

## CAPITOLO 12

In molti modelli macroscopici gli effetti dovuti a superfici di separazione sono trascurabili rispetto alle forze di volume.

Banalmente si ha che:

$$\begin{array}{lcl} F_{vol} \propto L^3 & \longrightarrow & \frac{F_{vol}}{F_{sup}} \propto L \\ F_{sup} \propto L^2 & & \end{array}$$

Quindi per spessori piccoli si ha una prevalenza di forze di superficie.

In prossimità dell'interfaccia tra due fasi, si ha che queste non sono completamente separate, ma si ha una fase "mista", chiamata **interfaccia diffusa**, in cui le molecole di una fase e dell'altra si scambiano in maniera equilibrata.

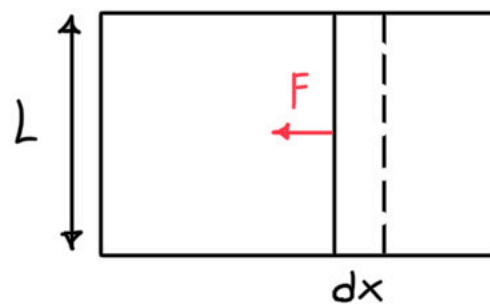
### TENSIONE SUPERFICIALE

Consideriamo la superficie di separazione tra due fluidi e si consideri il lavoro svolto per contrarre reversibilmente tale superficie di una quantità  $dA_s$ :

$$\delta W = \sigma \cdot \overbrace{dA_s}^{L \cdot dx} = F \cdot dx$$

$$\sigma = F/L$$

TENSIONE  
SUPERFICIALE  
[J/m<sup>2</sup>]



Avremo perciò che in un sistema con piano di interfaccia:

$$dW = -pdV \text{ (lavoro entrante)} + \sigma dA_s$$

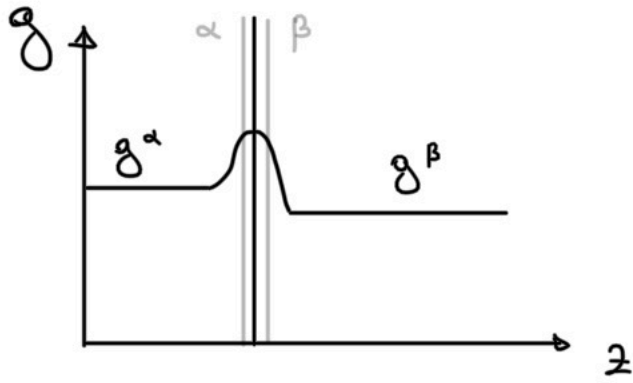
$$du = dq - pdv + \sigma dA_s$$

cio' si applica anche agli altri potenziali termodinamici:

$$dg = vdp - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sigma dA_s$$

$$da = -Pdv - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sigma dA_s$$

Ad esempio avremo che l'energia di sistema sarà data da due contributi:

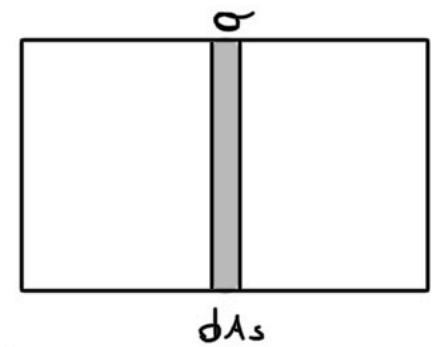


! Ossia si ha un aumento improvviso di energia libera in corrispondenza dell'interfaccia

Si aggiunge quindi un'altra variabile da valutare per il calcolo di  $G(T, P, \underline{N}, A_s)$

Prendiamo un sistema a  $T, P, \underline{N}$  costanti, conviene usare l'energia di Helmholtz:

$$dA|_{T, P, \underline{N}} = \sigma dA_s$$



Considerando che  $dA < 0$  (condizione evolutiva), avremo che bisognerà minimizzare l'area di interfaccia tra  $\alpha$  e  $\beta$ . Ad esempio se metto l'acqua nell'olio, questa assume una forma sferica, poiché è il volume con superficie minore.

## LEGGE DI YOUNG - LAPLACE

Consideriamo una goccia di una fase  $\alpha$  in una fase  $\beta$ , si dimostra che la pressione dentro la bolla è maggiore.

La dimostrazione si può fare in due modi:

### DIMOSTRAZIONE CON FORZE

Immaginiamo di sezionare la goccia in modo da avere metà sfera:

All'equilibrio:

Sulla superficie di taglio

$$\int P^\alpha dA = \int P^\beta dA$$

$$\vec{F}_\alpha = P^\alpha \pi R^2 \quad (\text{dentro la goccia})$$

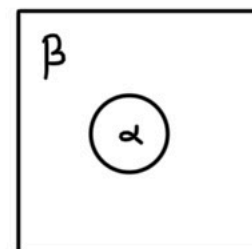
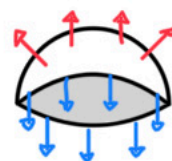
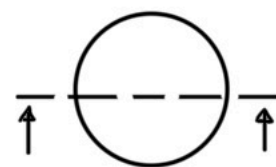
$$\vec{F}_\beta = \int P^\beta \cdot \cos\theta \cdot dA + \int \sigma dL \quad (\text{fuori sulla superficie})$$

$$P^\alpha \pi R^2 = P^\beta \pi R^2 + \sigma 2\pi R$$

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{R}$$

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

GENERALIZZATA



▽ In blu le forze  
di superficie e in  
rosso quelle di pressione

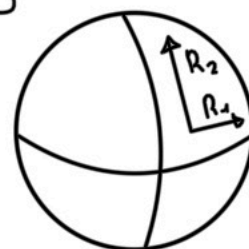
▽ La pressione dentro è maggiore che fuori ed è proporzionale alla tensione di superficie

esempio:

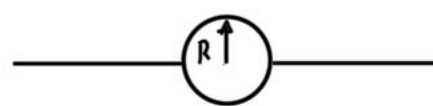
Prendiamo una bollicina d'aria nell'acqua di raggio 1 mm, sappiamo che la tensione superficiale è  $\sigma = 0.073 \text{ N/m}$ .

La sfera come sappiamo, ha due raggi di curvatura uguali; per cui si ha:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = 146 \text{ Pa}$$



Osserviamo ora una bolla d'aria che si forma a partire da una scanalatura cilindrica (potrebbe essere il graffio sul lato di una pentola), in questo caso un raggio di curvatura è quello dell'area di base, mentre l'altro è l'altezza del cilindro, che ha una curvatura infinita:



$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right)$$

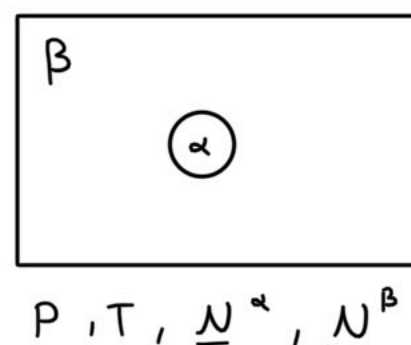
$$\sigma_2 = \Delta p \cdot R \quad \text{della bolla sferica}$$

! La nucleazione avviene più facilmente nei difetti superficiali

### DIMOSTRAZIONE CON VOLUME

Supponiamo di avere un sistema a  $P, T$  costanti all'equilibrio di fase, si minimizza Helmholtz:

$$dA = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta - SdT + \sum \mu_i^\alpha dN_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dN_i^\beta + \sigma dA_s$$



$$dA = -p dV^\alpha - p dV^\beta + \sigma dA_s$$

come sappiamo, in equilibrio bifasico si ha  $dV^\alpha = -dV^\beta$ ,

$$dA = -dV^\alpha (p^\alpha - p^\beta) + \sigma dA_s$$

L'equilibrio si ha quando  $\frac{dA_s}{dR} = 0$ , ossia quando la goccia smette di crescere:

$$A_s = 4\pi R^2$$

$$V^\alpha = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$\frac{dA_s}{dR} = 8\pi R$$

$$\frac{dV^\alpha}{dR} = 4\pi R^2$$

$$\frac{dA_s}{dR} = 0 = -4\pi R^2 \Delta p + 8\pi R$$

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma}{R}$$



## MISURA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE

Immaginiamo un rubinetto e una goccia al momento preciso in cui si stacca. Si ha l'equilibrio tra le forze di volume e superficie:

$D_c$  = Volume del capillare (in questo caso il rubinetto)

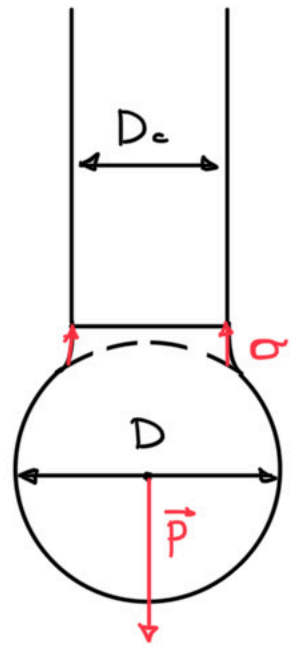
$D$  = Diametro goccia

$$\Delta \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} D\right)^3 \cdot g = 2 \sigma \pi \left(\frac{1}{2} D_c\right)$$

$$\Delta \rho \frac{\pi}{6} D^3 \cdot g = \sigma \pi D_c$$

$$\Delta \rho = \rho_{acqua} - \rho_{aria}$$

$$\sigma = \frac{1}{6} \Delta \rho g D^3 \cdot \frac{1}{D_c}$$



▽ Per misurare  $\sigma$  potrei far gocciolare 100 gocce in un recipiente (ossia misuro il volume di 100 gocce), lo divido per 100 e ottengo il volume di una goccia; a quel punto calcolo  $\sigma$

## NUMERO DI BOND (o DI EÖTVÖS)

E' un indice molto importante che ci dice se nel sistema prevalgono le forze di volume o di superficie.

$$Bo = \frac{F_{volume}}{F_{superficie}}$$

Una forza di volume si esprime genericamente attraverso una lunghezza caratteristica  $L$ :

$$Bo = \frac{\Delta \rho g L^3}{\sigma \cdot L}$$

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

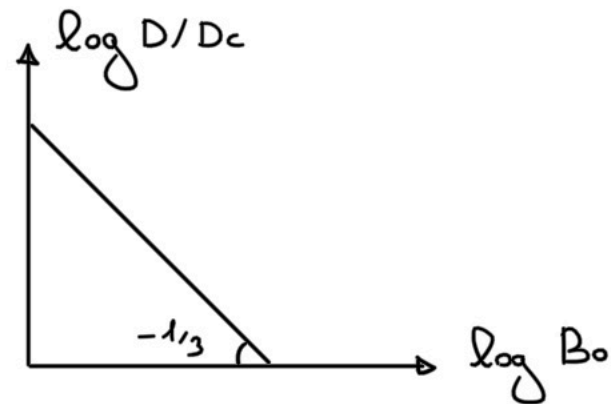
esempio:

Ad esempio nel caso del rubinetto  $L = D_c$ , per cui si ha:

$$\sigma = \frac{1}{6} \Delta \rho g \frac{D_c^2 D^3}{D_c^3}$$

$$\left(\frac{D}{D_c}\right)^3 = 6(B_o)^{-1}$$

$$D = \sqrt[3]{6} \cdot (B_o)^{-1/3} \cdot D_c$$

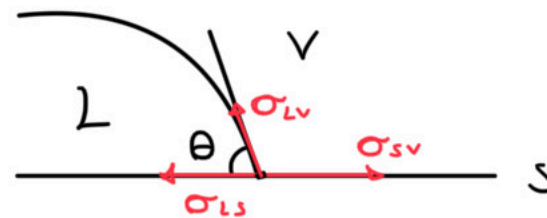


$$D/D_c = 1,6 \cdot (B_o)^{-1/3}$$

## ANGOLO DI CONTATTO

Immaginiamo una goccia d'acqua su un tavolo; le fasi in gioco sono 3 (Liquido ( $H_2O$ ), Vapore (Aria), Solido (Tavolo)).

$\theta$  = **Contact angle** (angolo di contatto o di raccordo), ossia l'angolo che separa il liquido dal solido.



⚠ Più  $\theta$  è grande e più le due fasi si respingono tra loro (ad esempio per  $\theta = 180^\circ$  si ha un unico punto di contatto)

$$\sigma_{LS} + \sigma_{LV} \cdot \cos \theta - \sigma_{SV} = 0$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LV}}$$

RELAZIONE  
DI YOUNG

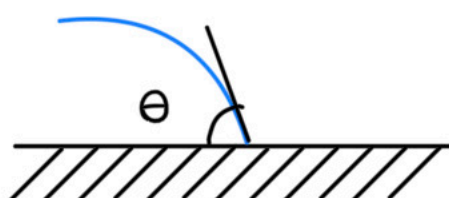
Analizziamo i vari casi di  $\theta$ :

- PERFETTA BALNEABILITA' ( $\theta = 0$ )

$$\sigma_{LS} \ll \sigma_{SV}$$

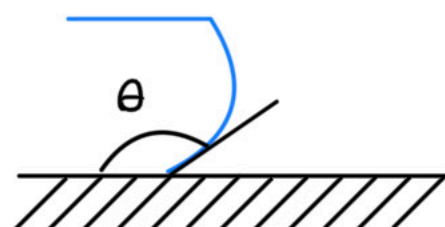


- PARZIALE BALNEABILITA'



$$0 < \theta < 90$$

$$\sigma_{LS} > \sigma_{LV}$$

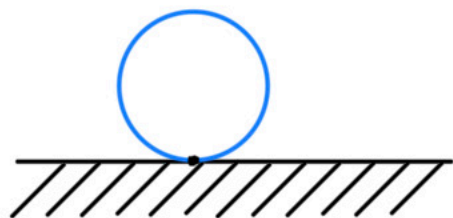


$$90 < \theta < 180$$

$$\sigma_{SV} < \sigma_{SL}$$

⚠ Per  $\theta = 90$  si ha  $\sigma_{SV} = \sigma_{SL}$

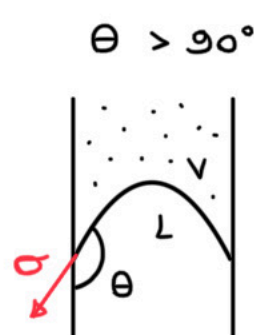
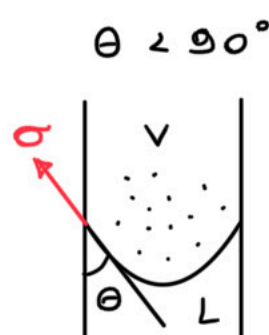
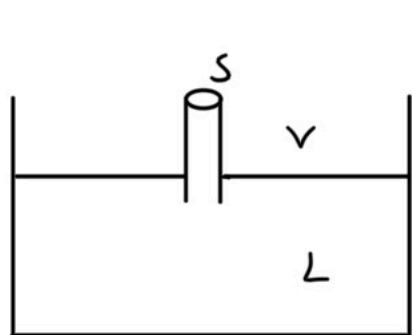
- BALNEABILITA' NULLA ( $\theta = 180^\circ$ )



$$\sigma_{LS} \gg \sigma_{SV}$$

## RISALITA CAPILLARE

Consideriamo un sistema in cui il liquido e il solido hanno una buona balneabilit , ad esempio una cannuccia di vetro immersa in una bacinella d'acqua.



Si individuano due casi. Il **menisco** (ossia la curvatura della superficie  $L-v$ ) dipende dall'angolo.

In particolare si ha che:

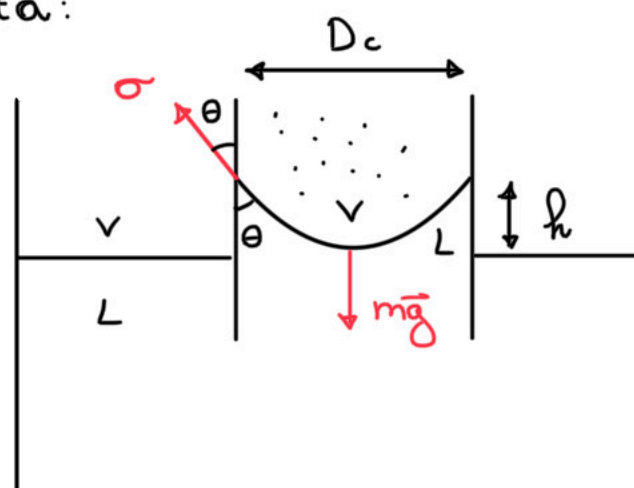
- $\theta < 90^\circ \rightarrow$  RISALITA CAPILLARE, ossia il livello nel capillare   pi  alto di quello nella bacinella.
- $\theta > 90^\circ \rightarrow$  Il livello nel capillare   pi  basso che nella bacinella.

Proviamo a quantificare la risalita:

Le forze in gioco sono:

$$\sigma \cos \theta \cdot \pi D_c = \Delta \rho_{LV} V_{\text{cilindro}} \cdot g$$

$$\sigma \cos \theta \cdot 2\pi R_c = \Delta \rho_{LV} \cdot \pi R_c^2 h \cdot g$$

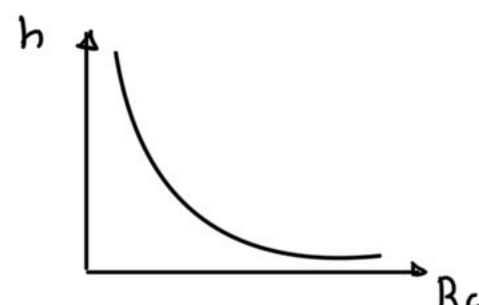


$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta \rho_{LV} g R_c}$$

Definiamo ora la **Lunghezza capillare**:

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho_{LV} g}}$$

$$h = \frac{4a^2 \cos \theta}{D_c}$$



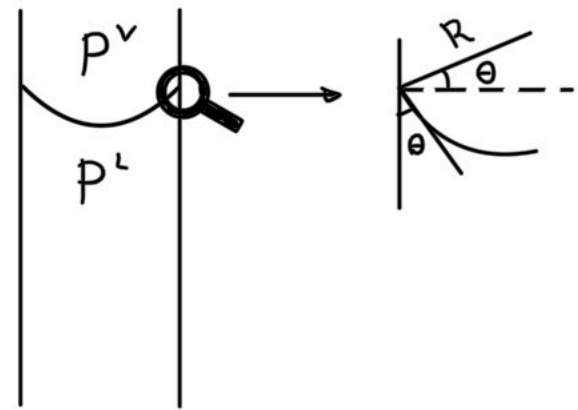
! La lunghezza capillare è una grandezza caratteristica della specie (ad esempio  $a_{H_2O} = 0.27 \text{ cm}$ )

### DIMOSTRAZIONE CON PRESSIONI

Utilizziamo la Young-Laplace:

$$P^v - P^l = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{con } R = \text{curvatura}$$

$$P^v - P^l = \frac{2\sigma}{R_c / \cos\theta}$$



Ma  $\Delta p$  dalla legge di Stevino si scrive anche come:

$$\Delta p = \Delta p_{lv} g h = \frac{2\sigma \cos\theta}{R_c}$$

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\Delta p_{lv} g R_c}$$

osservazione: Quanto è grande  $h$ ? Ad esempio consideriamo  $H_2O$  ( $a = 0.27 \text{ cm}$ ) e  $\theta = 0$

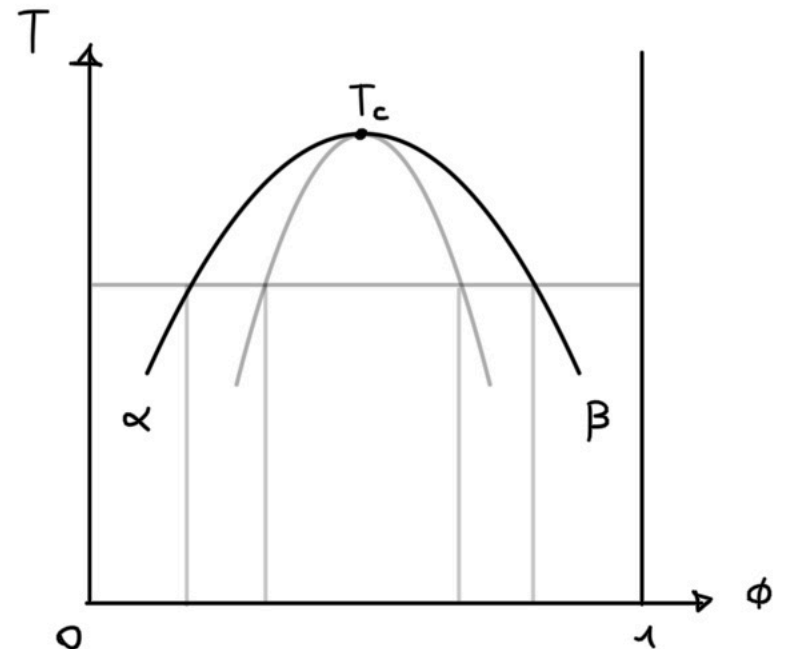
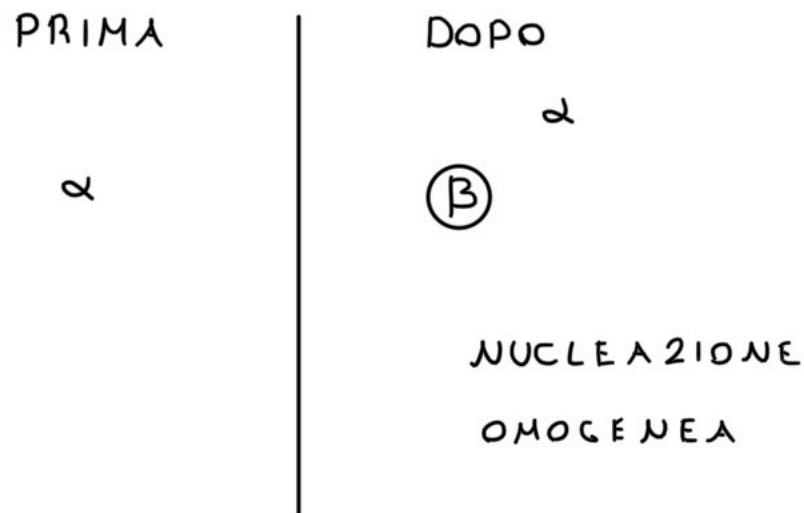
$$h = \frac{a^2}{D_c} \begin{cases} D_c = 1 \text{ mm} \longrightarrow h = 2.9 \text{ cm} \\ D_c = 1 \mu\text{m} \longrightarrow h = 29 \text{ m} \end{cases}$$

! Con capillari molto piccoli si riesce a portare piccole quantità d'acqua molto in alto (es: radici degli alberi)



## NUCLEAZIONE

Sia una miscela binaria regolare e consideriamo la formazione di un nucleo di una fase  $\beta$  nella fase metastabile, ossia:



Avremo che l'energia  $\Delta G$  varia:

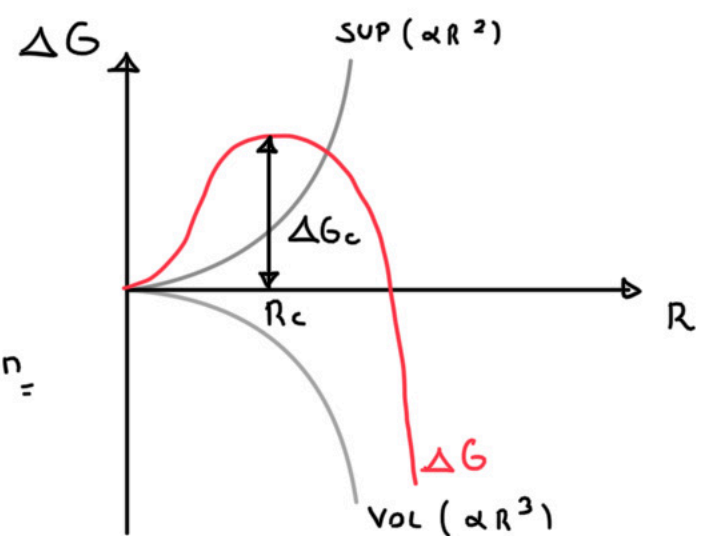
$$\Delta G = G_{\text{DOPO}} - G_{\text{PRIMA}} = \Delta G_{\text{VOLUME}} + \Delta G_{\text{SUP.}}$$

$$\Delta G_{\text{VOL}} = -g_1 \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{con } g_1 = g_{\beta} - g_{\alpha}$$

$$\Delta G_{\text{SUP}} = \sigma \cdot 4\pi R^2 \quad \text{con } R = \text{raggio del nucleo}$$

$$\Delta G = -g_1 \frac{4}{3} \pi R^3 + \sigma 4\pi R^2$$

Dopo il massimo  $\Delta G < 0$  quindi il processo diventa favorito, cioè si ha quando il raggio raggiunge una dimensione critica (**raggio critico**); se cioè non accade il processo è sfavorito e il nucleo va a dissolversi.



$$\frac{\partial G}{\partial R} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 g_1 + \sigma 4\pi R^2 \right)$$

$$= -g_1 4\pi R_c^2 + \sigma 8\pi R_c = 0$$

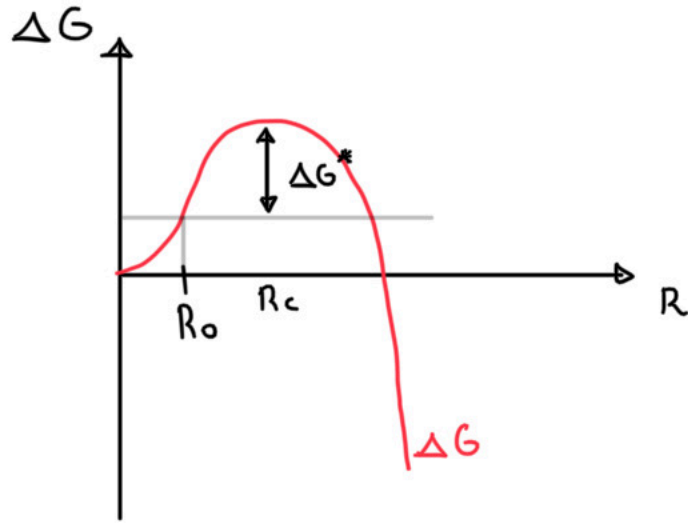
$$R_c = \frac{2\sigma}{g_1}$$

RAGGIO CRITICO

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 / g_1^2$$

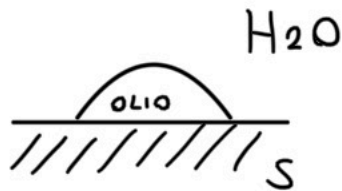
ENERGIA DI ATTIVAZIONE

! La **nucleazione eterogenea**, ossia a partire da un nucleo preesistente, è più favorita poiché il  $\Delta G^*$  è minore:

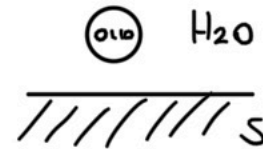


**esempio:** Come togliere le macchie d'olio dalla camicia:

**PRIMA**



**Dopo**



$$\Delta G = (\sigma_{S,H_2O} + \sigma_{OLIO,H_2O})A_S - A_S (\sigma_{S,OLIO} + \sigma_{H_2O,OLIO}) < 0,$$

cioè significa che devo utilizzare dei **tensoattivi**, ossia qualcosa che aumenti  $\sigma_{S,OLIO}$  (come ad esempio dei saponi).