

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

TERMODINAMICA DELLE SUPERFICI/INTERFASI

TERMODINAMICA

LA TERMODINAMICA È LA BRANCA DELLA SCIENZA CHE SI OCCUPA DEI **PRINCIPI DI TRASFORMAZIONE DELL'ENERGIA** NEI SISTEMI MACROSCOPICI. SI BASA SU ESPERIMENTI ED OSSERVAZIONI, RIASSUNTI E GENERALIZZATI NELLE LEGGI DELLA TERMODINAMICA.

ALCUNE DEFINIZIONI (DATE PER GIÀ ACQUISITE!!!!):

- **VARIABILI: INTENSIVE, EXTENSIVE** Quali non dipendono dalla quantità di materia o dalle dimensioni del campione???
- **SISTEMA:**
 - ISOLATO, CHIUSO, APERTO Senza scambi di materia/energia (calore o lavoro)
 - OMOGENEO, ETEROGENEO (OGNI FASE È UN SISTEMA APERTO) Senza scambi di materia
 - OMOGENEO, ETEROGENEO (OGNI FASE È UN SISTEMA APERTO) Con scambi di materia/energia (calore o lavoro)
- **EQUILIBRIO** (NON AVVENGONO CAMBIAMENTI ULTERIORI SPONTANEI)
- **STATO TERMODINAMICO** (DEFINITO DALLE VARIABILI)

PRIMO PRINCIPIO

GENERALMENTE, QUANDO UN SISTEMA (NON ISOLATO) PASSA ATTRAVERSO UN PROCESSO SCAMBIA ENERGIA U CON IL SUO AMBIENTE. **LA VARIAZIONE DI ENERGIA NEL SISTEMA ΔU PUÒ DERIVARE DAL LAVORO W ESEGUITO SUL SISTEMA O LASCIANDO CHE IL SISTEMA ESEGUA LAVORO, E DA SCAMBI DI CALORE Q TRA IL SISTEMA E L'AMBIENTE.**

$$\Delta U = \partial Q + \partial W$$

$$dU = \delta Q + dW$$

U È UNA FUNZIONE DI STATO: QUANDO UNO STATO MACROSCOPICO DI UN SISTEMA È COMPLETAMENTE DESCRITTO (IN COMPOSIZIONE, TEMPERATURA, PRESSIONE, E COSÌ VIA), LA SUA ENERGIA È FISSATA.

QUESTO NON È IL CASO DEL CALORE SCAMBIATO E DEL LAVORO. TALI QUANTITÀ DIPENDONO DAL PERCORSO DEL PROCESSO.

ANCORA UN PO' DI TERMODINAMICA DELLE INTERFASI

Dal primo principio della Termodinamica:

$$dU = \delta Q + dW$$

Bisogna considerare i diversi tipi di lavoro che può subire/effettuare un sistema.

- Lavoro meccanico: di tipo compressione/espansione - $p dV$
- Lavoro elettrico: dovuto alla presenza di un campo elettrico, $V dq$ (V = potenziale elettrico; q = carica elettrica)
- **Lavoro interfacciale**: di tipo espansione/contrazione area interfacciale, γdA
- Lavoro chimico: dovuto al flusso di materia tra il sistema e l'ambiente, $\sum_i \mu_i dn_i$

Quindi l'energia interna di un sistema sarà data da:

$$dU = T dS - p dV + V dq + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

UN PO' DI TERMODINAMICA: LA TENSIONE SUPERFICIALE

LA TENSIONE SUPERFICIALE FORNISCE UN CONTRIBUTO ALL'ENERGIA TOTALE DEL SISTEMA.

RAPPRESENTERÀ IL **LAVORO REVERSIBILE COMPIUTO SUL SISTEMA DALL'ESTERNO, PER AUMENTARE L'AREA DELL'INTERFACCIA DI UNA UNITÀ.**

L'ENERGIA SUPERFICIALE PUÒ ESSERE DEFINITA IN TERMINI DI ENERGIA INTERNA, ENTALPIA O ENERGIA LIBERA, A SECONDA DEI VINCOLI FISICI IMPOSTI.

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n}$$

ENERGIA LIBERA E TENSIONE SUPERFICIALE

SISTEMA OMOGENEO - CHIUSO

Caso semplice. Per un **sistema ad un solo componente, chiuso** (senza scambi di materia), l'**energia libera totale** sarà data da:

$$G = H - T S \quad \text{o meglio}$$

$$dG = dH - d(T S) = dH - T dS - S dT$$

Dove: $H = U + p V$ cioè

$$dH = dU + d(p V) = dU + p dV + V dp$$

Ma: $dU = \delta Q + dW = T dS - p dV$ (Calore assorbito dal sistema - Lavoro di espansione)

Quindi: $dG = - S dT + V dp$

Considerando il contributo della **tensione superficiale** si avrà:

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA$$

e considerando $T, p = \text{cost}$

$$dG_{T,p} = \gamma dA$$

ENERGIA LIBERA E TENSIONE SUPERFICIALE

Sistema omogeneo, chiuso ad 1 solo componente:

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA$$

(considerando $T, p = \text{costi}$ avrà $dG_{T,p} = \gamma dA$)

INTERFASI FLUIDE

SISTEMA MODELLO

INTERFASI FLUIDE

- LE **INTERFASI FLUIDE** SONO I SISTEMI PIÙ SEMPLICI DA DESCRIVERE (RISPETTO A QUELLE FLUIDO-SOLIDO O SOLIDO-SOLIDO).
- NEL CASO DI UN FLUIDO IN QUIETE LE SINGOLE PARTICELLE CHE LO COSTITUISCONO (ATOMI O MOLECOLE) SI MUOVONO A CAUSA DEL FENOMENO DELL'AGITAZIONE TERMICA, PER CUI DAL PUNTO DI VISTA MACROSCOPICO **IL FLUIDO È IN QUIETE**, MA **DAL PUNTO DI VISTA MICROSCOPICO LE SINGOLE PARTICELLE SONO CONTINUAMENTE IN MOTO**.
- UN INTERFASE FLUIDA È SOLITAMENTE **PIATTA, MORFOLOGICAMENTE ED ENERGETICAMENTE OMOGENEA**.
- UN FLUIDO IDEALE AVRÀ **DENSITÀ COSTANTE E COEFFICIENTE DI VISCOSITÀ NULLO**, DA CUI **ASSENZA DI SFORZI DI TAGLIO**.

ESEMPIO: ACQUA IN EQUILIBRIO CON IL SUO VAPORE A 20°C (TENSIONE DI VAPORE PARI A 2.33 kPa)

INTERFASI FLUIDE

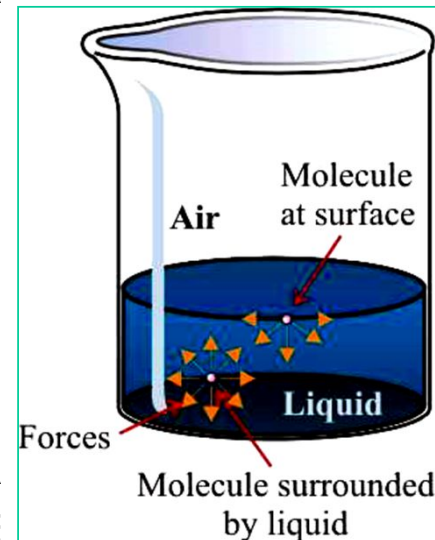
NELLO STATO LIQUIDO, LE **FORZE DI COESIONE** TRA MOLECOLE ADIACENTI SONO BEN SVILUPPATE.

BULK: OGNI MOLECOLA CHE SI TROVA NELL'INTERNO DI UN LIQUIDO (BULK) È SOGGETTA A FORZE DI **ATTRAZIONE BILANCIATE** ESERCITATE DALLE ALTRE MOLECOLE CHE LA CIRCONDANO.

INTERFASE LIQUIDO/GAS (ARIA): OGNI MOLECOLA CHE SI TROVA SULLA **SUPERFICIE** DI UN LIQUIDO È SOGGETTA A **FORZE DI ATTRAZIONE (COESIONE) NON BILANCIATE CON ALTRE MOLECOLE LIQUIDE CHE SI TROVANO SOTTO E IN PROSSIMITÀ DI ESSE**

NELL'INTERFACCIA POSSONO SVILUPParsi **FORZE DI ATTRAZIONE (ADESIONE)** CON MOLECOLE DELL'ALTRA FASE.

L'EFFETTO NETTO È CHE LE MOLECOLE SULLA SUPERFICIE DEL LIQUIDO RISENTONO DI UNA **FORZA LA CUI RISULTANTE È DIRETTA VERSO IL CENTRO DELLA MASSA DEL LIQUIDO** CHE TENDE A FAR CONTRARRE LA SUPERFICIE. PER MANTENERE L'EQUILIBRIO, SI DEVE APPLICARE UNA FORZA UGUALE E CONTRARIA.



ENERGIA LIBERA E TENSIONE SUPERFICIALE

SISTEMA ETEROGENEO - CHIUSO

TUTTI I **PROCESSI IRREVERSIBILI** PROCEDONO VERSO UNA **DIMINUZIONE DELL'ENERGIA LIBERA DEL SISTEMA**

(a $T, p = \text{cost}$).

$$\delta Q_{\text{irr}} = (dU - dW)_{\text{irr}}$$

$$Q_{\text{rev}} = T dS \geq \delta Q_{\text{irr}} = (dU - dW)_{\text{irr}}$$

o meglio

$$dU + p dV - T dS \leq 0$$

$$G = U + p V - T S$$

o meglio

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$T, p = \text{cost}$

$$dG_{T,p} = dU + p dV - T dS \leq 0$$

Il 2° principio ci fornisce un criterio per identificare la direzione nella quale ha luogo una trasformazione fisica o chimica.

ENERGIA LIBERA E TENSIONE SUPERFICIALE SISTEMA ETEROGENEO - CHIUSO

Quindi:

$$dG_{T,p} = \gamma dA \leq 0$$

Dove γ SEMPRE POSITIVA e quindi:

$$dA \leq 0 \quad (\text{CONTRAZIONE DELLA SUPERFICIE})$$

PER UN **SISTEMA ETEROGENEO (PIÙ FASI), CHIUSO** (SENZA SCAMBI DI MATERIA), SI AVRÀ CHE **OGNI VARIAZIONE SPONTANEA DI ENERGIA SUPERFICIALE SARÀ ASSOCIATA AD UNA CONTRAZIONE DELL'AREA SUPERFICIALE.**

ALL'EQUILIBRIO SI AVRÀ $dG_{T,p} = 0$, CHE RAPPRESENTA LO STATO TERMODINAMICO CON LA MINIMA ENERGIA LIBERA OTTENIBILE, CONSIDERANDO UN SISTEMA MULTIFASE, CHIUSO, NON REATTIVO.

ENERGIA LIBERA E TENSIONE SUPERFICIALE

- **Sistema omogeneo, chiuso ad 1 solo componente:**

considerando $T, p = \text{cost}$ si avrà

- **Sistema eterogeneo, chiuso ad 1 solo componente:**

$$dG_{T,p} = dU + p dV - T dS \leq 0 \quad \text{cioè}$$

con $\gamma > 0$ e quindi

$$dG = -S dT + V dp + \gamma dA$$

$$dG_{T,p} = \gamma dA$$

$$dU + p dV - T dS \leq 0$$

$$dG_{T,p} = \gamma dA \leq 0$$

$$dA \leq 0$$

RIASSUMENDO: SISTEMA LIQUIDO-VAPORE

- **LAVORO DI CREAZIONE DI UNA UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$dW = - p \, dV + \gamma \, dA \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$

- **ENERGIA LIBERA DI FORMAZIONE DI UN UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$dG = - S \, dT + V \, dp + \gamma \, dA \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$

- **ENTALPIA DI FORMAZIONE DI UN UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$d\overline{h^\sigma} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A dA$$

INTERFASI FLUIDE

- LA **TENSIONE SUPERFICIALE** $[\gamma]$ È LA FORZA PER UNITÀ DI LUNGHEZZA CHE DEVE ESSERE APPLICATA PARALLELAMENTE ALLA SUPERFICIE IN MODO DA CONTROBILANCIARE LA SPINTA VERSO L'INTERNO.
- **LA DIREZIONE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE È SEMPRE PARALLELA ALLA SUPERFICIE**, E PUÒ ESSERE CONSIDERATA COME UNA PRESSIONE LUNGO LA SUPERFICIE PIANA, CHE **SI OPPONE ALLA CREAZIONE DI ULTERIORE AREA SUPERFICIALE**.
- IN UN LIQUIDO, L'INTERFACCIA FLUIDA TENDE A CONTRARSI, PER MOSTRARE LA MINORE AREA SUPERFICIALE.

$$dG_{T,p} = \gamma dA \leq 0 \text{ dove } \gamma \text{ sempre positiva e quindi } dA \leq 0 \text{ (contrazione)}$$

INTERFASI FLUIDE

PER AUMENTARE LA SUPERFICIE DI UN LIQUIDO BISOGNERÀ SPOSTARE UN ATOMO DAL BULK ALLA SUPERFICIE E RISISTEMARE UN ATOMO DI SUPERFICIE PER FARE SPAZIO A QUELLO CHE SALE DALL'INTERNO.

ALL'EQUILIBRIO E A p , T COSTANTI, IL LAVORO REVERSIBILE PER INCREMENTARE LA SUPERFICIE DI UN dA SARÀ (PER UN SISTEMA AD 1 COMPONENTE):

$$dW^s_{T,p} = \gamma dA \quad \text{dove } \gamma = \text{TENSIONE SUPERFICIALE}$$

(analogo a $dW = p dV$ dove p è sempre $\perp$ alla superficie)

NOTA: L'ENERGIA DI FORMAZIONE DI UNA SUPERFICIE È SEMPRE POSITIVA!!!

ENERGIA SUPERFICIALE

UN QUALSIASI **SISTEMA ALL'EQUILIBRIO** SARÀ CARATTERIZZATO DA UN **MINIMO DELL'ENERGIA LIBERA**, E IN PRESENZA DI INTERFASI SI PUÒ CONSIDERARE CHE ANCHE **IL CONTRIBUTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE SIA MINIMIZZATO**.

TUTTE LE SUPERFICI SONO ENERGETICAMENTE SFAVOREVOLI POICHÉ HANNO UNA **ENERGIA LIBERA DI FORMAZIONE POSITIVA**.

UN SEMPLICE RAZIONALIZZAZIONE DEL PERCHÉ DI QUESTO DERIVA DAL CONSIDERARE LA **FORMAZIONE DI NUOVE SUPERFICI** MEDIANTE **ROTTURA DEI LEGAMI DI UN SOLIDO** E RICONOSCENDO CHE I LEGAMI DEVONO ESSERE ROTTI TRA ATOMI SU ENTRAMBI I LATI DEL PIANO DI ROTTURA PER DIVIDERE IL SOLIDO E CREARE LE SUPERFICI.

ROMPERE I LEGAMI RICHIEDE LAVORO CHE DEVE ESSERE SVOLTO SUL SISTEMA, QUINDI IL CONTRIBUTO DELL'ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE (TENSIONE SUPERFICIALE) ALL'ENERGIA LIBERA TOTALE DI UN SISTEMA DEVE QUINDI ESSERE POSITIVO.

ENERGIA SUPERFICIALE

IL CONTRIBUTO SFAVOREVOLE ALL'ENERGIA LIBERA TOTALE PUÒ TUTTAVIA ESSERE MINIMIZZATO IN DIVERSI MODI:

1. **RIDUCENDO LA QUANTITÀ DI SUPERFICIE ESPOSTA** (PER I LIQUIDI GOCCE ASSUMONO FORMA SFERICA)
2. PREVALEMENTEMENTE **ESPONENDO I PIANI SUPERFICIALI CHE HANNO UNA BASSA ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE**
3. **ALTERANDO LA SUPERFICIE GEOMETRIA ATOMICA DELLA SUPERFICIE LOCALE** IN MODO DA RIDURRE L'ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE

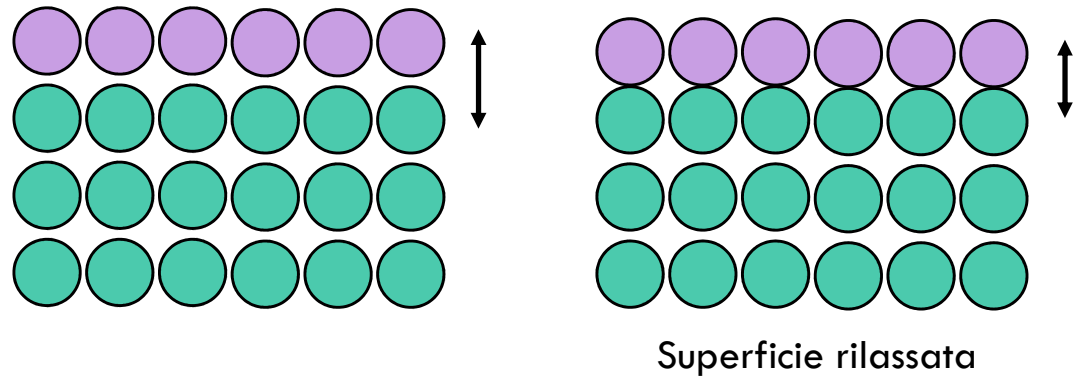
NATURALMENTE, SISTEMI GIÀ IN POSSESSO DI UN'ELEVATA ENERGIA SUPERFICIALE NON POTRANNO SEMPRE ESSERE INTERCONVERTITI IN UNO STATO DI ENERGIA INFERIORE, A CAUSA DELLE BARRIERE CINETICHE ASSOCIATE ALLA RISTRUTTURAZIONE - TALI SISTEMI (AD ESEMPIO MATERIALI ALTAMENTE DISPERSI COME QUELLI IN SOSPENSIONI COLLOIDALI OPPURE CATALIZZATORI METALLICI SUPPORTATI) SONO QUINDI DETTI **"METASTABILI"**.

MINIMIZZAZIONE DELL'ENERGIA SUPERFICIALE TOTALE

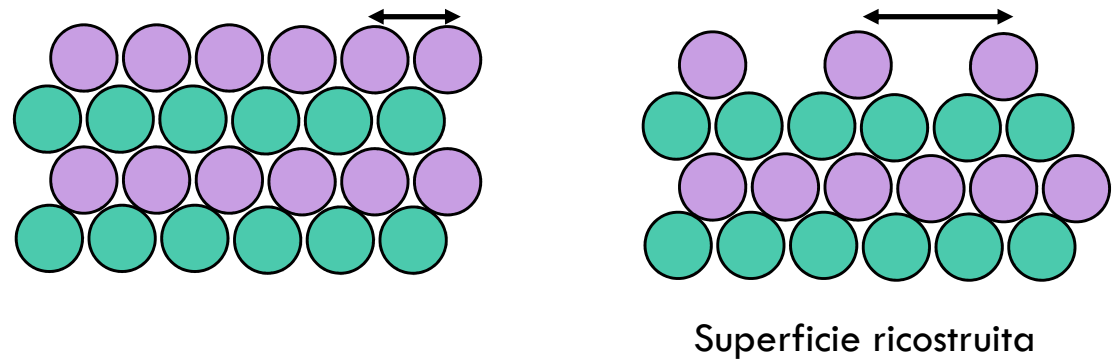
- **RILASSAMENTO:** GLI ATOMI DI SUPERFICIE O GLI IONI SI MUOVONO VERSO L'INTERNO DEL MATERIALE. SI HA UN RILASSAMENTO DEL PIANO DI SUPERFICIE VERSO IL PIANO SOTTOSTANTE.
- **RISTRUTTURAZIONE:** MODIFICAZIONI DELLA SUPERFICIE (POSIZIONE DEGLI ATOMI E STECHIOMETRIA DELLA SUPERFICIE) CHE CAMBIANO (DIMINUISCONO) LA SIMMETRIA DELLA CELLA ELEMENTARE. LA SUPERFICIE TENDE A MINIMIZZARE IL NUMERO DI LEGAMI PENDENTI (DANGLING BONDS) CON LA FORMAZIONE DI NUOVI LEGAMI.
- **ADSORBIMENTO:** DI SPECIE CHIMICHE MEDIANTE FORMAZIONE DI LEGAMI CHIMICI O INTERAZIONI SECONDARIE.
- **SEGREGAZIONE:** VARIAZIONE DELLA COMPOSIZIONE PER DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO (IMPUREZZE).

MINIMIZZAZIONE DELL'ENERGIA SUPERFICIALE

RILASSAMENTO SUPERFICIALE



RICOSTRUZIONE SUPERFICIALE



MINIMIZZAZIONE DELL'ENERGIA SUPERFICIALE

SOSTANZE COME I **METALLI**, CON ELEVATE TEMPERATURE DI EBOLLIZIONE, HANNO **ELEVATE ENERGIE SUPERFICIALI** (DOVUTO A FORTI ATTRAZIONI INTERMOLECOLARI O INTERATOMICHE).

- Mercurio: $T_b = 357\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 485\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
- Acqua: $T_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 73\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
- Idrogeno: $T_b = -253\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 2.3\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

γ_s E γ_l **SONO PIÙ BASSE SE MI TROVO IN UN VAPORE ESTERNO**, COME NELL'ATMOSFERA DI LABORATORIO, A CAUSA DELL'**ADSORBIMENTO** DI MOLECOLE DI VAPORE (γ_{sv} , γ_{lv}).

ESEMPIO: MICA (SILICATO DI ALLUMINIO E POTASSIO, DISPOSIZIONE LAMINARE DEGLI ATOMI SIMILE A FOGLI ESAGONALI, LAMINE LUCENTI)

- Nel vuoto: $\gamma = 4500\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
- All'umidità dell'aria: $\gamma = 300\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

INTERFASE TRA DUE LIQUIDI

TENSIONE SUPERFICIALE DEI LIQUIDI

- L'ESISTENZA DI UNA TENSIONE SUPERFICIALE NEI LIQUIDI DERIVA DALLA PRESENZA DI **FORZE DI INTERMOLECOLARI ATTRATTIVE** PRESENTI TRA LE MOLECOLE STESSE.
- BISOGNA CONSIDERARE IL CONTRIBUTO DELL'**ENERGIA CINETICA** DELLE MOLECOLE DI LIQUIDO E DELL'**ENERGIA POTENZIALE**, DOVUTA ALLE INTERAZIONI INTERMOLECOLARI (ATTRATTIVE).

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P + \gamma^I + \gamma^H + \gamma^M$$

(dove D = forze dispersive, P = dipoli permanenti, I = dipoli indotti, H = legame h, M = legame metallico)

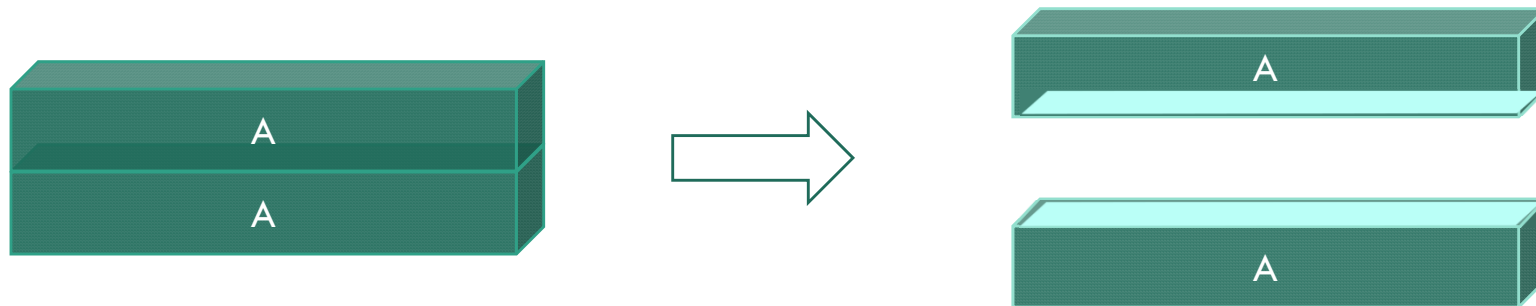
- CONSIDERANDO IL SISTEMA LIQUIDO/VAPORE, NELLE FASI DI BULK L'EFFETTO DI QUESTI DUE CONTRIBUTI È UNA **PRESSIONE** UNIFORME ED ISOTROPICA.
- LA TENSIONE SUPERFICIALE DIPENDE SIA DALLA **NATURA DELLE SOSTANZE**, E CIOÈ DALLA STRUTTURA DELLE MOLECOLE CHE LE COSTITUISCONO, SIA DALLA TEMPERATURA E DALLA PRESSIONE.

TENSIONE SUPERFICIALE vs INTERFACCIALE

- LA **TENSIONE SUPERFICIALE** $[\gamma]$ È LA FORZA PER UNITÀ DI LUNGHEZZA CHE DEVE ESSERE APPLICATA PARALLELAMENTE ALLA SUPERFICIE IN MODO DA CONTROBILANCIARE LA SPINTA VERSO L'INTERNO.
- LA **TENSIONE INTERFACCIALE** È LA FORZA PER UNITÀ DI LUNGHEZZA ESISTENTE ALL'INTERFACCIA TRA DUE **FASI LIQUIDE IMMISCIBILI**.
- INEVITABILMENTE, **LE TENSIONI INTERFACCIALI AVRANNO VALORI INFERIORI RISPETTO ALLE TENSIONI SUPERFICIALI** PER LA PRESENZA DI FORZE ADESIVE PIÙ INTENSE TRA LE DUE FASI LIQUIDE CHE FORMANO L'INTERFACCIA (RISPETTO A QUELLE PRESENTI TRA UN LIQUIDO E UNA FASE GASSOSA).
- **SE DUE LIQUIDI SONO COMPLETAMENTE MISCIBILI, NON ESISTE ALCUNA TENSIONE INTERFACCIALE TRA DI LORO.**
- UNA TENSIONE SUPERFICIALE MAGGIORE RIFLETTE MAGGIORI FORZE INTERMOLECOLARI DI ATTRAZIONE, QUINDI, L'AUMENTO DI LEGAMI IDROGENO O DI PESO MOLECOLARE CAUSA UN AUMENTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE STESSA.

LAVORO PER CREARE UNA SUPERFICIE

POSSIAMO CONSIDERARE LA **FORMAZIONE DI DUE NUOVE SUPERFICI** MEDIANTE ROTTURA DEI LEGAMI DI UN MATERIALE (SOLIDO O LIQUIDO). IL SISTEMA OTTENUTO SARÀ ENERGETICAMENTE SFAVORITO, DATO CHE SI DOVRÀ SVOLGERE DEL LAVORO SUL MATERIALE PER ROMPERE DEI LEGAMI CHIMICI.



VEDIAMO QUALE RELAZIONE ESISTE TRA TENSIONE SUPERFICIALE ED ENERGIA DI ADESIONE/COESIONE.

ADESIONE E COESIONE

IL FENOMENO PER CUI **DUE MATERIALI DIVERSI** MESSI A CONTATTO, SI ATTRAGGONO RECIPROCAMENTE ED HANNO LA TENDENZA A RESTARE ATTACCATI L'UNO ALL'ALTRO È CHIAMATO **ADESIONE**.

NEL CASO CHE I DUE OGGETTI SIANO **PARTI DELLO STESSO MATERIALE** SI PARLA DI **COESIONE**.

IL **LAVORO TERMODYNAMICO DI ADESIONE, w_A** , È DEFINITO COME IL LAVORO PER UNITÀ DI SUPERFICIE NECESSARIO PER **SEPARARE REVERSIBILMENTE DUE CORPI** E ASSUME TIPICAMENTE VALORI DELL'ORDINE DI $10^{-1} \div 10^{-2} \text{ J/m}^2$ (BASSA INTENSITÀ).

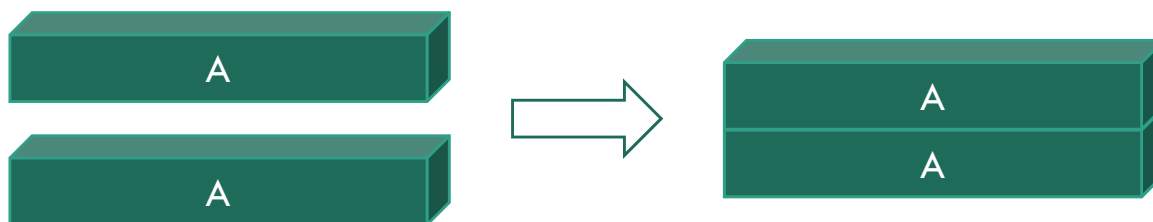
L'ADESIONE È DOVUTA A INTERAZIONI IL CUI RAGGIO D'AZIONE È DELL'ORDINE DELLE DISTANZE INTERMOLECOLARI (CONTATTO A LIVELLO MICROSCOPICO), E SARÀ SFAVORITA DA IRREGOLARITÀ O IMPUREZZE DELLE SUPERFICI, CHE RENDONO IL CONTATTO DIFFICILMENTE REALIZZABILE.

ENERGIA DI COESIONE vs TENSIONE SUPERFICIALE

IL **LAVORO DI COESIONE** w_c SARÀ PARI A DUE VOLTE LA TENSIONE SUPERFICIALE, IN QUANTO FACCIO SPARIRE 2 SUPERFICI.

$$w_c = \gamma_A + \gamma_A = 2 \gamma_A$$

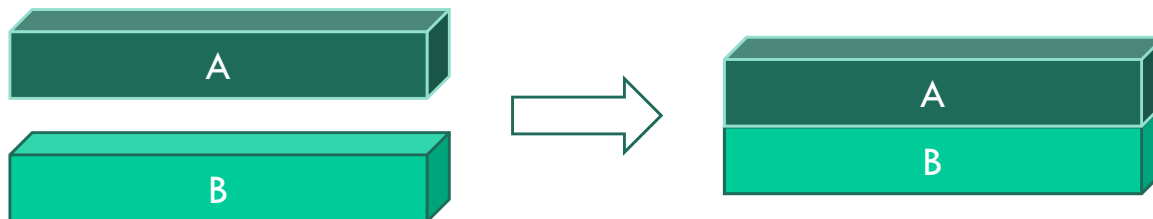
Nota: Superficie unitaria!!!



NEL CASO DI DUE MATERIALI DIVERSI IL **LAVORO DI ADESIONE** SARÀ PARI A:

$$w_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

(TENSIONE SUP. A + TENSIONE SUP. B - TENSIONE SUP. DI INTERFACCIA AB)



ENERGIA DI ADESIONE vs TENSIONE SUPERFICIALE

LAVORO DI ADESIONE: VARIAZIONE DI ENERGIA LIBERA, O IL LAVORO REVERSIBILE FATTO, PER SEPARARE LE AREE UNITARIE DI DUE FASI (1 E 2) DAL CONTATTO FINO ALL'INFINITO NEL VUOTO (W_{12}).

IL LAVORO È SEMPRE POSITIVO!!!

$$w_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

1 unità superficiale



SE I DUE MATERIALI SONO UGUALI SI AVRÀ W_{11} (LAVORO DI COESIONE TRA PARTICELLE DELLO STESSO MATERIALE).

SISTEMA LIQUIDO-LIQUIDO

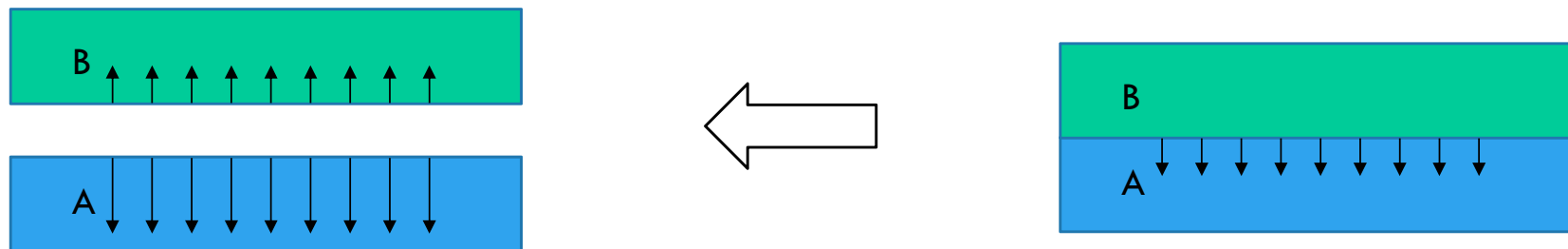
CONSIDERO **DUE LIQUIDI IMMISCIBILI**, A CONTATTO TRA LORO.

LE TENSIONI SUPERFICIALI DEI DUE LIQUIDI DIPENDERANNO DALLE RELATIVE **INTERAZIONI INTERMOLECOLARI** (FORZE DI **COESIONE**).

IL LAVORO RICHIESTO PER SEPARARE LE DUE FASI (ADESIONE) SARÀ DATO DA:

$$W_{ad} = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \cdot A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Nota: Superficie unitaria.



IL LIQUIDO CON TENSIONE SUPERFICIALE MAGGIORE PREVARRÀ E SI AVRÀ UNA FORZA NETTA VERSO IL LIQUIDO STESSO.

$$W_{ad} = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \cdot A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

$$W_{coe, A} = (2 \gamma_A) \cdot A$$

$$W_{coe, B} = (2 \gamma_B) \cdot A$$

SISTEMA LIQUIDO-LIQUIDO

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_A} \right) dA_A + \left(\frac{\partial G}{\partial A_B} \right) dA_B + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{AB}} \right) dA_{AB}$$

$$\text{con } dA_B = -dA_A = dA_{AB}$$

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

$$Ma \left(\frac{\partial G}{\partial A_B} \right) = -S_{B/A} \text{ detto } \mathbf{COEFFICIENTE DI SPANDIMENTO} \text{ di B su A.}$$

$$\text{E quindi: } \mathbf{S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} = W_{ad} - W_{coe}}$$

QUANDO $S > 0$ SI HA TOTALE SPARGIMENTO DI UNA FASE SULL'ALTRA.



Sistema Acqua/...	γ (mN/m)
Butanolo	1.8
Etil acetato	6.8
Benzene	35.0
HMDS	44.3
Perfluoro kerosene	57.0
Mercurio	415
Olio/tensioattivo	<0.001

SISTEMA LIQUIDO-LIQUIDO

IN REALTÀ IL SISTEMA È UN PO' PIÙ COMPLESSO, IN QUANTO NON STO CONSIDERANDO LA **MUTUA SATURAZIONE** TRA I DUE LIQUIDI.

$S_{B/A}$ È SPESSO CHIAMATO IL **COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE "INIZIALE"** PERCHÉ IN UNA INTERFACCIA LIQUIDO-LIQUIDO, LA TENSIONE INTERFACCIALE TRA I DUE FLUIDI VIENE MISURATA NELL'ISTANTE IN CUI L'INTERFACCIA SI FORMA, PRIMA CHE AVVENGA UNA QUALSIASI **SOLUBILIZZAZIONE RECIPROCA** DEI DUE LIQUIDI.

- $S_{B/A}$
- $S_{B(A)/A}$
- $S_{B(A)/A(B)}$
- $S_{A(B)/B(A)}$

SISTEMA LIQUIDO-LIQUIDO: ACQUA - BENZENE

COSA OSSERVO? **CHE INIZIALMENTE IL BENZENE SI SPANDE** SULLA SUPERFICIE DELL'ACQUA **PER POI RITRARSI** E FORMARE UNA GOCCIA ALLARGATA (LENTE).

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = \mathbf{8.9}$$

$$S_{B(A)/A} = \gamma_A - \gamma_{B(A)} - \gamma_{AB} = 72.8 - (28.8 + 35.0) = 9.0$$

$$S_{B(A)/A(B)} = \gamma_{A(B)} - \gamma_{B(A)} - \gamma_{AB} = 62.2 - (28.8 + 35.0) = \mathbf{-1.6}$$

Liquido B	γ_B (mN/m)	$\gamma_{B(A)}$ (mN/m)	$\gamma_{A(B)}$ (mN/m)	γ_{AB} (mN/m)	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A(B)/B(A)}$
Isoamyl alcohol	23.7	23.6	25.9	5	44	-2.7	-54	-1.3
Benzene	28.9	28.8	62.2	35	8.9	-1.6	-78.9	-68.4
CS ₂	32.4	31.8		48.4	-7	-9.9	-89	
n-heptyl alcohol	27.5			7.7	40	-5.9	-56	
n-octane	50.7			41.5	-27	-24	-73	

TABLE III-2a. Spreading Coefficients at 20°C Liquids on Water

Liquid, B	$S_{B/A}$	Liquid, B	$S_{B/A}$
isoamyl alcohol	44.0	nitrobenzene	3.8
<i>n</i> -octyl alcohol	35.7	hexane	3.4
heptaldehyde	32.2	heptane (30°C)	0.2
oleic acid	24.6	ethylene dibromide	-3.2
ethyl nonylate	20.9	<i>o</i> -monobromotoluene	-3.3
<i>p</i> -cymene	10.1	carbon disulfide	-8.2
benzene	8.8	iodobenzene	-8.7
toluene	6.8	bromoform	-9.6
isopentane	9.4	methylene iodide	-26.5

TABLE III-2b. Liquids on Mercury (7)

Liquid, B	$S_{B/A}$	Liquid, B	$S_{B/A}$
ethyl iodide	135	benzene	99
oleic acid	122	hexane	79
carbon disulfide	108	acetone	60
<i>n</i> -octyl alcohol	102	water	-3

TABLE III-2c. Initial vs. Final Spreading Coefficients on Water (7,S)

Liquid, B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
isoamyl alcohol	23.7	23.6	25.9	5	44	-2.7	-54	-1.3
benzene	28.9	28.8	62.2	35	8.9	-1.6	-78.9	-68.4
CS ₂	32.4	31.8		48.4	-7	-9.9	-89	
<i>n</i> -heptyl alcohol	27.5			7.7	40	-5.9	-56	
CH ₂ I ₂	50.7			41.5	-27	-24	-73	

TABLE III-2d. Initial vs. Final Spreading Coefficients on Mercury*

Liquid, B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
water	72.8	(72.8)	448	415	-3	-40	-817	-790
benzene	28.8	(28.8)	393	357	99	7	-813	-721
<i>n</i> -octane	21.8	(21.8)	400	378	85	0	-841	-756

* Data for equilibrium film pressures on mercury are from Ref. 9.

SISTEMA A TRE INTERFASI

TRIANGOLO DI NEUMANN

CONSIDERO IL CASO IN CUI **3 FASI DIFFERENTI** SONO A CONTATTO, COME NEL CASO DI UNA GOCCIA DI OLIO SU UNA SUPERFICIE ACQUOSA, A CONTATTO CON L'ARIA.

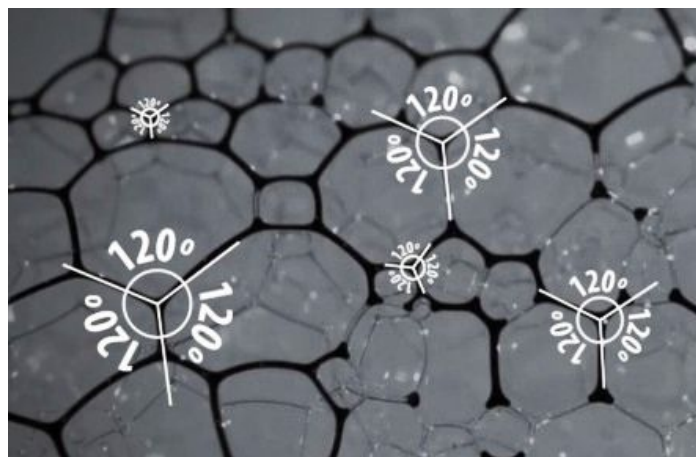
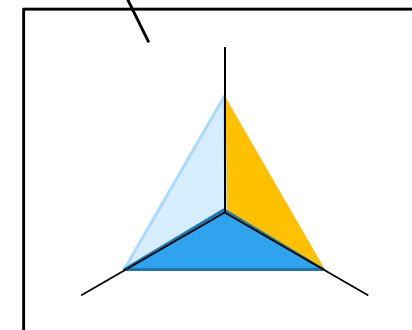
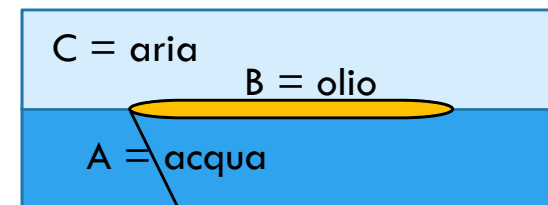
ALL'EQUILIBRIO AVRÒ: $\gamma_w + \gamma_o + \gamma_{o/w} = 0$

IN GENERALE:

$$dG = \gamma_{AB} dA_{AB} + \gamma_{AC} dA_{AC} + \gamma_{BC} dA_{BC}$$

QUESTA SARÀ MINIMA QUANDO:

$$\frac{\sin \theta_{AB}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin \theta_{AC}}{\gamma_{AC}} = \frac{\sin \theta_{BC}}{\gamma_{BC}}$$



Ancora bolle di sapone...

E SE CONSIDERO UN SISTEMA APERTO?

ENERGIA LIBERA E TENSIONE SUPERFICIALE

SISTEMA APERTO

PER UN **SISTEMA APERTO** (SCAMBI DI ENERGIA/MATERIA), SI DOVRÀ TENERE CONTO DEL **CONTRIBUTO DEL POTENZIALE CHIMICO**. IL POTENZIALE CHIMICO È DEFINITO COME **ENERGIA LIBERA MOLARE PARZIALE**.

SI CONSIDERA L'AUMENTO DELL'ENERGIA DI UN SISTEMA, DOVUTA ALL'**AGGIUNTA INFINITESIMALE DI UN COMPONENTE**.

L'ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA SARÀ FUNZIONE DI DIVERSE GRANDEZZE: $U = U(T, S, V, n_i)$, DOVE n_i TIENE CONTO DELLE DIVERSE SPECIE CHIMICHE PRESENTI.

SE MI TROVO A T, p COSTANTI AVRÒ:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$
$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

DA CUI SI PUÒ CONSIDERARE L'ENERGIA LIBERA PARI ALLA SOMMA PESATA DEI VARI POTENZIALI CHIMICI DELLE SPECIE PRESENTI.

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

POTENZIALE CHIMICO

SISTEMA APERTO

SUPPONIAMO IL **SISTEMA COMPOSTO DA DIVERSE SPECIE** E CHE VARI IL NUMERO DI MOLI DELLA SPECIE n_1 .

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_i} dn_1 = -S dT + V dp + \mu_1 dn_1$$

dove: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S$ e $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V$

DA CUI: $\mu_1 = \overline{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_i}$

O PIÙ IN GENERALE (n_i SPECIE): $\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_i}$

$\overline{G}_i$ È UNA **QUANTITÀ MOLARE**, QUINDI **INTENSIVA** (NON È FUNZIONE DELLE DIMENSIONI DEL SISTEMA).

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

RIASSUMENDO: SISTEMA LIQUIDO-VAPORE

- **LAVORO DI CREAZIONE DI UNA UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$dW = - p dV + \gamma dA \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$

- **ENERGIA LIBERA DI FORMAZIONE DI UN UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{FLUSSO DI MATERIA TRA FASI})$$

POTENZIALE CHIMICO

SISTEMA ETEROGENEO - CHIUSO

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

ALL'**EQUILIBRIO** E A **T, p = costanti** SI AVRÀ:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

CIOÈ:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots$$

SE IL SISTEMA È ALL'EQUILIBRIO IL POTENZIALE CHIMICO DOVRÀ ESSERE LO STESSO IN OGNI PUNTO DEL SISTEMA, CIOÈ, NON SI HA TENDENZA AL FLUSSO DI MATERIA TRA LE DUE FASI.

SE CONSIDERO UN SISTEMA ETEROGENEO, CHIUSO, IL POTENZIALE SARÀ ESSERE LO STESSO IN TUTTE LE FASI PRESENTI, TRASCURANDO L'EFFETTO DELLA SUPERFICIE. ALL'EQUILIBRIO NON SI AVRÀ IL PASSAGGIO DI MATERIA DA UNA FASE ALL'ALTRA (FLUSSO DI MATERIA), SOLO SE LA SUPERFICIE È PLANARE (MENISCO, $p^\alpha \neq p^\beta$).

POTENZIALE CHIMICO

SISTEMA ETEROGENEO - CHIUSO

NEL CASO DI UNA **TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE, SPONTANEA**, IN CUI IL COMPOSTO CHIMICO 1 PUÒ SPOSTARSI TRA LE DUE FASI, SI AVRÀ:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i < 0$$

CIOÈ: $\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta < 0$ (con $dn_1^\alpha = -dn_1^\beta$)

$$\mu_1^\beta > -\mu_1^\alpha$$

UNA SOSTANZA FLUISCE SPONTANEAMENTE DA UNA FASE AD ALTO POTENZIALE CHIMICO VERSO UN'ALTRA A POTENZIALE MINORE (CIOÈ, SI PUÒ AVERE UN FLUSSO SPONTANEO DI MATERIA).

TUTTO CIÒ AVVERRÀ CON DIMINUIZIONE DELL'ENERGIA LIBERA TOTALE DEL SISTEMA.

TUTTO CIÒ È SEMPRE VERO SE **TRASCURO L'EFFETTO DELLA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE DELLE FASI**.

RIASSUMENDO: SISTEMA LIQUIDO-VAPORE

- **LAVORO DI CREAZIONE DI UNA UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$dW = - p dV + \gamma dA \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$

- **ENERGIA LIBERA DI FORMAZIONE DI UN UNITÀ SUPERFICIALE:**

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{FLUSSO DI MATERIA TRA FASI})$$

- **ENERGIA INTERNA:**

$$dU = T dS + p dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{SUPERFICI PIANE})$$