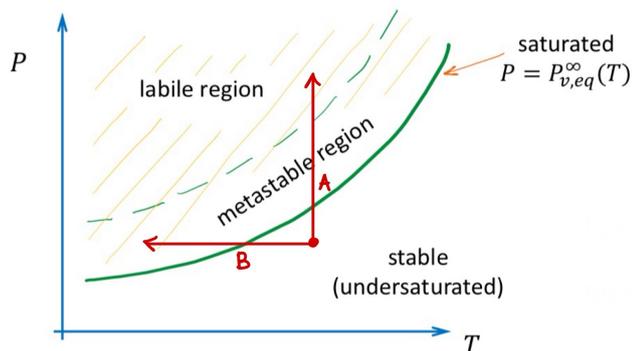
- condensazione (V → L): nucleazione e crescita positiva di gocce di liquido a partire dal suo vapore
- ebollizione (L → V): nucleazione e crescita di bolle di gas a partire dal suo liquido
- solidificazione (L → S): nucleazione e crescita di un solido a partire dal suo liquido

Esempi di processi multicomponente:

- cristallizzazione (solvente → soluto + solvente): nucleazione e crescita di un soluto a partire da una soluzione (sistema bicomponente oppure, se il soluto è ionico, il sistema è tricomponente: anioni, cationi e solvente)
- degasaggio: generazione di bolle di gas inizialmente disciolte in soluzione.

CONDENSAZIONE

Si formano gocce di liquido dal suo vapore. Il processo può avvenire abbassando la temperatura (b) o aumentando la pressione (a). In figura è riportato un ingrandimento del DDS, che permette di osservare quello che accade all'inizio della transizione di fase (nel diagramma di stato sono presenti le fasi stabili, mentre in questo caso l'unica fase stabile è quella sotto alla curva di saturazione).



Supersaturazione: $S = \frac{P}{P_{v,eq}^{\infty}}$
 (distanza verticale tra il punto del sistema e la curva $P_{v,eq}^{\infty}(T)$)

All'inizio della condensazione, si passa da vapore stabile a vapore sovrassaturo (instabile) → si può definire la supersaturazione come il rapporto tra la pressione del punto che identifica le condizioni del sistema e la tensione di vapore.

La zona di vapore instabile è stata suddivisa da Ostwald in:

- regione labile: può avvenire nucleazione e crescita positiva
- regione metastabile: si può avere solo crescita positiva delle particelle già presenti

La zona al di sotto della curva di saturazione è detta stabile: il vapore è la fase stabile, quindi se si porta una goccia di liquido in queste condizioni evapora.

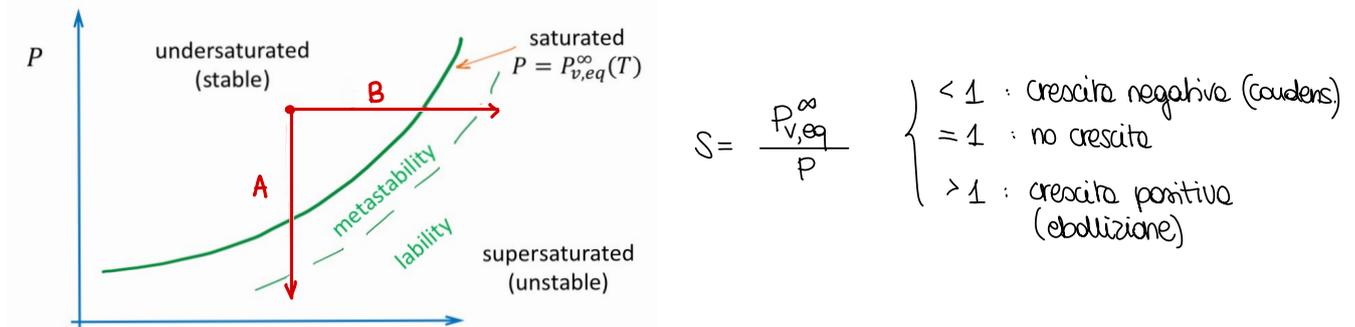
Si può passare da una zona all'altra agendo sulla P → facendo variare la supersaturazione. Quindi la supersaturazione è la forza spingente del processo; le velocità di nucleazione e crescita dipendono da essa.

Per avere crescita è sufficiente entrare nella regione metastabile → S dev'essere maggiore di 1 (se = 1 si è sulla curva di saturazione, se <1 si ha evaporazione perché si entra nella regione stabile). La velocità di crescita cresce linearmente con S.

Per avere anche nucleazione è necessario entrare nella regione labile → si deve raggiungere un valore di S critico. Prima di tale valore, la velocità di nucleazione è trascurabile rispetto a quella di crescita.

EBOLLIZIONE

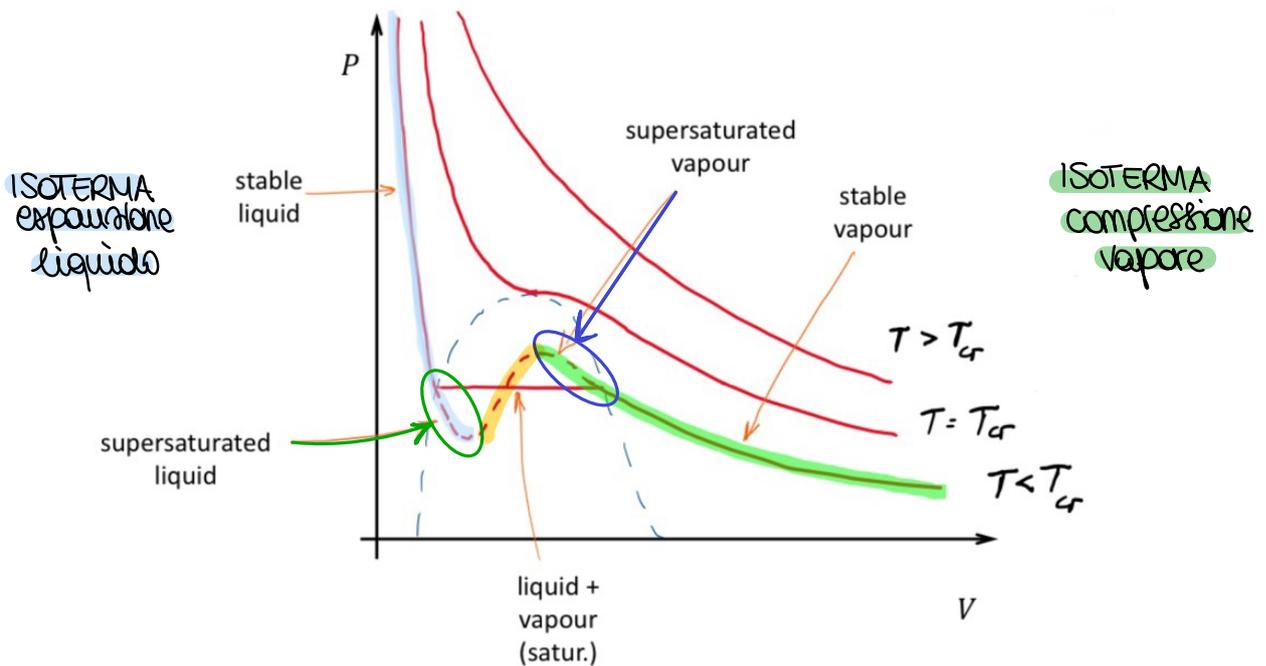
Per avere evaporazione si deve passare dalla zona in cui il liquido è stabile a quella in cui si iniziano a formare le prime bolle di gas. Si può abbassare a pressione o alzare la temperatura. La forza spingente è la supersaturazione, che è inversa rispetto a quella definita in precedenza. È la forza spingente del processo, se $S > 1$ si ha crescita positiva delle bolle.



Liquido e vapore supersaturi

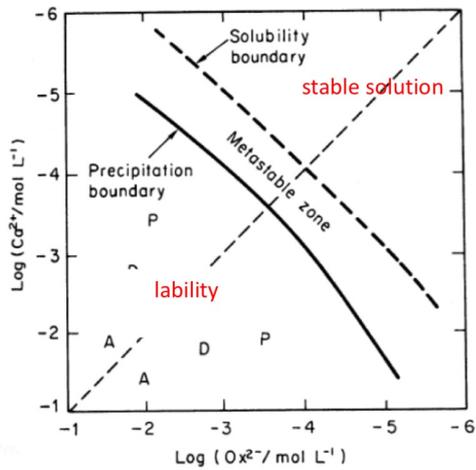
L'equazione di stato di VdW spiega che a $T < T_c$ si possono avere vapore o liquidi supersaturi. Dalle curve isoterme nel grafico di Clapeyron si può osservare che:

- per $T > T_c$, la curva è monotona decrescente: dal passaggio dal liquido al vapore si osserva una diminuzione della P e un aumento del volume \rightarrow espansione
- per $T < T_c$, la curva entra in un campo bifasico per cui coesistono fase liquida e fase vapore. Teoricamente, la curva assume la forma tratteggiata. Osservando quello che avviene per un liquido (espansione), quando si entra nella regione bifasica, per i primi istanti è possibile raggiungere una condizione metastabile in cui il liquido è supersaturo. La zona centrale (gialla) rappresenta una condizione in cui si ha un aumento simultaneo di V e di P \rightarrow non è reale. Nella realtà, quando si raggiunge l'equilibrio, si segue il tratto orizzontale, che identifica la transizione di fase (isobara). Analogamente, se si osserva l'isoterma di compressione del vapore, quando si entra nella regione bifasica, inizialmente si raggiunge una condizione metastabile in cui il vapore è supersaturo. Questi due tratti in cui le fasi sono supersature sono sufficientemente stabili da essere studiati sperimentalmente.



Se il soluto è parzialmente solubile:

- si passa nella zona instabile se si supera la curva di solubilità K_{ps} → vale la formula della supersaturazione precedente
- la nucleazione avviene grazie alla precipitazione → la curva di precipitazione divide la regione metastabile (di sola crescita) da quella labile (in cui si ha anche nucleazione).



Storia di cristallizzazione

In tutti i casi si ottiene cristallizzazione somministrando calore al sistema, che permette l'evaporazione del solvente e fa aumentare la concentrazione del soluto. In base alla quantità di calore somministrata (quindi alla storia di cristallizzazione) si può controllare la dimensione e il numero dei cristalli.

Quando la concentrazione del soluto supera la solubilità si entra nella regione metastabile, dove può avvenire solo crescita. Ma all'inizio non avendo cristalli già formati non si ha crescita.

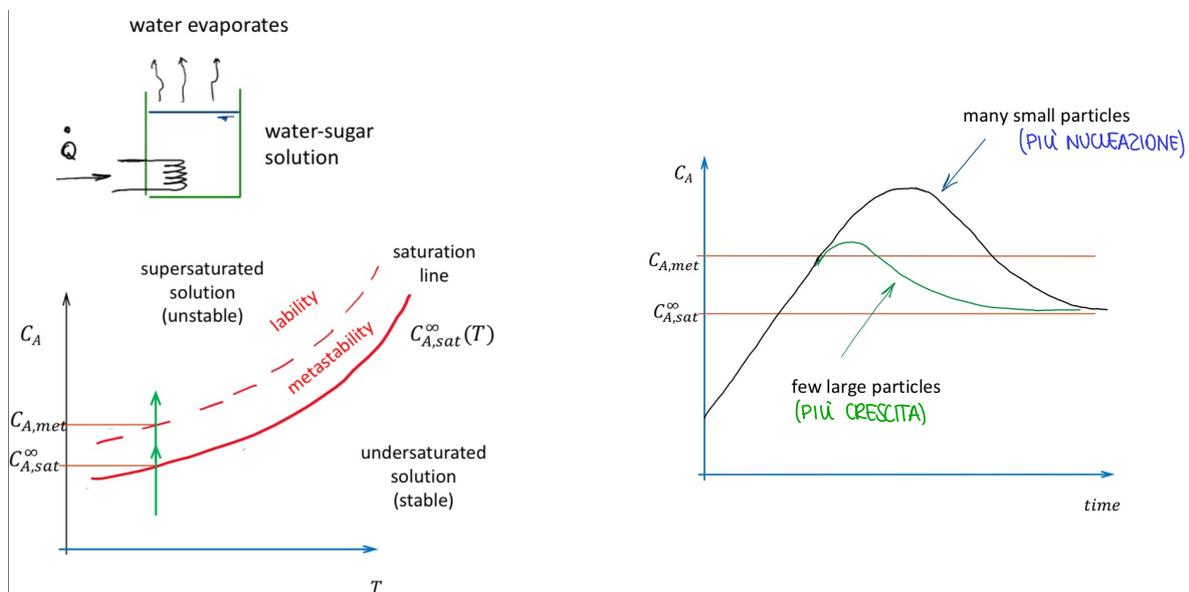
Raggiunta una concentrazione tale da permettere di superare la curva di separazione della zona metastabile da quella labile ha inizio la nucleazione. In base alla quantità di calore somministrata si può rimanere di più o di meno in questa zona → si può avere nucleazione più o meno spinta.

Nucleazione e crescita fanno diminuire la concentrazione di soluto; evaporazione la fa aumentare.

Se dopo che si ha avuto nucleazione, si diminuisce la quantità di calore → diminuisce l'evaporazione → si ritorna nella zona metastabile → i pochi nuclei accrescono molto.

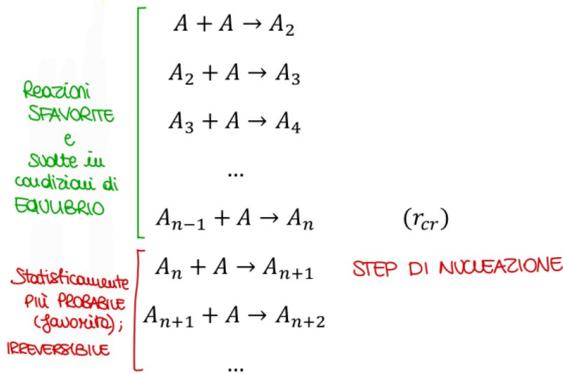
Se invece, si continua a rimanere nella zona labile per tempo più lungo → si formano molti nuclei, che accrescono poco.

In entrambi i casi, dopo un intervallo di tempo sufficientemente lungo, si ritorna alla condizione di equilibrio: la curva della concentrazione tende asintoticamente al valore di saturazione.



TEORIA CLASSICA (dinamica del processo di nucleazione omogenea)

Se si considera un sistema formato da molecole, queste possono collidere formando cluster di dimensione sempre crescente. Finché il cluster non raggiunge la dimensione critica, non è stabile → si hanno una serie di reazioni reversibili di equilibrio. La crescita di questi cluster è termodinamicamente sfavorita, ma statisticamente, per la legge dei grandi numeri, qualche cluster accresce fino a raggiungere la dimensione critica → si raggiunge lo step di nucleazione, si forma un nucleo stabile. Il nucleo tende termodinamicamente ad accrescersi (reazioni irreversibili perché è statisticamente improbabile che si torni indietro a cluster più piccoli).



La velocità di nucleazione J è il numero di nuclei stabili che si formano nell'intervallo di tempo e nel volume considerato. Affinché si formi un nucleo deve avvenire la collisione tra cluster di dimensione critica → la velocità di nucleazione è il prodotto tra frequenza di collisione di cluster con dimensione critica e concentrazione di cluster critici. Per tenere conto del fatto che le reazioni successive alla nucleazione sono irreversibili, si moltiplica tutto per un fattore correttivo di Zeldovich.

$$J_n = \omega \cdot C_{A_n} \cdot Z \quad \text{FAITTORE CORRETTIVO: } Z = \frac{(K_b T \ln S)^2}{8\pi v_c \sqrt{\gamma^3 K_b T}} < 1 \quad J_n \left[\frac{1}{\text{sm}^3} \right]$$

Dalla teoria cinetica dei gas si ottiene una formula per la frequenza di collisione.

Le reazioni che avvengono prima della nucleazione sono all'equilibrio → la concentrazione di cluster critici è quella all'equilibrio → segue una relazione di tipo Arrhenius.

$$\omega = \frac{P}{\sqrt{2\pi m K_b T}} 4\pi r_c^2$$

$$C_{A_n} = C_A \exp \left\{ -\frac{\Delta G(r_c)}{K_b T} \right\} = C_A \exp \left\{ -\frac{16\pi}{3} \frac{v_c^2 \gamma^3}{K_b^3 T^3 \ln^2 S} \right\}$$

$$\Rightarrow J_n = \underbrace{Z \omega C_A}_{J_0} \exp \left\{ -\frac{16\pi}{3} \frac{v_c^2 \gamma^3}{K_b^3 T^3 \ln^2 S} \right\} = J_0 \exp \left\{ -\frac{\alpha}{T^3 \ln^2 S} \right\}$$

"const = α"

Il parametro pre-esponenziale dipende dalla P, T e dalla supersaturazione in modo meno evidente rispetto all'esponenziale → trascuro la variazione e lo considero costante e pari a J_0 .

Gli unici parametri sui quali si può agire sono T e S (unico che può variare liberamente è S):

- aumentando T, si ha una diminuzione della S e una diminuzione dell'esponenziale. Questi due effetti sono opposti (il primo fa diminuire J_n e l'altro aumentarla), ma l'effetto di diminuzione della S prevale sull'altro effetto → al netto, aumentando la T si ha una diminuzione della J_n .
- a parità di T, aumentando S si ha un aumento della velocità di nucleazione J, che tende asintoticamente a J_0 . Inoltre, a T fissata, se la supersaturazione $S=1$ (sistema saturo) → la velocità di nucleazione è nulla $J_n=0$ (tempo per formare un nucleo è infinito). Fissato un volume di vapore, è stato studiato per quale valore di S inizia ad avvenire nucleazione per tempi ragionevoli (si passa dagli anni ai secondi). Per $S < 3$ la nucleazione avviene per tempi così lunghi da essere considerata trascurabile → si è nella regione metastabile. Poi si entra nella regione labile e si ha nucleazione.

FORMULA GENERALE: $J_n = J_0 \exp \left\{ -\frac{K}{\ln^2 S} \right\}$
 J_0, K : costanti empiriche

⊗ se solidificazione da liquido, forza spingente è $\Delta T \Rightarrow \ln^2 S$ è sostituito con ΔT^2

$$\rightarrow \Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \left[\frac{\pi r^3}{3} \Delta g_V + \pi r^2 \gamma_L \right]$$

$\downarrow \frac{d}{dr}$
← TROVO IMPONENDO $\left. \frac{d\Delta G}{dr} \right|_{r=r_c} = 0$

$$\frac{d\Delta G}{dr} = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 [\pi r^2 \Delta g_V + 2\pi r \gamma_L]$$

$$\left. \frac{d\Delta G}{dr} \right|_{r=r_c} = 0$$

$$\Rightarrow \pi (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 [r_c^2 \Delta g_V + 2r_c \gamma_L] = 0 \rightarrow \Delta g_V = -\frac{2\gamma_L}{r_c} \quad (\text{analogo a quello della omogenea})$$

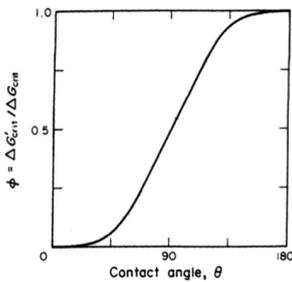
$$\Rightarrow \Delta G_{\text{NUCLEAZIONE}} = \Delta G(r_c) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \left[\frac{\pi}{3} r_c^3 \left(-\frac{2\gamma_L}{r_c} \right) + \pi r_c^2 \gamma_L \right]$$

$$- \frac{2}{3} \pi r_c^2 \gamma_L + \pi r_c^2 \gamma_L = \frac{\pi r_c^2 \gamma_L}{3}$$

Moltiplico e divido per u

$$\frac{\Delta G(r_c)}{\Delta G^{\text{HET}}} = \underbrace{\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{u}}_{f(\theta)} \cdot \underbrace{\frac{\pi r_c^2 \gamma_L}{3}}_{\Delta G^{\text{HOM}}} \longrightarrow \Delta G^{\text{HET}} = f(\theta) \Delta G^{\text{HOM}}$$

funzione correttiva sigmoide.



$\theta = 0 : f(\theta) = 0 \longrightarrow$ NON C'È BARRIERA ENERGETICA

$\theta = \frac{\pi}{2} : f(\theta) = \frac{1}{2}$

$\theta = \pi : f(\theta) = 1 \longrightarrow \Delta G^{\text{HET}} = \Delta G^{\text{HOM}} \Rightarrow$ NON C'È ADESIONE L-S, la nucleazione avviene per via omogenea.

$$\ast f(\theta) \text{ sempre } < 1 \Rightarrow \Delta G^{\text{HET}} < \Delta G^{\text{HOM}}$$

DINAMICA processo di nucleazione eterogenea

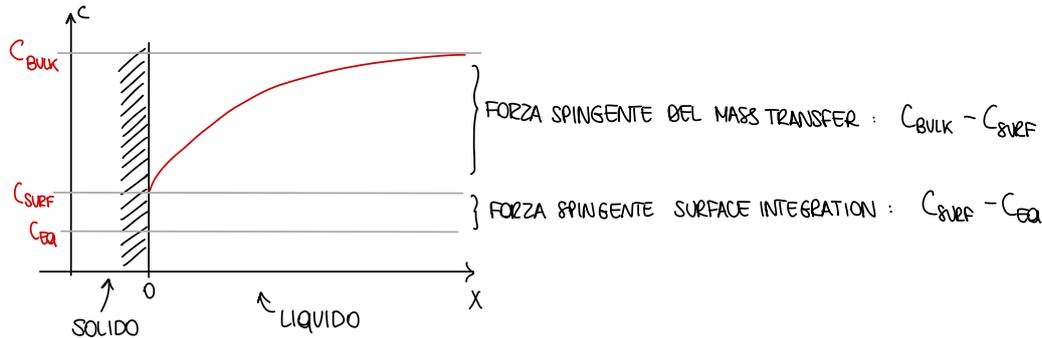
Velocità di nucleazione eterogenea, segue la stessa equazione della omogenea.

$$J_n^{\text{HET}} = J_0^{\text{HET}} \exp \left\{ -\frac{\Delta G^{\text{HET}}}{k_b T} \right\} = J_0^{\text{HET}} \exp \left\{ -\frac{f(\theta) \Delta G^{\text{HOM}}}{k_b T} \right\} \longrightarrow J_n^{\text{HET}} = J_0^{\text{HET}} \exp \left\{ -\frac{f(\theta) K}{(\ln S)^2} \right\}$$

$\frac{K}{(\ln S)^2}$

La differenza tra le due nucleazioni viene descritta dalla funzione correttiva $f(\theta)$, che dipende dall'angolo di contatto.

Si considera un sistema in cui la soluzione di soluto nel bulk è C_b ; quella superficiale del solido è C_s e quella all'equilibrio (data dall'equazione di Kelvin) è C_e . Quindi si ha un profilo di concentrazione del soluto, in funzione della distanza dalla superficie del solido:



Trasferimento di massa:

Il soluto si muove dal bulk fino alla superficie per mezzo del meccanismo di trasferimento di massa → la forza spingente del processo è la differenza di concentrazione del soluto tra bulk e surface. Le molecole di soluto si muovono → si può ottenere un'espressione per il flusso molare di soluto dal bulk all'interfaccia:

$$\dot{N}_{mt} = k_{mt} A (C_{BULK} - C_{SURF}) \rightarrow \text{Flusso molare} \left[\frac{\text{moli soluto}}{s} \right]$$

Integrazione superficiale:

Il soluto viene incorporato sulla superficie delle particelle, dove la concentrazione di soluto è quella all'equilibrio → la forza spingente è la differenza tra le due concentrazioni. Il flusso molare di particelle di soluto integrate sulla superficie è:

$$\dot{N}_{Si} = k_{Si} A (C_{SURF} - C_{EQ})^g$$

L'esponente g solitamente è dell'ordine delle unità.

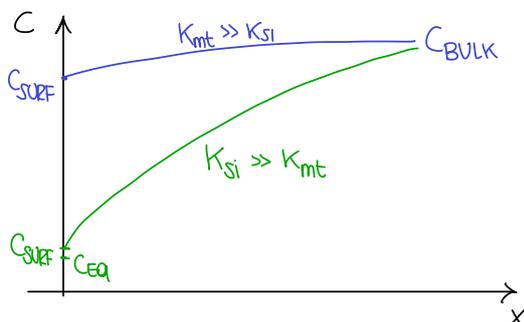
Ogni particella che arriva sulla superficie del solido dev'essere integrata → i due flussi devono essere uguali:

$$\dot{N}_{mt} = \dot{N}_{Si} = \dot{N} \rightarrow k_{mt} (C_{BULK} - C_{SURF}) = k_{Si} (C_{SURF} - C_{EQ})^g$$

C_{bulk} è nota; C_{eq} è tabulata → questa equazione permette di conoscere C_{surf} .

Se $k_{mt} \gg k_{Si} \rightarrow \dot{N}_{mt} \gg \dot{N}_{Si} \rightarrow$ le molecole che arrivano sulla superficie sono di più rispetto a quelle che possono essere integrate → il meccanismo limitante è la surface integration. Per raggiungere la condizione per cui i due flussi si eguagliano, $C_b - C_s$ deve tendere a 0 → il profilo della concentrazione è piatto e $\dot{N} = \dot{N}_{ms}$.

Se $k_{Si} \gg k_{mt} \rightarrow$ il meccanismo limitante è il trasferimento di massa → per avere l'uguaglianza dei flussi deve prevalere la sua forza spingente; $C_s - C_{eq} \rightarrow 0$.



Processo limitante: SI
 $C_{SURF} \rightarrow C_{BULK}$
 $\dot{N} \rightarrow \dot{N}_{mt}$

Processo limitante: MT
 $C_{SURF} \rightarrow C_{EQ}$
 $\dot{N} \rightarrow \dot{N}_{Si}$

DINAMICA DEL PROCESSO DI DISSOLUZIONE (crescita negativa)

Dissoluzione: particelle solide si disciolgono in un bulk di liquido. Il bulk ha concentrazione di soluto minore rispetto al solido. La forza spingente del processo è $C_s - C_b$.

Il processo è governato dal trasferimento di massa. Il meccanismo di surface integration non influenza la dinamica di dissoluzione, perché le molecole, per abbandonare la superficie del solido, non hanno la necessità di trovare gradini o angoli. Solitamente, la velocità di crescita negativa per dissoluzione cresce linearmente all'aumentare della differenza di concentrazione tra bulk e superficie.

DINAMICA DEL PROCESSO DI SOLIDIFICAZIONE (crescita positiva di solido)

Velocità di crescita del solido attraverso trasmissione di calore

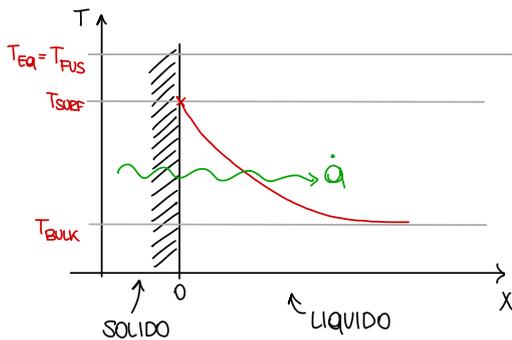
Avviene parallelamente al trasferimento di massa e alla sua integrazione sulla superficie.

Durante la solidificazione o la condensazione: si ha la crescita della fase condensata (solida o liquida) → sulla superficie di separazione tra le due fasi, avviene la transizione di fase → la reazione è esotermica → la temperatura all'interfaccia è maggiore rispetto a quella del bulk di fase liquida/vapore.

Il trasferimento di calore ha una dinamica molto più lenta rispetto ai meccanismi di mass transfer e surface integration, che quindi non sono limitanti. In particolare, durante la condensazione le interfacce fluide non oppongono resistenza all'integrazione superficiale → surface integration può essere trascurata.

Durante la solidificazione, il corpo solido genera calore → si crea un flusso di calore diretto dalla particella verso il bulk.

Per la solidificazione, il profilo delle temperature è:



Flusso di calore: $\dot{Q} = h A (T_{SURF} - T_{BULK}) = 2\pi K L (T_{SURF} - T_{BULK})$

COEFFICIENTE DI TRASPORTO $h = \frac{Nu k}{L} = \frac{2k}{L}$ per particelle piccole sferiche

conduttività termica del fluido $\sim T_{EQ} = T_{FUS}$

Si può considerare che la T della superficie del solido è uguale a quella di fusione.

Il flusso di calore è causato dalla transizione di fase liquido-solido → è uguale al calore generato con la solidificazione:

$$\dot{Q}_{SOLIDIFICAZIONE} = \dot{m} (\Delta_{fus} \hat{H})$$

Flusso di massa di particelle che solidificano: $\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\pi L^3}{6} \rho \right) = \frac{\pi}{6} \rho 3L^2 \frac{dL}{dt} = \frac{\pi \rho L^2}{2} G$

$$\Rightarrow 2\pi K L (T_{FUS} - T_{BULK}) = \frac{\pi}{2} \rho L^2 G (\Delta_{fus} \hat{H}) \longrightarrow G = \frac{4K}{\rho L (\Delta_{fus} \hat{H})} (T_{FUS} - T_{BULK})$$

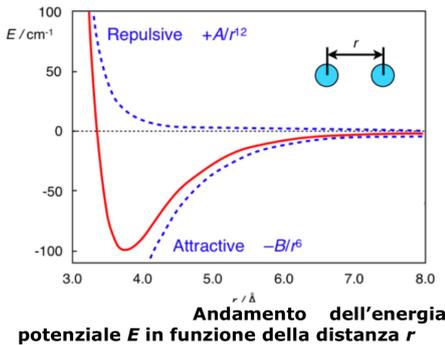
CAPITOLO 5 - FORZE DI VAN DER WAALS

Le interazioni di van der Waals si distinguono in base al loro raggio d'azione (lunghezza di decadimento):

- a corto raggio o intermolecolari: agiscono tra gli atomi/molecole (scala microscopica) → raggio d'azione dell'ordine degli angstrom;
- a lungo raggio o macroscopiche: hanno raggio d'azione dell'ordine di 10 nm. Le particelle colloidali (appartenenti alla mesoscala) sono sempre soggette a queste interazioni → sono sottoposte sempre a una forza attrattiva pervasiva.

INTERAZIONI A CORTO RAGGIO

Ogni molecola genera un campo di forze radiale F . Il potenziale di interazione tra due molecole, poste a distanza r è somma di due contributi: uno repulsivo e uno attrattivo. Entrambi tendono a 0 per $r \rightarrow \infty$ (interazioni a corto raggio), ma il repulsivo lo fa più velocemente.



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

\leftarrow REPULSIVA \rightarrow ATTRATTIVA

$$\vec{F} = - \frac{du}{dr} \hat{r} \quad \begin{cases} > 0 : \text{repulsiva} \\ < 0 : \text{attrattiva (pot crescente)} \end{cases}$$

Significato fisico del potenziale: lavoro necessario per portare una molecola (2) da distanza infinita a distanza r da un'altra molecola (immobile, che genera un campo di forze).

$$\vec{F}_1 = - \frac{du}{dr} \hat{r}$$

$$W_2(\infty \rightarrow r) = \int_{\infty}^r \vec{F}_2 \cdot d\vec{r} = - \int_{\infty}^r \vec{F}_1 \cdot d\vec{r} = \int_{\infty}^r du = u(r) - u(\infty) = u(r)$$

Interazione attrattiva

L'attrazione è causata dalle interazioni di van der Waals microscopiche, che sono dovute a:

- interazioni dipolo - dipolo, che causano **orientazione**: molecole polari hanno un loro momento di dipolo → ruotano per posizionarsi in modo tale da attrarsi. L'effetto di orientazione diminuisce all'aumentare della T , perché aumentando T aumenta la capacità delle molecole di muoversi randomicamente.
- interazioni dipolo - dipolo indotto, che provocano **induzione**: una molecola polare, interagisce con una molecola apolare, inducendo un movimento negli elettroni degli orbitali più esterni → si genera un dipolo indotto sulla seconda molecola → si hanno due dipoli che possono attrarsi.
- Interazioni dipolo istantaneo - dipolo indotto, che permettono di avere meccanismo di **dispersione**: nelle molecole, gli elettroni non sono immobili → anche in quelle apolari, per un istante si può generare un dipolo tale da influenzare un'altra molecola nelle sue vicinanze. Questo effetto dipende dalla polarizzabilità ed aumenta all'aumentare della dimensione delle molecole (perché aumenta in numero di elettroni che possono subire l'effetto).

Ad ognuno di questi meccanismi si può correlare un coefficiente β .

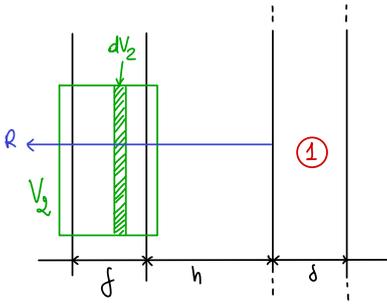
$$\beta_{\text{ORIENTAZIONE}} \propto \frac{\mu_1 \mu_2}{k_B T}$$

μ_1, μ_2 : MOMENTI DI DIPOLO delle molecole interagenti
($\mu_1 = q_1 d$; q : carica e d : distanza)

$$\beta_{\text{INDUZIONE}} \propto \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 \quad \alpha_1, \alpha_2: \text{POLARIZZABILITÀ}$$

$$\beta_{\text{DISPERSIONE}} \propto \alpha_1 \alpha_2$$

Tra piastra 2 e piastra 1:



$$V_2 = S \cdot \delta$$

$$\hookrightarrow dV_2 = S \, dR \quad h \leq R \leq h + \delta$$

$$\Rightarrow U_{P2-P1} = \int_{V_2} q_2 U_{m2-P1} dV_2 = \int_h^{h+\delta} U_{m2-P1} q_2 S \, dR$$

$$= - \frac{S \pi \beta_{12} q_1 q_2}{12} \left(\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+2\delta)^2} - \frac{2}{(h+\delta)^2} \right)$$

Se $h \ll \delta \rightarrow U_{P2-P1} = - \frac{S \pi \beta_{12} q_1 q_2}{12 h^2}$

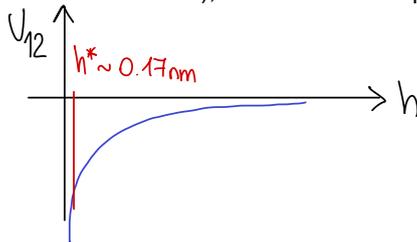
POTENZIALE DI INTERAZIONE A LUNGO RAGGIO : $U_{12} = \frac{U_{P2-P1}}{S} = - \frac{\pi \beta_{12} q_1 q_2}{12 h^2} \cdot \frac{\pi}{\pi} = - \frac{\pi^2 \beta_{12} q_1 q_2}{12 h^2 \pi} = - \frac{A_{12}}{12 \pi h^2}$

COSTANTE DI HAMAKER A_{12} (funzione del mat:
 polimeri $\sim 2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
 ceramici $\sim 5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
 metalli \uparrow)
 FUNZIONE di h

\hookrightarrow energia di interazione per unità di sup

FORZA D'INTERAZIONE : $F = - \frac{dU(h)}{dh} = - \frac{A_{12}}{6 \pi h^3}$

Diagrammando la curva $U(h)$ si osserva che per $h \rightarrow \text{inf}$, $U(h) \rightarrow 0$. Inoltre, quando i due corpi sono a contatto (per $h \rightarrow 0$), il potenziale tende a $-\text{inf}$, si ha quindi una forza attrattiva infinita \rightarrow è impossibile, perché quando si avvicinano si arriva ad una distanza h^* minima, tale per cui le nuvole elettroniche non interferiscono. Successivamente, quando si supera h^* (sperimentalmente circa 0.17 nm), le molecole si respingono \rightarrow il potenziale si annulla istantaneamente (linee verticali).



Confronto tra potenziale d'interazione attrattivo tra molecole e tra corpi macroscopici:

$$U_{12}(r) = - \frac{\beta_{12}}{r^6} \quad ; \quad U_{12}(h) = - \frac{A_{12}}{12 \pi h^2}$$

Uno dipende da r alla sesta \rightarrow all'aumentare del raggio tende a 0 più velocemente \rightarrow il suo effetto è trascurabile per raggi inferiori (già nell'ordine degli angstrom).

Il potenziale d'interazione tra corpi macroscopici, dipende dal quadrato della loro distanza \rightarrow l'effetto è ancora visibile per raggi maggiori \rightarrow sono interazioni di van der Waals a lungo raggio.

Corpi generici non piani che interagiscono

Se si risolve l'integrale U_{12} , si ottiene sempre come risultato il prodotto tra la costante di Hamaker e una funzione di decadimento $f(h, \text{forma})$, che dipende dalla distanza tra i due corpi e dalla loro forma.

$$U_{12}(h) = - A_{12} \cdot f(h, \text{forma})$$

Nel caso di lastre piane a distanza h e con spessore δ , la funzione di decadimento è funzione del rapporto δ/h :

- se le lastre sono infinitamente spesse: $\delta \rightarrow \text{inf}$ e quindi $f \rightarrow 1$
- se le lastre hanno spessore $2h$: $f = 0.8 \rightarrow$ l'energia di interazione per unità di superficie è 80% della precedente \rightarrow la maggior parte dell'energia di attrazione è causata dallo strato più esterno. Nel caso di materiali massivi, l'attrazione macroscopica di van der Waals si instaura tra i layer più esterni.

lastre piane : $U_{12}(h) = - \frac{A_{12}}{12 \pi h^2} \cdot f\left(\frac{h}{\delta}\right)$

$$f\left(\frac{h}{\delta}\right) = \left(1 + \frac{1}{\left(1 + \frac{2\delta}{h}\right)^2} - \frac{2}{\left(1 + \frac{\delta}{h}\right)^2} \right)$$

se $\delta \rightarrow \infty \cdot f \rightarrow 1 \Rightarrow U_{12}$ è max

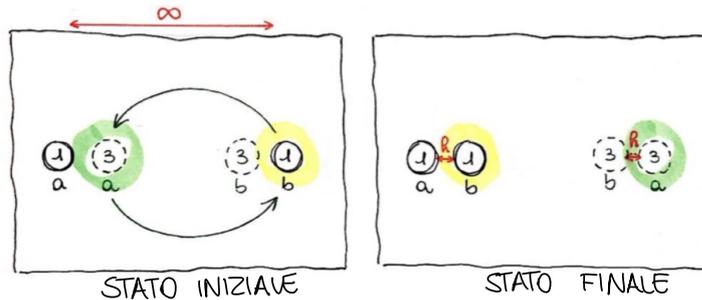
se $\delta = 2h : f = 0.8 \Rightarrow U_{12} = 0.8 U_{12, \text{max}}$

INTERAZIONI A LUNGO RAGGIO IN UN MEZZO CONDENSATO

Se i corpi macroscopici che interagiscono sono immersi nel vuoto oppure in un mezzo con densità molto bassa → il numero di molecole presenti è molto basso → il loro effetto perturbativo è trascurabile. In queste condizioni valgono le equazioni viste in precedenza.

Se i corpi che interagiscono sono immersi in una fase condensata → l'energia e la forza di interazione saranno diverse. Solitamente un medium, tende a far abbassare significativamente la costante di Hamaker (solitamente $A_{1-1} \gg A_{1-3-1}$).

Si considera un sistema contenente due corpi sferici dello stesso materiale (1) immersi in un mezzo 3. L'energia di interazione fisicamente è il lavoro da svolgere per portare una particella 1 da distanza infinita a distanza R. Quindi per trovare U, si calcola il lavoro reversibile necessario per passare da una condizione all'altra. Si considera che il sistema è a T e P costanti → il lavoro dipende solo degli stati iniziale e finale.



Per semplificare, si considerano le interazioni tra le particelle 1 e delle particelle fittizie di mezzo 3.

Stato iniziale: particelle 1 sono a distanza infinita, ma ognuna di esse ha nelle vicinanze una particella 3.

Stato finale: le particelle 1 e le 3 sono a distanza R:

Si può immaginare che per passare da uno stato all'altro c'è stato uno scambio tra una particella 3 e una 1 (le altre due sono fisse).

Lavoro per spostamento della molecola 3a: Lavoro per portarla da distanza R a distanza inf rispetto alla 1a + Lavoro per portarla da distanza infinita a distanza R dalla 3b.

Si può ignorare qualsiasi variazione di energia dovuta al mezzo → le particelle 1 e 3 risentono dello stesso effetto qualsiasi sia il mezzo → si considera l'interazione delle singole particelle 1 e 3 come fossero immerse nel vuoto.

$$U_{3A} = U_{13}(\infty) - U_{13}(R) + U_{33}(R) - U_{33}(\infty) = -U_{13}(R) + U_{33}(R)$$

$$\text{ANALOGAMENTE : } U_{1B} = U_{13}(\infty) - U_{13}(R) + U_{11}(R) - U_{11}(\infty) = -U_{13}(R) + U_{11}(R)$$

$$\Rightarrow U_{131}(R) = U_{11}(R) - 2U_{13}(R) + U_{33}(R)$$

$$\text{NEL VUOTO, tra due corpi sferici : } U_{ij}(h) = -\frac{A_{ij} a}{12h}$$

$$\Rightarrow U_{131}(R) = \underbrace{(A_{11} - 2A_{13} + A_{33})}_{A_{131}} \left(-\frac{a}{12R}\right) = -\frac{A_{131} a}{12R}$$

A_{131} COSTANTE DI HAMAKER EFFETTIVA

$$\begin{aligned} \hookrightarrow A_{131} &= A_{11} - 2A_{13} + A_{33} \\ &= A_{11} + A_{33} - 2 \cdot \sqrt{A_{11} + A_{33}} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2 \end{aligned}$$

* se le particelle fossero state di mat diverso : interazione 1-3-2

$$\Rightarrow A_{132} = A_{12} - A_{13} - A_{23} + A_{33} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}\right)$$

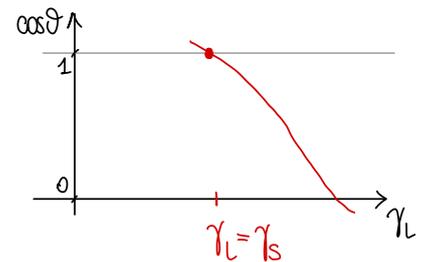
Considerazioni sulla bagnabilità:

Sistema solido-liquido-gas in cui le uniche forze che agiscono tra le sostanze sono di van der Waals.

Valgono alcune relazioni per le energie superficiali:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Young: } \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l \cos\theta = 0 \\ \text{WAD: } \gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s \gamma_l} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \gamma_s - \gamma_s - \gamma_l + 2\sqrt{\gamma_s \gamma_l} - \gamma_l \cos\theta = 0 \\ \gamma_l (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s \gamma_l} \rightarrow \cos\theta = -1 + \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \end{array}$$

↓
DIAGRAMMA DI ZISMAN:



* se $\gamma_L \gg \gamma_s$: $\cos\theta \rightarrow -1$: $\theta \rightarrow 180^\circ \Rightarrow$ NON BAGNABILITÀ

* se $\gamma_L = \gamma_s$: $\theta \rightarrow 0$: BAGNABILITÀ COMPLETA (e spreading)

Moto browniano e forza termodinamica

Particelle colloidali in sospensione, anche se immerse in un fluido stazionario, sono soggette a continue collisioni con le molecole del mezzo disperdente → sono messe in movimento (su di esse è applicata una forza motrice termodinamica, perché causata da agitazione termica). Le molecole del mezzo disperdente sono in agitazione termica, impattano sulle particelle colloidali. Le collisioni non sono perfettamente bilanciate → le particelle colloidali sono messe in moto.

Si genera un moto caotico e completamente casuale detto moto browniano.

Al crescere delle dimensioni delle particelle in sospensione, diminuisce la loro capacità di essere messe in moto: con l'aumentare delle dimensioni delle particelle, il moto browniano tende a scomparire.

Il moto browniano è randomico → non c'è una direzione preferenziale di spostamento → nel tempo una sospensione tenderà alla sua condizione di equilibrio. Quindi se si hanno due regioni con concentrazioni differenti, le particelle dalla regione a concentrazione maggiore si spostano verso una zona a concentrazione minore: si ha diffusione. Quindi un effetto macroscopico del moto browniano è la diffusione.

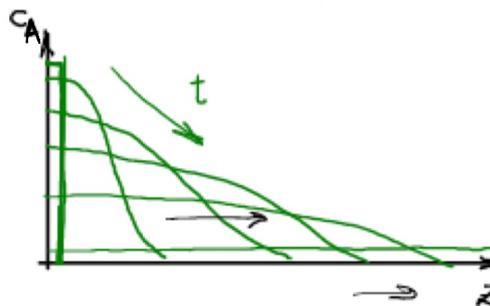
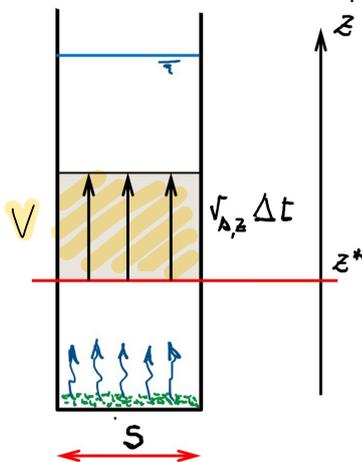
Per caratterizzare la forza termodinamica che agisce sulle particelle colloidali, si può studiare il fenomeno di **diffusione di soluto in una soluzione diluita e stagnante**.

Si considera un solvente stagnante, nel quale si inserisce un soluto. All'istante iniziale, il soluto è tutto concentrato nella zona in cui è stato depositato, poi viene messo in moto dall'agitazione termica delle particelle di solvente → inizia a diffondere nel sistema, finché esso non raggiunge una concentrazione omogenea e costante. Il moto delle particelle è casuale, ma al netto si osserva una diffusione con direzione data dal gradiente di concentrazione.

Es: diffusione in una sola direzione

Sistema in cui il soluto è tutto concentrato sul fondo del contenitore. Si considera che la concentrazione di soluto nella direzione radiale sia omogenea → si osserva quello che succede lungo la direzione assiale z.

Hp: il sistema è diluito; il soluto è formato da particelle sferiche ed elettricamente neutre, che sono molto più grandi di quelle del solvente → il solvente può essere approssimato come continuo



Fronte di diffusione:
 $\Delta z \propto \sqrt{Dt}$

PORTATA MOLARE ATTRAVERSO sezione @ $z = z^*$:

$$\dot{n}_A = J_{A,z} \cdot S \longrightarrow \dot{n}_A(z) = -D_A \frac{\partial C_A(z)}{\partial z}$$

↳ legge di Fick: $J_A = -D_A \nabla C_A \longrightarrow J_{A,z} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial z}$

↳ diffusività, proprietà del sistema (P, T e natura del solvente).

Velocità media delle molecole di soluto: $\bar{v}_{A,z}(z)$

nel tempo Δt , attraverso la sezione $S(z^*)$ passano n_A moli: $\dot{n}_A(z^*, \Delta t) = \frac{n_A(z^*)}{\Delta t}$

$$n_A(z^*) = V \cdot C_A(z^*) = S \cdot \bar{v}_{A,z}(z^*) \Delta t \cdot C_A(z^*)$$

Per $\Delta t \rightarrow 0$: $\dot{n}_A(z^*) = C_A(z^*) \bar{v}_{A,z}(z^*) S$

Modello di Einstein per trovare diffusività

Il sistema e le ipotesi sono quelle scritte in precedenza.

Si considera una particella di soluto A (che rappresenta il comportamento medio di tutte) e si scrive l'equazione del moto.

Il tempo di rilassamento è molto basso → si ignora il transitorio → l'accelerazione si assume nulla.

Le particelle sono piccole → forza di gravità e di galleggiamento sono nulle. Sono particelle neutre → $F_e = 0$.

$$m \frac{d\bar{v}_A}{dt} = \bar{F}_g + \bar{F}_b + \bar{F}_t + \bar{F}_e + \bar{F}_f$$

$$\phi = \bar{F}_x + \bar{F}_f \longrightarrow 6\pi\eta a v_A = - \frac{k_B T}{C_A} \frac{dC_A}{dz}$$

$$\frac{C_A v_A}{J_{A,z}} = - \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \frac{dC_A}{dz} \longrightarrow D_A = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

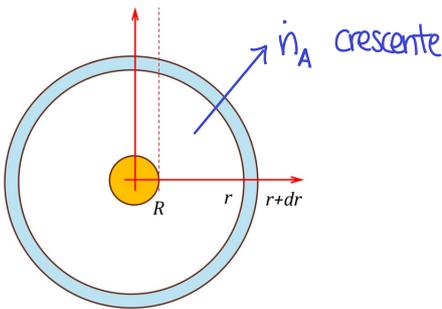
Eq. STOKES-EINSTEIN

↑ a ↓ D_A ⇒ meno effetto dato dal moto browniano

Diffusione di soluto da una particella sferica

Le molecole del soluto diffondono allontanandosi alla superficie. Si vuole conoscere il profilo di concentrazione $C(r)$.

Vale la legge di Fick. Si effettua un bilancio di trasporto molare attraverso un volume di controllo a calotta sferica dV .



$$J_A(r) = - D_A \frac{dC_A}{dr}$$

$$\dot{n}_A = J_A(r) \cdot S$$

CARATTERISTICHE GEOMETRICHE volume di controllo:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \longrightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$S = 4\pi r^2$$

BILANCIO (a = e - u) in dV :

$$a = \frac{dn_A}{dt} = \frac{d}{dt} (C_A dV) = \phi$$

$$e - u = (\dot{n}_A(r) - \dot{n}_A(r+dr)) = S \cdot (J_A(r) - J_A(r+dr))$$

$$S \frac{dJ_A}{dr} = 0 \Rightarrow J_A \text{ è costante rispetto ad } r$$

$$4\pi r^2 \frac{dJ_A}{dr} = 0 \longrightarrow r^2 J_A = \text{const}$$

$$\Rightarrow J_A(r) = \frac{\text{const}}{r^2} = - D_A \frac{dC_A}{dr}$$

$$\frac{dC_A}{dr} = - \underbrace{\frac{\text{const}}{D_A}}_K \frac{1}{r^2} \longrightarrow dC_A = - \frac{K}{r^2} dr \longrightarrow C_A(r) = - \frac{K}{r} + \text{const}$$

$$@r \rightarrow \infty : C_A \rightarrow C_{A,BULK} \Rightarrow \text{const} = C_{A,BULK}$$

$$@r = R : C_A = C_{A,SURF} \Rightarrow K = R(C_{A,SURF} - C_{A,BULK})$$

$$\Rightarrow C_A(r) = C_{A,BULK} + (C_{A,SURF} - C_{A,BULK}) \frac{R}{r}$$

$$\text{e } J_A(r) = - D_A \frac{dC_A}{dr} \longrightarrow J_A(r) = \frac{D_A}{R} (C_{A,SURF} - C_{A,BULK})$$

COEFFICIENTE DI TRASFERIMENTO DI MASSA K_{mt}

CAPITOLO 7 - EFFETTI ELETTRICI ALL'INTERFACCIA

Meccanismi per cui si origina carica superficiale nelle sospensioni colloidali:

- **Dissociazione di gruppi superficiali**

Sulla superficie delle particelle solide sono presenti dei gruppi, che possono dissociarsi in ioni, detti ioni determinanti la carica (CDI). Si genera una carica superficiale \rightarrow a T e P costanti, la densità di carica σ_p dipende dalla concentrazione degli ioni CDI (quindi nel caso in cui sono H^+ e OH^- , dipende dal pH). Si può identificare un punto o una regione per cui la carica è nulla \rightarrow punto o regione di carica zero.

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

\downarrow ATTIVITÀ
 \downarrow CONCENTRAZIONE MOLARE

- **Dissoluzione o inclusione preferenziale di ioni dalla superficie**

Meccanismo molto comune per i cristalli ionici con bassa solubilità, perché tali cristalli sono costituiti da ioni aventi differente solubilità \rightarrow gli ioni più solubili passano in soluzione e successivamente, attaccandosi alla superficie del solido, generano un eccesso di carica. Anche in questo caso si può diagrammare l'andamento della densità di carica σ_p in funzione della concentrazione degli ioni presenti in superficie (attraverso $p[CDI]$). In questo caso, gli ioni determinanti la carica sono entrambi quelli che costituiscono il reticolo.

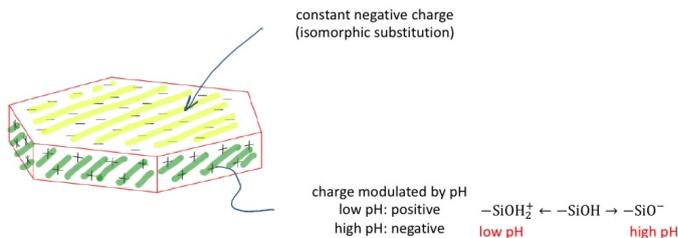
- **Accumulo o esaurimento di elettroni sulla superficie metallica**

Le particelle colloidali metalliche solitamente sono ricoperte da uno strato passivante di ossido \rightarrow si ha dissociazione del gruppo superficiale OH. Se le particelle non sono ossidate si possono avere due possibilità: alcuni ioni del metallo si disciolgono in acqua \rightarrow si genera un eccesso/carenza di elettroni sul solido (quindi si ha un equilibrio tra il metallo e gli ioni disciolti); oppure si può creare un equilibrio tra ioni estranei presenti nella sospensione, attraverso un trasferimento di elettroni alla superficie del metallo.



- **Intrappolamento fisico della carica nel solido**

Meccanismo presente quando si ha una sostituzione isomorfica, ovvero quando un atomo del reticolo viene sostituito da un'altro atomo avente uguale dimensione, ma valenza minore \rightarrow si crea un eccesso di carica (sempre negativa). Negli alluminosilicati è presente in combinazione alla dissociazione di gruppi superficiali (OH). Atomo di silicio (4+) viene sostituito da alluminio (3+) \rightarrow sulle facce piane si ha una carica negativa costante. Sui bordi, si ha dissociazione dei gruppi OH, che dipende dal pH della soluzione in cui si trova.



- **Adsorbimento specifico di ioni**

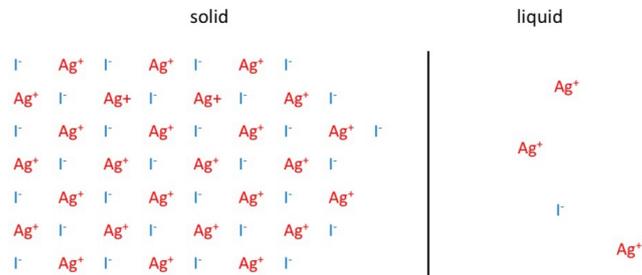
Se le particelle solide sono immerse in una soluzione contenete ioni, questi possono essere adsorbiti sulla superficie solida. Se si sceglie una soluzione acquosa, gli ioni solitamente adsorbiti sono ioni polivalenti con carica molto elevata (tensioattivi o polielettroliti). Invece, in ambiente naturale (in acqua), gli ioni che possono legarsi alla superficie sono quelli naturalmente presenti in acqua. I cationi hanno perso elettroni \rightarrow rispetto agli anioni sono generalmente più piccoli \rightarrow dovrebbero essere adsorbiti con più facilità. I cationi si legano con le molecole di acqua, creando un guscio di solvatazione, che crea un ingombro sterico e non permette il loro avvicinamento e adsorbimento sulla superficie solida. Quindi in acqua, è più probabile che avvenga adsorbimento specifico di anioni.

I primi 4 meccanismi producono carica appartenente al solido (carica superficiale reale, con densità σ_p); l'ultimo produce carica adsorbita sulla superficie del solido, ma non appartenente ad esso (densità identificata con σ_a).

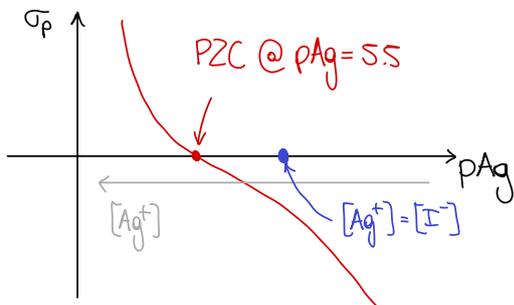
DISSOLUZIONE O INCLUSIONE PREFERENZIALE DI IONI DALLA SUPERFICIE

Avviene per i cristalli ionici, i cui ioni costituenti il reticolo hanno una diversa solubilità in acqua. Quelli più solubili passano in soluzione acquosa e generano un eccesso di carica sulla superficie. Tale carica può essere modificata (incrementata, compensata o cambiata di segno) aggiungendo un elettrolita, che si dissocia in uno degli ioni del reticolo. Gli ioni determinanti la carica sono quelli che costituiscono il reticolo cristallino.

Ad esempio, ioduro di argento AgI: Ag è leggermente più solubile di I → si dissolve in acqua → sulla superficie si genera un eccesso di carica -.



Se alla soluzione si aggiunge come elettrolita il sale di argento AgNO_3 → si crea un eccesso di ioni Ag^+ in soluzione, che possono andare a legarsi alla superficie del solido, fino a bilanciare la carica (densità di carica nulla, PZC) oppure a cambiarla completamente di segno. Variando la concentrazione di CDI ($p\text{Ag}$) e con T e P costanti si ha la seguente curva:



$$p\text{Ag} = -\log_{10} a_{\text{Ag}^+} \sim -\log_{10} [\text{Ag}^+]$$

$$p\text{Ag} + p\text{I} \sim pK_{sp} = 16$$

↓
prodotto solubilità

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

→ CONDIZIONE DI EQUIMOLARITÀ:

si verifica quando gli ioni in soluzione sono all'equilibrio

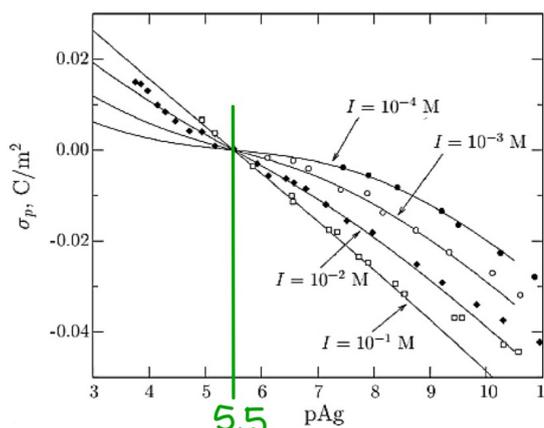
concentrazione degli ioni nel bulk: $C_{\text{sat}}^\infty = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

⇒ $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = 10^{-8}$ (quando $\sigma_p < 0$)

→ CONDIZIONE DI NEUTRALITÀ:

$[\text{Ag}^+] = 10^{-5.5}$

Se si aggiunge un elettrolita di background (che dissocia in ioni diversi da quelli del solido) → dissocia in ioni, che influenzano la carica complessiva. All'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, aumenta la quantità di ioni disciolti → aumenta l'effetto dato dai CDI. Nel grafico, sono riportate delle curve sperimentali, trovate per il solido AgI, al variare di $p\text{Ag}$ (quindi per diverse concentrazioni di CDI) e per differenti concentrazioni di elettrolita NaCl:

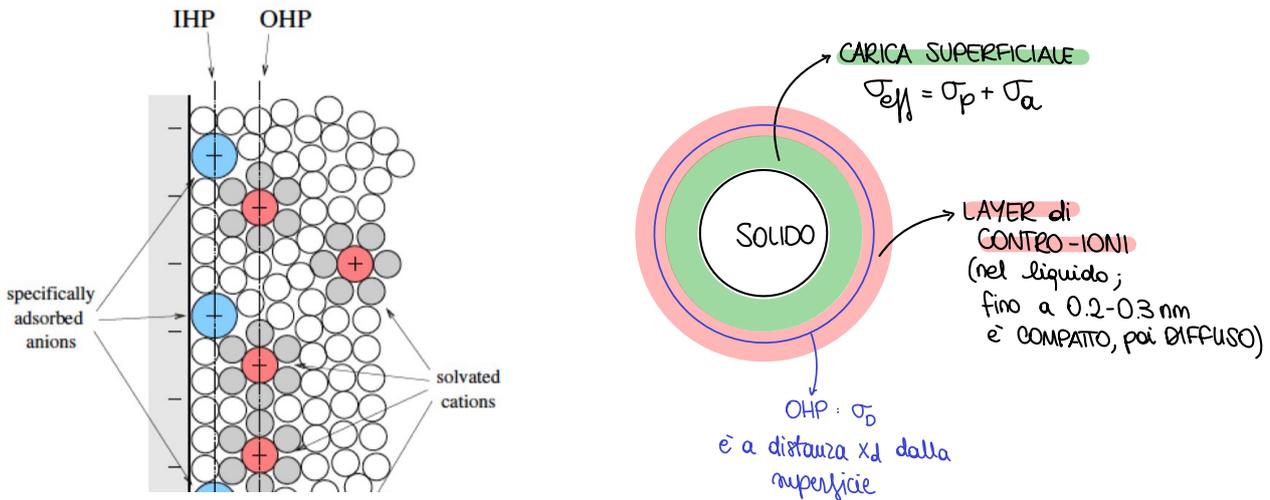


I: forza ionica

Nella trattazione si considera sempre un sistema in cui si ha un solo elettrolita di supporto e un solo tipo di ione adsorbito sul solido. Il sistema è in equilibrio termodinamico.

In particolare, si considera un solido con carica superficiale negativa, sia appartenente al solido (σ_p), sia causata da adsorbimento. Sulla superficie sono adsorbiti in modo specifico anioni di un solo tipo. La loro posizione è identificata dal piano di Helmholtz interno IHP, dove la densità è σ_a .

In soluzione è presente un solo elettrolita di supporto, che si dissocia \rightarrow genera cationi, che sono solvatati e attratti dalla superficie del solido. La posizione di questi cationi è identificata dal piano esterno di Helmholtz OHP. Indica la minima distanza che può avere il contro-ione dalla superficie \rightarrow separa la regione compatta da quella diffusa. La densità di carica in questo piano è identificata da σ_d .



POTENZIALE ELETTRICO NEL LAYER DIFFUSO INTERFACCIA PLANARE \rightarrow MODELLO DI GOUY-CHAPMAN

Hp:

- Si considera un sistema solido-liquido all'equilibrio termodinamico \rightarrow tutti gli ioni sono fermi;
- Nel layer diffuso, le proprietà sono analoghe a quelle del bulk di liquido;
- Gli ioni sono considerati puntuali e privi di volume;
- L'interfaccia solido-liquido è considerata piana.

Distribuzione di Boltzmann, descrive la concentrazione dell' i -esimo ione. Lo ione è sottoposto a forze termodinamica e a forze elettrica, dipendente dal potenziale. Gli ioni sono molto piccoli \rightarrow Gravità, galleggiamento e inerzia sono nulli. Il sistema è all'equilibrio termodinamico \rightarrow la sua velocità è nulla \rightarrow attrito nullo.

Generico ione i -esimo, bilancio delle forze in direzione x :

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_t + F_e + F_g + F_b + F_f$$

$$0 = F_t + F_e$$

$$F_t = -\frac{RT}{N_{AV} C_i} \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{per sistema diluito})$$

$$F_e = -q \frac{d\psi}{dx} = -e v_i \frac{d\psi}{dx}$$

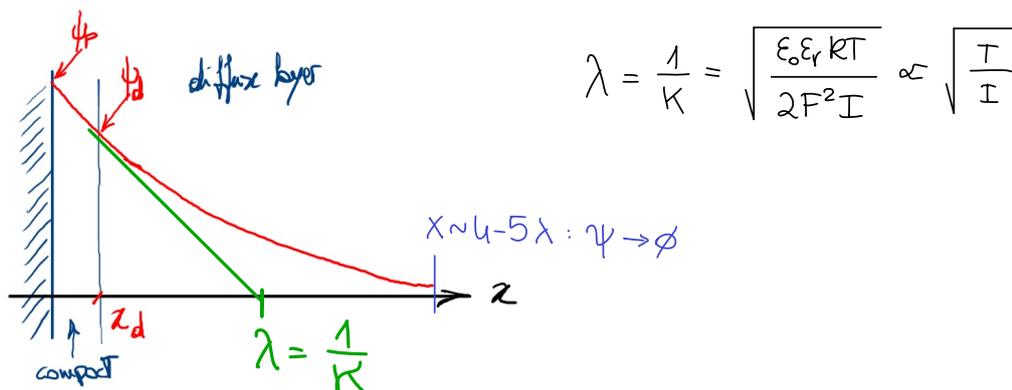
$$\rightarrow \frac{1}{C_i} \frac{dC_i}{dx} = -\frac{v_i e N_{AV}}{RT} \frac{d\psi}{dx}$$

COSTANTE DI FARADAY F

$$\int \frac{1}{C_i} dC_i = -\frac{v_i F}{RT} \int d\psi \quad \rightarrow \quad \ln C_i = -\frac{v_i F}{RT} \psi + \text{const} \quad \rightarrow \quad C_i = \exp\left\{-\frac{v_i F}{RT} \psi\right\} \cdot \text{const}$$

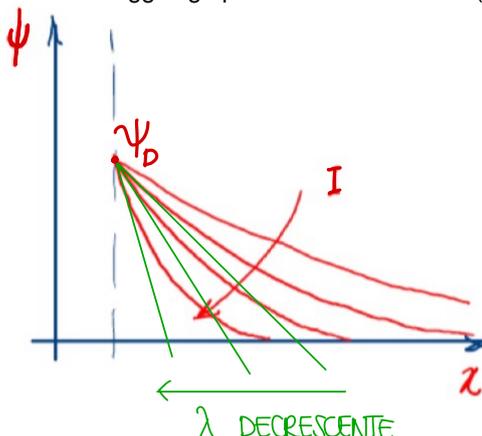
$$\text{@ } x \rightarrow \infty \left\{ \begin{array}{l} \psi \rightarrow 0 \\ C_i \rightarrow C_{\text{BULK},i} \end{array} \right. \Rightarrow \text{const} = C_{\text{BULK},i} \quad \rightarrow \quad C_i = C_{\text{BULK},i} \exp\left\{-\frac{v_i F}{RT} \psi\right\}$$

Il potenziale assume valore ψ_d e poi tende a zero esponenzialmente. Può essere negativo o positivo a seconda della carica superficiale (in questo caso la carica superficiale e adsorbita è negativa).



La lunghezza di Debye, può essere identificata graficamente tracciando la tangente alla curva passante per ψ_d . Permette di capire a quale distanza da OHP i fenomeni elettrici diventano trascurabili (solitamente quando $x = 4-5\lambda$). È una misura dello spessore del layer diffuso. È una proprietà della soluzione elettrolitica → è fortemente dipendente dalla forza ionica, la quale è fortemente influenzata dalla valenza dell'elettrolita. A parità di concentrazione dell'elettrolita, la forza ionica I aumenta considerevolmente all'aumentare della valenza. $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

Inoltre, all'aumentare della forza ionica, si ha un aumento di κ → λ diminuisce → si assiste a compressione del layer diffuso → serve meno spazio affinché si raggiunga potenziale trascurabile (e quindi equilibrio termodinamico).



Il layer diffuso ha uno spessore tale (100 nm) da permettere di approssimarlo come una superficie → si parla di densità di carica superficiale σ_p . La carica presente nel layer diffuso deve bilanciare quella superficiale $\sigma_a + \sigma_p$.

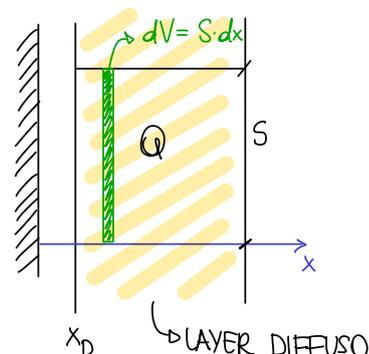
Nel layer diffuso:

$$Q = \int_{x_0}^{\infty} \rho_q \cdot dx \rightarrow \sigma_p = \frac{Q}{S} = \int_{x_0}^{\infty} \rho_q dx$$

Debye: $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi$

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

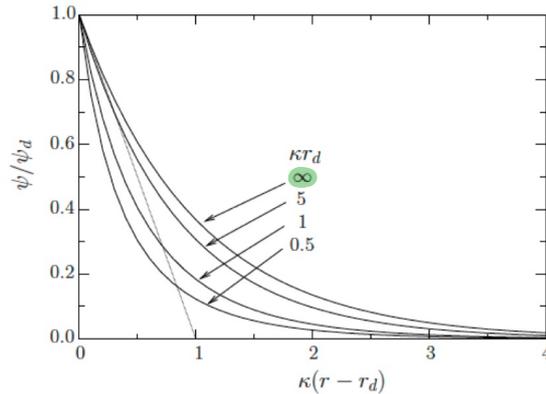
$$\left. \begin{matrix} \text{Debye: } \frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \\ \text{Poisson: } \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \end{matrix} \right\} \rho_q = -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 \psi \rightarrow \psi = \psi_0 e^{-\kappa(x-x_0)}$$



$$\rightarrow \sigma_p = -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 \psi_0 \int_{x_0}^{\infty} e^{-\kappa(x-x_0)} dx = -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 \psi_0 \left[-\frac{1}{\kappa} e^{-\kappa(x-x_0)} \right]_{x_0}^{\infty} = -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa \psi_0$$

Inoltre, $\sigma_p + \sigma_a = -\sigma_0 = \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \psi_0$

Il potenziale decade esponenzialmente, in modo più rapido rispetto al caso planare.



se $\kappa r_D \rightarrow \infty$: CONDIZIONE PLANARE

Densità di carica volumetrica e superficiale (volume di controllo: calotta sferica)

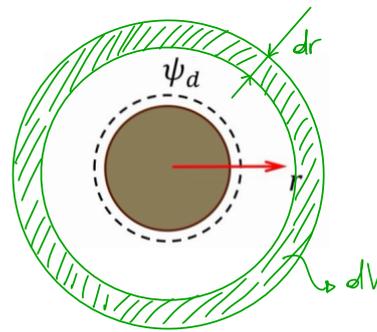
$$Q_D = \int_{V_1} \rho_q(r) dV = \int_{r_0}^{\infty} \rho_q(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$\rho_q = -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 \psi(r)$$

$$\psi(r) = \frac{r_d}{r} \psi_D e^{-\kappa(r-r_D)}$$

$$\Rightarrow Q_D = -4\pi r_D \epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa r_D) \psi_D$$



deve bilanciare quella efficace : $Q_A + Q_P = -Q_D$

$$\text{DENSITA' SUPERFICIALE: } \sigma_D = \frac{Q_D}{S} = \frac{4\pi r_D \epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa r_D) \psi_D}{4\pi r_D^2} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{1 + \kappa r_D}{r_D} \psi_D$$

ELETTROLITA SIMMETRICI

L'equazione differenziale di P-B ha soluzione rigorosa se in soluzione si ha un solo elettrolita e questo è simmetrico.

Un elettrolita è simmetrico, se dissociandosi genera ioni con uguali coefficienti stechiometrici e valenza.

Es: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Per l'interfaccia piana, la soluzione esatta assume la forma: $\tanh\left(\frac{\sqrt{F}\psi}{uRT}\right) = \tanh\left(\frac{\sqrt{F}\psi_D}{uRT}\right) e^{-\kappa(x-x_D)}$

$$\text{La densità di carica superficiale è } \sigma_D = -\frac{2\epsilon_0 \epsilon_r RT}{\sqrt{F}} \kappa \tanh\left(\frac{\sqrt{F}}{2RT} \psi_D\right)$$

Inoltre, è possibile approssimare anche la soluzione esatta. Nell'intorno dell'origine, la tangente iperbolica può essere approssimata col suo argomento \rightarrow si esegue linearizzazione:

$$\text{per } \left|\frac{\sqrt{F}\psi}{uRT}\right| < \frac{1}{2} \quad \text{vale} \quad \frac{\sqrt{F}\psi}{uRT} \sim \frac{\sqrt{F}\psi_D}{uRT} e^{-\kappa(x-x_D)} \rightarrow \psi = \psi_D e^{-\kappa(x-x_D)}$$

Si ottiene l'approssimazione di Debye.

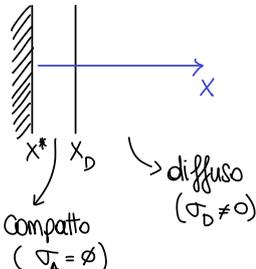
Quindi se $\left|\frac{\sqrt{F}\psi_D}{uRT}\right| < \frac{1}{2} \rightarrow \psi_D < \frac{2RT}{\sqrt{F}}$ la soluzione rigorosa può essere approssimata accuratamente dal risultato di Debye.
 $\hookrightarrow @T=25^\circ\text{C} : \psi_D < \frac{50\text{mV}}{\nu}$

POTENZIALE ELETTRICO NEL LAYER COMPATTO

Layer tra superficie del solido, in cui il potenziale è ψ_p e il piano OHP, dove il potenziale è ψ_d .

IN ASSENZA DI ADSORBIMENTO → RELAZIONE TRA ψ_p e ψ_d

Se non c'è adsorbimento → nel layer compatto non c'è carica. Si ipotizza che il piano compatto inizi nella posizione x^* . Si calcola il potenziale totale dalla posizione x^* all'infinito (quindi si considera anche il layer diffuso).



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

$$\int_{x^*}^{\infty} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) dx = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \int_{x^*}^{\infty} \rho_q dx$$

$$\left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x^*}^{\infty} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \left[\int_{x^*}^{x_D} \rho_q dx + \int_{x_D}^{\infty} \rho_q dx \right] \rightarrow \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x^*} = -\frac{\sigma_D}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

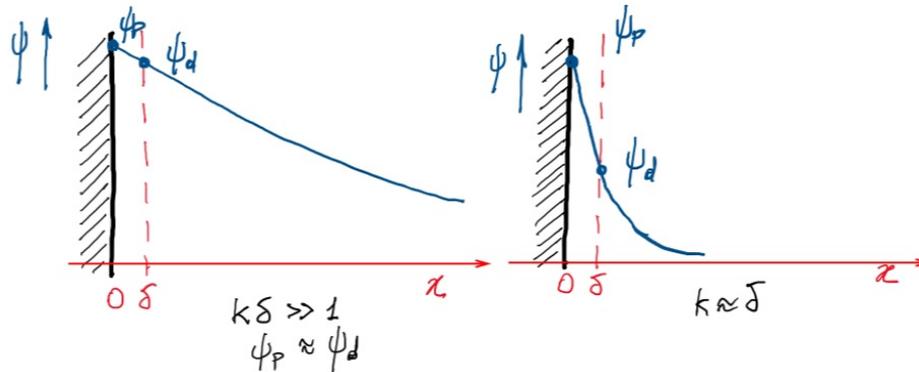
$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ $\sigma_A = 0$ $\sigma_D = -\sigma_P$

Applicando Poisson alla sola regione compatta, si ha densità di carica nulla → potenziale ha dipendenza lineare da x → la derivata può essere riscritta:

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x^*} = \frac{\psi_D - \psi_P}{x_D} \rightarrow \frac{\psi_D - \psi_P}{x_D} = -\frac{\sigma_D}{\epsilon_0\epsilon_r} \rightarrow \psi_P = \psi_D + \frac{\sigma_D x_D}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

Il potenziale in superficie è somma di quello all'inizio del layer diffuso e di un termine che dipende dalla densità di carica nel layer diffusivo e dallo spessore del layer compatto ($\delta = x_D - x^* = x_D$).

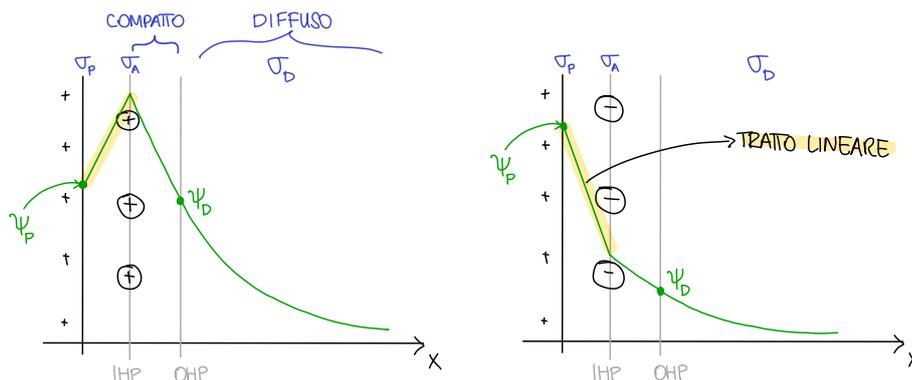
Se non c'è adsorbimento specifico e lo spessore del layer compatto è trascurabile rispetto al diffuso ($k\delta \gg 1$) → l'effetto del layer compatto è trascurabile e ψ_p circa uguale a ψ_d .

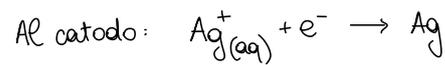
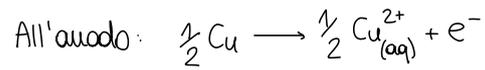
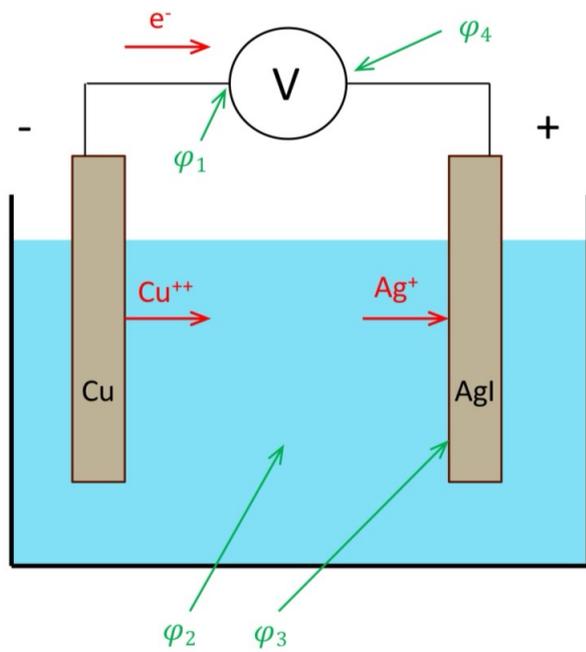


CON ADSORBIMENTO SPECIFICO

La carica adsorbita può amplificare o ridurre il potenziale. Se il solido è carico positivamente e gli ioni adsorbiti hanno la stessa carica ($\sigma_a * \sigma_p > 0$) → il potenziale ha un incremento lineare fino a raggiungere un max nell'IHP.

Se gli ioni adsorbiti hanno carica opposta di quelli appartenenti al solido → il potenziale decresce, prima linearmente e poi esponenzialmente.





Eq. Nernst per cella elettrolitica:

$$\Delta V = f.e.m. = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{C_B(\text{Cu}^{2+})}}{C_B(\text{Ag}^{+})}$$

SALTO DI POTENZIALE

$$\Delta V = \psi_u - \psi_1$$

$$= (\psi_u - \psi_3) + (\psi_3 - \psi_2) + (\psi_2 - \psi_1)$$

ψ_p

UNICO TERMINE LEGATO ALLA $[\text{Ag}^{+}]$

ESPERIMENTO α @PZC:

$$\Delta V_{\alpha} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{C_B(\text{Cu}^{2+})}}{C_{B,\alpha}(\text{Ag}^{+})} = (\psi_u - \psi_3) + \psi_{p,\alpha} + (\psi_2 - \psi_1) = (\psi_u - \psi_3) + (\psi_2 - \psi_1)$$

ESPERIMENTO β :

$$\Delta V_{\beta} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{C_B(\text{Cu}^{2+})}}{C_{B,\beta}(\text{Ag}^{+})} = (\psi_u - \psi_3) + \psi_{p,\beta} + (\psi_2 - \psi_1)$$

$$\Delta V_{\beta} - \Delta V_{\alpha} = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{\sqrt{C_B(\text{Cu}^{2+})}}{C_{B,\beta}(\text{Ag}^{+})} - \ln \frac{\sqrt{C_B(\text{Cu}^{2+})}}{C_{B,\alpha}(\text{Ag}^{+})} \right) = \psi_{p,\beta}$$

$$\longrightarrow \psi_{p,\beta} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{B,\beta}(\text{Ag}^{+})}{C_{B,\alpha}(\text{Ag}^{+})} \longrightarrow \text{IN GENERALE: } \psi_p = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_B(\text{CDI})}{C_{B,\text{PZC}}(\text{CDI})}$$

CONTROLLO DEI FENOMENI ELETTRICI

Per controllare i fenomeni elettrici all'interfaccia si può:

- Cambiare la concentrazione dei CDI
Infatti, allontanandosi dal PZC, gli effetti elettrici diventano più intensi. Il potenziale e la carica superficiali variano in modo importante (la carica può essere invertita di segno).
- Variare la concentrazione dell'elettrolita di supporto (che provoca una variazione nella forza ionica)
Influenza direttamente la lunghezza di Debye \rightarrow provoca una variazione nello spessore del layer diffuso. Inoltre, influenza poco e in modo indiretto la carica superficiale.

Solitamente, per semplicità si ignora il layer di ioni adsorbiti (curva del potenziale più semplice) \rightarrow si considera che il solido si estende fino all'OHP. Si considera un'interfaccia fittizia tra fase liquida e solida, che ha carica superficiale detta effettiva e potenziale effettivo, che può essere approssimato con un potenziale sperimentale di Stern.

$$\text{all'interfaccia fittizia S-L (OHP)} \begin{cases} \sigma_{\text{eff}} = \sigma_p + \sigma_a \\ \psi_{\text{eff}} = \psi_d \sim \xi \quad (\text{POTENZIALE DI STERN}) \end{cases}$$

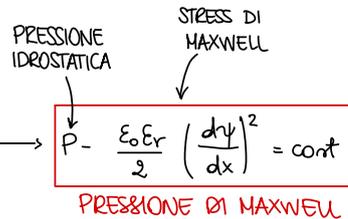
Dall'eq meccanico: $dP + \rho_g d\psi = 0 \longrightarrow$ lungo x: $\frac{dP}{dx} + \rho_g \frac{d\psi}{dx} = 0$

Eq. Poisson: $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_g}{\epsilon_0 \epsilon_r} \longrightarrow \rho_g = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2}$

$\longrightarrow \frac{dP}{dx} - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = 0$

$\frac{dP}{dx} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 0$

$\frac{d}{dx} \left(P - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right) = 0 \longrightarrow P - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \text{const}$

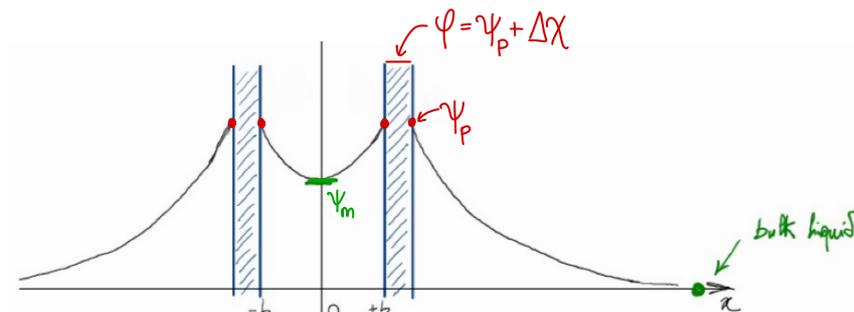


La pressione di Maxwell è costante rispetto alle x.

REPULSIONE TRA DUE PIANI

Due superfici piane immerse in una soluzione contenete un elettrolita simmetrico, presentano doppio layer elettrico. Quando sono avvicinate, si generano delle forze.

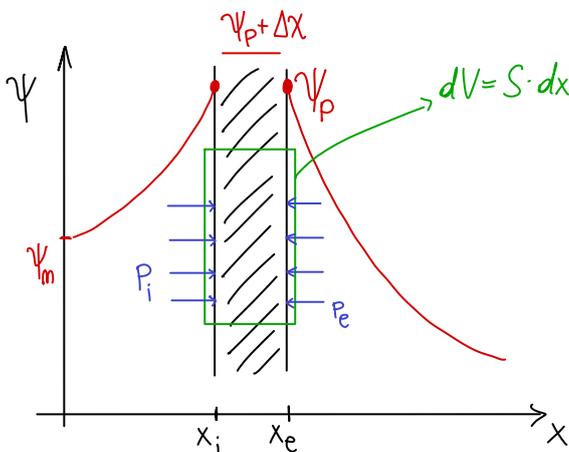
Il potenziale elettrico nella soluzione ha un profilo simmetrico. Non c'è carica nel solido \rightarrow il potenziale al suo interno è costante, c'è solo un salto dovuto alle molecole di acqua orientate. Raggiunge un minimo a metà tra le due piastre e tende a zero nel bulk di liquido.



Si prende una porzione della lastra a dx e si valutano le forze agenti per unità di superficie.

La forza totale che agisce su ciascuna piastra è data dalle pressioni idrostatiche agenti sui due lati della lastra e dalla forza elettrica (il campo elettrico è causato dalla presenza dei due strati di carica superficiale).

PIASTRA DX:



SULLA FACCIA INTERNA:
pressione: $P_i \cdot S$

elettrica: $Q \cdot E_x = \sigma_p \cdot S \cdot E_x$

$\sigma_p = -\sigma_d = -\int_0^{x_i} \rho_g dx = \epsilon_0 \epsilon_r \int_0^{x_i} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \epsilon_0 \epsilon_r \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_i}$

$E_x = \begin{cases} -\left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_i} & \text{dal lato liquido} \\ 0 & \text{dal solido} \end{cases} \longrightarrow E_x = -\frac{1}{2} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_i}$

$\longrightarrow F_i = P_i \cdot S - \frac{S \epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_i}^2 \longrightarrow f_i = \frac{F_i}{S} = P_i - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_i}^2$

SULLA FACCIA ESTERNA:

Pressione: $-P_e \cdot S$

Elettrica: $\sigma_p \cdot S \cdot E_x$

$\sigma_p = -\sigma_d = -\int_{x_e}^{\infty} \rho_g dx = \int_{x_e}^{\infty} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \epsilon_0 \epsilon_r \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_e}$

$E_x = -\frac{1}{2} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_e}$

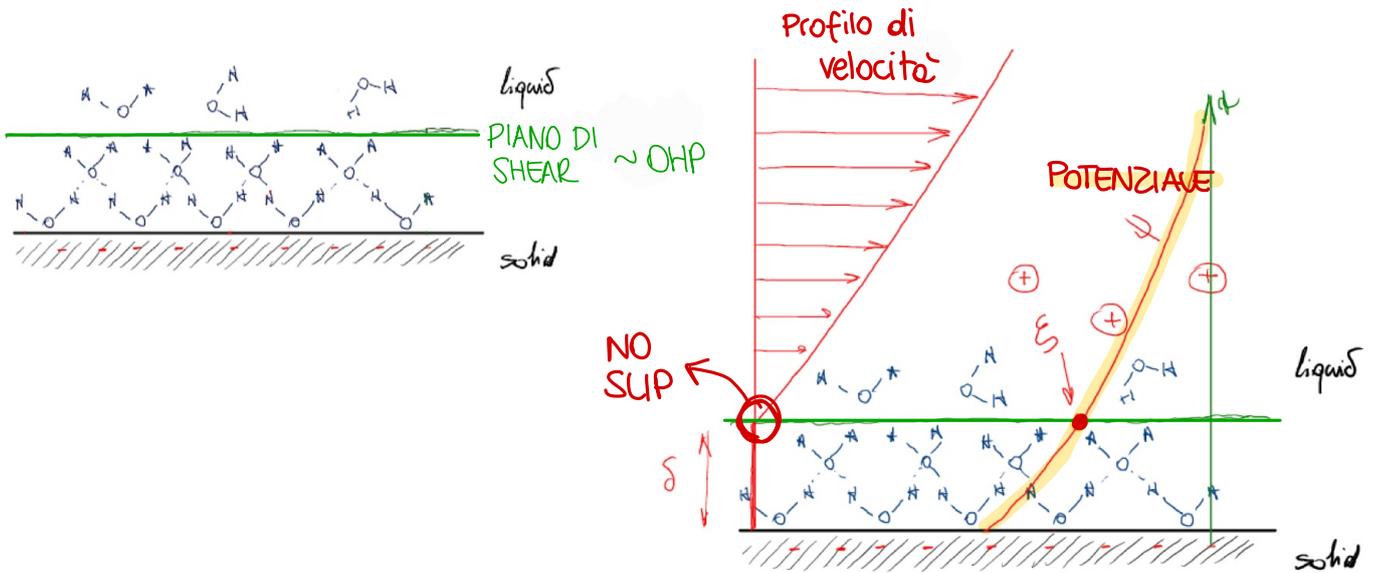
$\longrightarrow F_e = -P_e \cdot S + \frac{S \epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_e}^2 \longrightarrow f_e = \frac{F_e}{S} = -\left(P_e - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x_e}^2 \right)$

FENOMENI ELETTROKINETICI

Gli effetti elettrici visti finora erano studiati in condizioni di equilibrio termodinamico.

Se un layer è messo in moto rispetto ad un altro si verificano fenomeni elettrocinetici, che possono essere causati da una forza elettromotrice applicata dall'esterno (elettro-osmosi o elettro-foresi) oppure da moti esterni, che generano forze elettromotrici (potenziale di flusso: il fluido in moto rispetto alla superficie carica genera un potenziale; potenziale di sedimentazione: la sedimentazione delle particelle genera un potenziale).

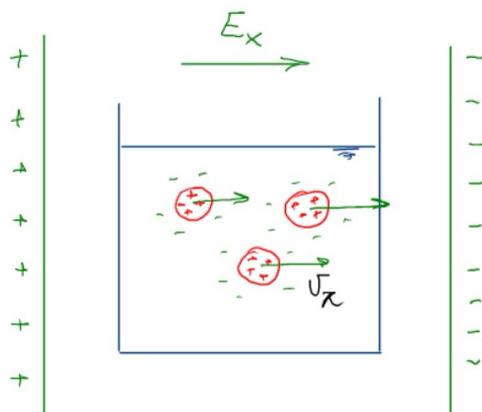
Le molecole di liquido più vicine al solido (appartenenti al layer compatto) hanno mobilità trascurabile → si può identificare un piano di shear oltre il quale le molecole iniziano a muoversi. Tale piano può essere approssimato con OHP → il potenziale di questo piano è ζ . Si considera che all'interfaccia non ci sia slip.



ELETTROFORESI

Un campo elettrico esterno, genera sulle particelle solide una forza elettromotrice tale da metterle in moto. Le particelle solide si muovono rispetto al liquido stagnante.

Si considera un sistema contenente particelle cariche, immerse in un soluzione stagnante con composizione omogenea. È applicato un campo elettrico esterno in una sola direzione. Si cerca la velocità media delle particelle.



$$m \frac{dv_p}{dt} = F_g + F_b + F_e + F_t + F_f$$

$$F_f = -6\pi\eta r v_p$$

$$F_e = Q \cdot E_x = (Q_A + Q_P) E_x = (4\pi r \epsilon_0 \epsilon_r (1+kr) \xi) E_x$$

-Q_D per particelle sferiche

$$\rightarrow v_p = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} \xi E_x (1+kr)$$

$f(kr)$ con valori 1-1.5

(*) Generalmente, $E_x \sim 10 \frac{V}{mm} \Rightarrow v_p \sim 0.05 \frac{mm}{s}$