

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

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

MODELLI DI INTERFASE

APPROCCIO DELLA FASE SUPERFICIALE

APPROCCIO DELL'ECCESSO SUPERFICIALE

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:**

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

SISTEMA ETEROGENEO, CHIUSO, INTERFACCIA PIANA

CONSIDERO UN SISTEMA A **DUE FASI** (α e β), CHIUSO, IN CUI LE DUE FASI SONO SEPARATE DA UN **INTERFACCIA PIANA** (A).

IL SISTEMA È **ISOLATO** ED ALL'**EQUILIBRIO** (U, V, n sono fissati).

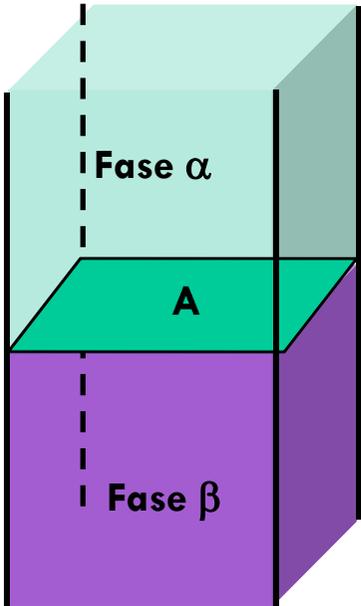
SE SI HANNO CAMBIAMENTI SARANNO VARIAZIONI INFINITESIMALI, E SI AVRÀ:

$$dU^\alpha = -dU^\beta \quad dV^\alpha = -dV^\beta \quad dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

LE VARIAZIONI DI ENTROPIA DIPENDERANNO DA PICCOLI CAMBIAMENTI SPONTANEI NEL SISTEMA ($dS > 0$), PRIMA CHE QUESTO RAGGIUNGA L'EQUILIBRIO ($dS = 0$).

$$dS^\alpha = -dS^\beta$$

$0 = dS^\alpha + dS^\beta$ considero le variabili da cui dipende $S = S(U, V, A, n_i, \dots)$ e passo alle derivate parziali.



SISTEMA ETEROGENEO, CHIUSO, INTERFACCIA PIANA

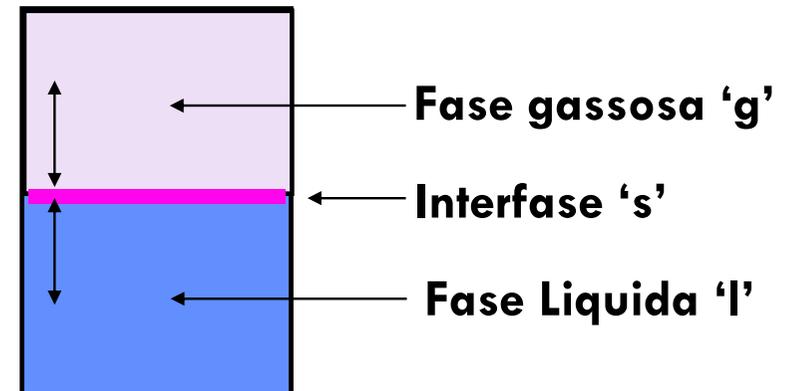
CONSIDERANDO CHE L'INTERFASE È UNA FASE BIDIMENSIONALE, IL NUMERO DI ATOMI IN SUPERFICIE È TRASCURABILE RISPETTO AGLI ATOMI NELLE DUE FASI TRIDIMENSIONALI DEL GAS E DEL LIQUIDO.

$$N_{\text{tot}} = N_l + N_g$$

SE CONSIDERIAMO UNA INTERFACCIA PIANA TRA LE FASI, LA PRESSIONE SARÀ UGUALE IN TUTTE LE FASI (IGNORANDO L'EFFETTO DELLA GRAVITÀ), E LA INDICHEREMO CON p .

IL POTENZIALE CHIMICO μ , NON ESSENDOCI IMPEDIMENTI TRA LE FASI, SARÀ UNIFORME.

$$\mu_g = \mu_s = \mu_l = \mu$$



SISTEMA ETEROGENEO, CHIUSO, INTERFACCIA PIANA

PARTENDO DA $dS^\alpha = -dS^\beta$ DOPO QUALCHE PASSAGGIO E RIORDINAMENTO SI OTTIENE:

$$\left(\frac{dU^\alpha}{T^\alpha} + \frac{dU^\beta}{T^\beta}\right) + \left(\frac{p^\alpha dV^\alpha}{T^\alpha} + \frac{p^\beta dV^\beta}{T^\beta}\right) - \sum_i \left(\frac{\mu_i^\alpha dn_i^\alpha}{T^\alpha} + \frac{\mu_i^\beta dn_i^\beta}{T^\beta}\right) = 0$$

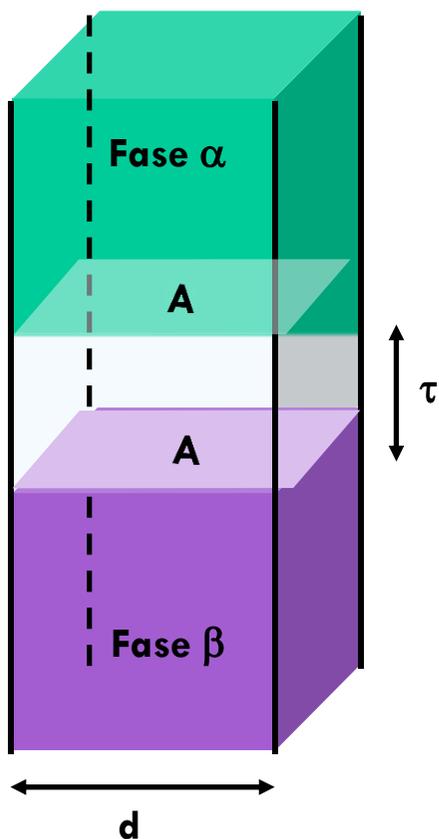
MA: $dU^\alpha = -dU^\beta$ $dV^\alpha = -dV^\beta$ $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$

SI AVRÀ: $\frac{p^\alpha - p^\beta}{T} dV - \sum_i \left(\frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{T}\right) dn_i = 0$

SE $p = \text{cost}$ (SOLO PER SUPERFICI PLANARI) SI AVRÀ: $\sum_i \left(\frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{T}\right) dn_i = 0$, CIOÈ: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

ALL'EQUILIBRIO NON SI AVRÀ IL PASSAGGIO DI MATERIA DA UNA FASE ALL'ALTRA (FLUSSO DI MATERIA), SOLO SE LA SUPERFICIE È PLANARE (MENISCO, $p^\alpha \neq p^\beta$).

SISTEMA ETEROGENEO: FASE DI INTERFASE



CONSIDERO UN SISTEMA A **DUE FASI** (α e β), CHIUSO, IN CUI LE DUE FASI SONO SEPARATE DA UNA **FASE DI INTERFASE** (σ), DI **VOLUME** $V^\sigma = A \tau$.

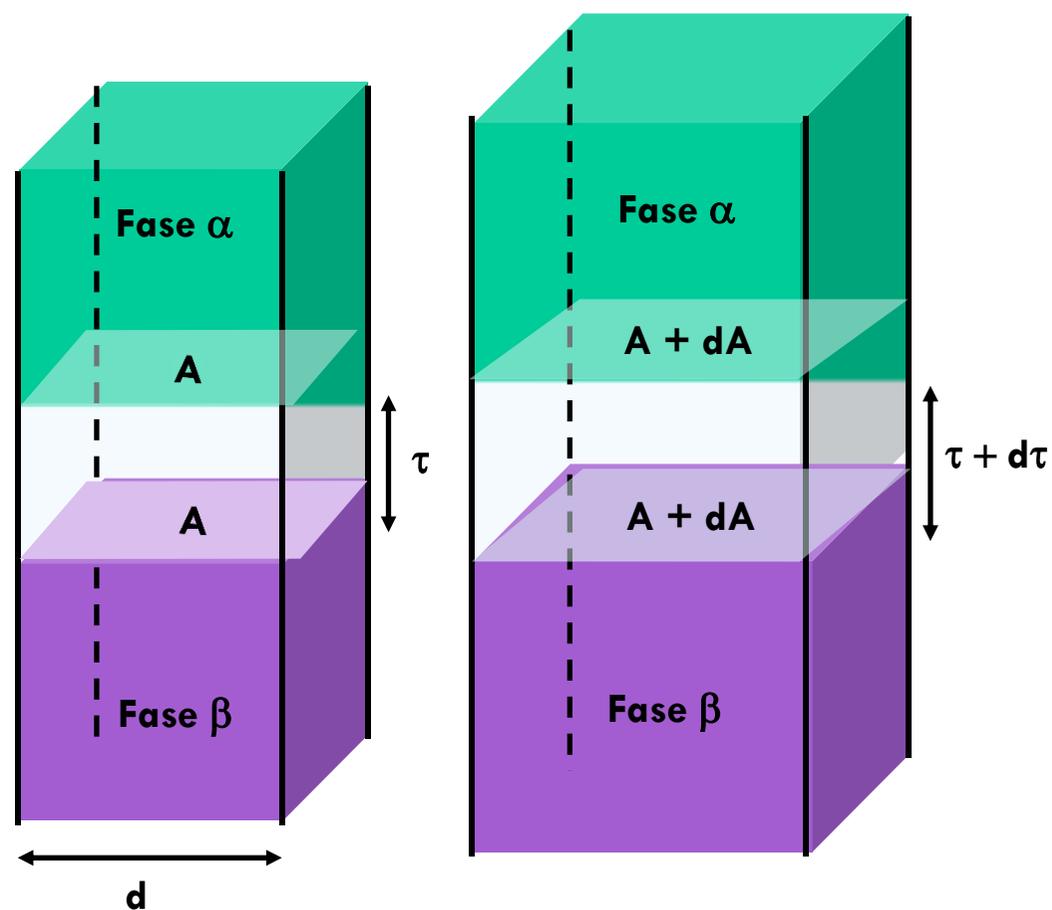
IL SISTEMA È **ISOLATO** ED ALL'**EQUILIBRIO** (U, V, n sono fissati).

LA POSIZIONE DELLE SUPERFICI A (NON REALI SUPERFICI) È ARBITRARIA, MA SI IPOTIZZA CHE LE PROPRIETÀ CHIMICO FISICHE DELLE FASI α E β SIANO COSTANTI AL DI FUORI DEL VOLUME DELLA INTERFASE.

IGNORANDO L'EFFETTO DELLA FORZA DI GRAVITÀ, IN QUALSIASI **FASE OMOGENEA ISOTROPA** LA FORZA CHE AGISCE SULLA SUPERFICIE (PRESSIONE) SARÀ LA STESSA E PARI ALLA PRESSIONE ESTERNA.

NELLA INTERFASE σ INVECE LA PRESSIONE SARÀ FORTEMENTE NON OMOGENEA.

SISTEMA ETEROGENEO: FASE DI INTERFASE



SE CONSIDERO LA PRESSIONE DELL'**INTERFASE** σ LUNGO LE DIREZIONI PARALLELA E PERPENDICOLARE ALLE SUPERFICI DI SEPARAZIONE AVREMO:

- LUNGO UN PIANO // ALLA SUPERFICIE: p
- LUNGO UN PIANO \perp ALLA SUPERFICIE: $(p - \tau - \gamma) d$ (dovuta alla tensione superficiale)

IL LAVORO REVERSIBILE COMPIUTO SUL SISTEMA PER **AUMENTARE LO SPESSORE DI** σ DA τ a $(\tau + d\tau)$ E LA SUPERFICIE DA A AD $(A + dA)$, CONTRO LA PRESSIONE ESTERNA p , SARÀ DATO DA $p dV^\sigma$.

DEVO CONSIDERARE CHE SULLA SUPERFICIE PERPENDICOLARE LA FORZA È DIVERSA.

SISTEMA ETEROGENEO: FASE DI INTERFASE

IL LAVORO TOTALE DEL SISTEMA SARÀ:

$$dW = - p dV^\sigma + \gamma dA$$

IL **SISTEMA È APERTO** (SCAMBI CALORE E MATERIA) E SI DOVRÀ CONSIDERARE LA VARIAZIONE TOTALE DELL'ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA.

$$dU^\sigma = T dS^\sigma - p dV^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

NELLE DUE FASI α E β VARRÀ LA STESSA ESPRESSIONE, SENZA CONSIDERARE IL TERMINE DELL'ENERGIA DI INTERFACCIA, E CONSIDERANDO IL TERMINE DEL LAVORO pV .

- $dU^\alpha = T dS^\alpha - p dV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha$

$$dU_{\text{tot}} = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma \text{ (considero le tre fasi)}$$

- $dU^\beta = T dS^\beta - p dV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta$

- $dU^\sigma = T dS^\sigma - p dV^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$

SISTEMA ETEROGENEO: FASE DI INTERFASE

L'ENERGIA TOTALE E L'ENTROPIA DEL SISTEMA SARANNO DATE DALLA SOMMA DELLE VARIE COMPONENTI.

$$\bullet S = S_s + S_g + S_l$$

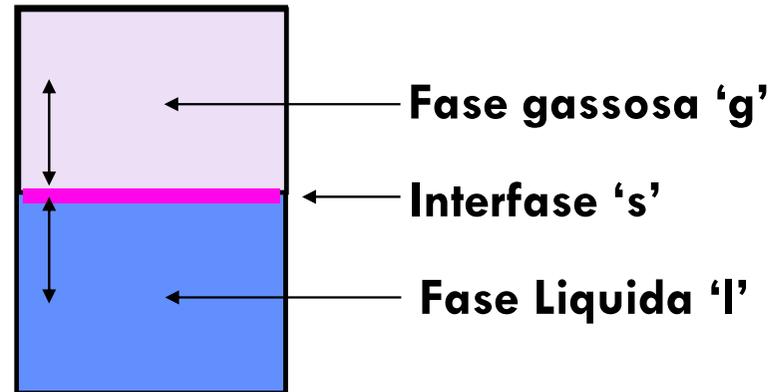
$$\bullet U = U_s + U_g + U_l$$

CONSIDERANDO LE TRE ESPRESSIONI FONDAMENTALI PER LE TRE FASI AVRÒ:

$$dU_g = TdS_g - P_g dV_g + \mu \cdot dN_g \quad (\text{gas})$$

$$dU_l = TdS_l - P_l dV_l + \mu \cdot dN_l \quad (\text{liquido})$$

$$dU_s = TdS_s + \gamma dA \quad (\text{interfase})$$



SISTEMA ETEROGENEO: FASE DI INTERFASE

CONSIDERANDO SOLO L'**INTERFASE**:

$$dU^\sigma = T dS^\sigma - p dV^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

INTEGRANDO:

$$U^\sigma = T S^\sigma - p V^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

TORNANDO ALLE DERIVATE SI AVRÀ:

$$dU^\sigma = T dS^\sigma + S dT^\sigma - p dV^\sigma - V dp^\sigma + A d\gamma^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i$$

CHE COMPARATA CON LA PRIMA ESPRESSIONE DARÀ:

$$0 = S dT^\sigma - V dp^\sigma + A d\gamma^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i$$

RELAZIONE PER UNA "**FASE DI SUPERFICIE**" IN EQUILIBRIO, IN FUNZIONE DELLE **PROPRIETÀ INTENSIVE**.

MENTRE PER LE FASI OMOGENEE: $S dT - V dp + \sum_i \mu_i dn_i = 0$

Non dipendono dalla quantità di materia!!!
Interfase.

RIASSUMENDO: SISTEMA LIQUIDO-VAPORE

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

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

$$dW = - p' dV' - p'' dV'' + \gamma dA \quad (\text{SUPERFICI CURVE, CON } \Delta p = 2 \gamma / r_m)$$

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

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

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

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

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

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

- **EQUAZIONE DI STATO DELL'INTERFASE:**

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

APPROCCIO DELL'ECCESSO SUPERFICIALE

SUPERFICIE DI GIBBS

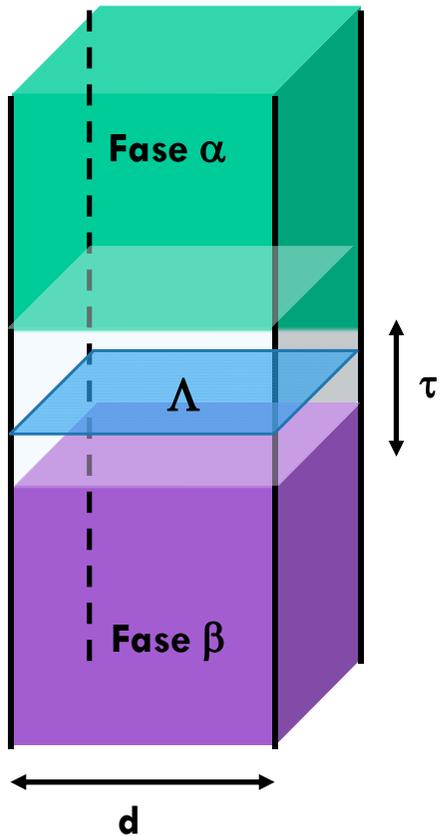
SISTEMI MULTICOMPONENTE

IN PRESENZA DI UN **SISTEMA MULTICOMPONENTE**, LA TENSIONE SUPERFICIALE SARÀ FORTEMENTE INFLUENZATA DALLA **COMPOSIZIONE DEL SISTEMA**, CONSIDERANDO CHE I VARI COMPONENTI NON SARANNO DISTRIBUITI OMOGENEAMENTE TRA LE VARIE PARTI DEL SISTEMA.

TRATTARE IL SISTEMA SEPARANDO I CONTRIBUTI DELLE DIVERSE FASI INDIPENDENTEMENTE PORTA A MODELLI COMPLESSI E DI DIFFICILE INTERPRETAZIONE PRATICA (PROPRIETÀ NON DIRETTAMENTE MISURABILI IN LABORATORIO).

SI PUÒ ADATTARE IL MODELLO DEL SISTEMA CAPILLARE SEMPLICE AI DIVERSI SISTEMI REALI, CONSIDERANDO LA PRESENZA DI UNO STRATO INTERFACCIALE A SPESSORE NULLO (*ZERO THICKNESS*), DETTA **SUPERFICIE DI SEPARAZIONE DI GIBBS**, CHE TIENE CONTO DELL'ADSORBIMENTO NELLA INTERFASE.

LA SUPERFICIE DI GIBBS



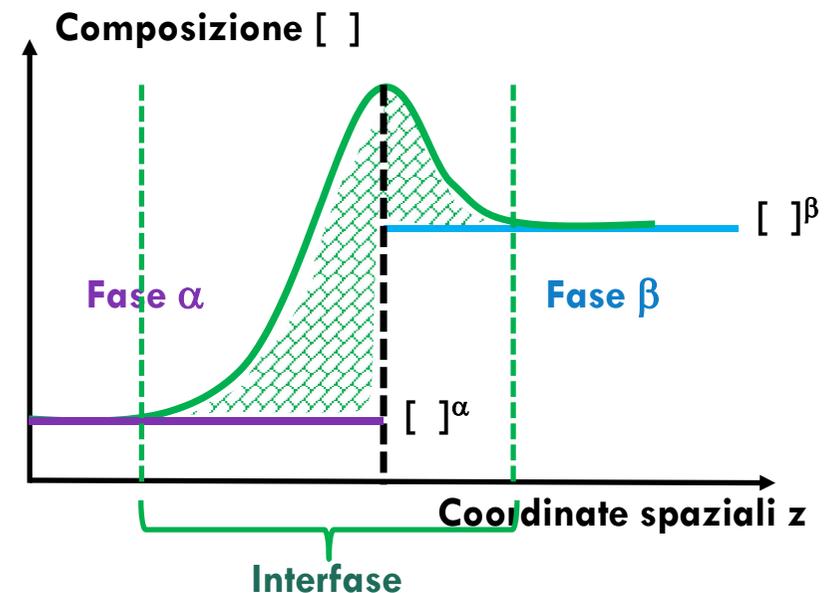
NEL MODELLO DI INTERFACCIA DISCUSO FINORA SI È TRATTATA L'INTERFASE COME UNA FASE VERA E PROPRIA CON ELEVATI GRADIENTI CHIMICO-FISICI AVENTE VOLUME FINITO V^σ , E SPESSORE τ .

IN ALTERNATIVA A QUESTO SCHEMA GIBBS HA INTRODOTTO UN SISTEMA MODELLO NEL QUALE LA FASE DI INTERFACCIA DI SPESSORE FINITO τ VIENE SOSTITUITA DA UNA **SUPERFICIE GEOMETRICA Λ DI SPESSORE NULLO**, DETTA **SUPERFICIE DI GIBBS**, PARALLELA ALLE DUE SUPERFICI A E POSTA IN POSIZIONE «INTERMEDIA» TRA LE DUE.

EFFETTO DELLA SUPERFICIE

L'ECESSO DI SUPERFICIE È LA DIFFERENZA TRA LA QUANTITÀ DI UN COMPONENTE EFFETTIVAMENTE PRESENTE NEL SISTEMA, E QUELLA CHE SAREBBE PRESENTE IN SISTEMA DI RIFERIMENTO SE LA CONCENTRAZIONE DI BULK NELLE FASI ADIACENTI VENISSE MANTENUTA FINO ALLA SUPERFICIE DIVISORIA GEOMETRICA SCELTA, CIOÈ COME SE L'INTERFACCIA NON AVESSE ALCUN EFFETTO.

SI PUÒ CONSIDERARE L'ECESSO SUPERFICIALE, QUALITATIVAMENTE, COME L'**AREA SOTTESA** DAL PROFILO REALE DI COMPOSIZIONE.



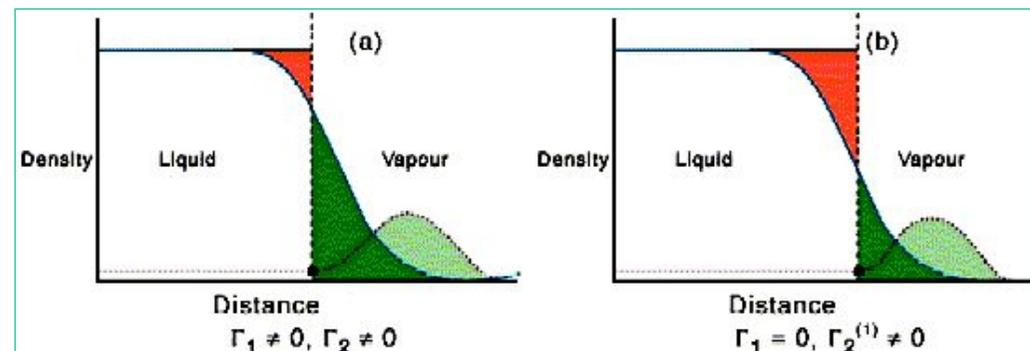
LA SUPERFICIE DI GIBBS

NEL CASO DI UN **INTERFACCIA PIANA**, LA POSIZIONE DELLA SUPERFICIE DI GIBBS PUÒ ESSERE SCELTA ARBITRARIAMENTE ALL'INTERNO DELLA FASE DI INTERFASE.

NEL CASO DI **INTERFACCE CURVE**, LA SUPERFICIE DI GIBBS VERRÀ POSTA IN UNA POSIZIONE PARTICOLARE ALL'INTERNO DELLA FASE σ , DETTA **SUPERFICIE DI TENSIONE**, CHE NON È ALTRO CHE LA SUPERFICIE IN CUI LA TENSIONE SUPERFICIALE PRESENTA UN MINIMO.

SE CONSIDERO UN SISTEMA AD UN SOLO COMPONENTE PUÒ RISULTARE VANTAGGIOSO SCEGLIERE LA SUPERFICIE DI GIBBS IN MODO TALE CHE RISULTI $n^\sigma = 0$ (**NUMERO DI MOLI DEL COMPONENTE PRESENTE SULLA SUPERFICIE DI GIBBS NULLO**).

$$n_{\text{tot}} = n^\alpha + n^\beta + n^\sigma$$



EQUAZIONE DI GIBBS

PARTENDO DALLA: $S^\sigma dT - V^\sigma dp + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$

E DIVIDENDO PER L'AREA SUPERFICIALE (CON $V = A \tau$):

$$S^\sigma / A dT - V^\sigma / A dp + A/A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma / A d\mu_i = 0$$

CIOÈ: $\bar{s}^\sigma dT - \tau dp + d\gamma + \sum_i \Gamma^\sigma d\mu_i = 0$

$$\Gamma^\sigma = n^\sigma / A$$

SE IL SISTEMA È AD UN SOLO COMPONENTE:

$$d\gamma = - \bar{s}^\sigma dT + \tau dp - \Gamma^\sigma d\mu$$

QUESTA NON È ALTRO CHE **L'EQUAZIONE DI ADSORBIMENTO DI GIBBS**, VALIDA PER LA COMPOSIZIONE DELLA FASE DI INTERFASE NEI **SISTEMI A MOLTI COMPONENTI**.

LE GRANDEZZE NELL'EQUAZIONE NON SONO RIFERITE AD UNA MOLE, MA ALLE QUANTITÀ CONTENUTE IN UN AREA UNITARIA DI INTERFACCIA.

LA SUPERFICIE DI GIBBS

CONSIDERANDO L'ESPRESSIONE DELLA EQUAZIONE DI ADSORBIMENTO DI GIBBS PER UN SISTEMA AD **UN SOLO COMPONENTE**:

$$d\gamma = -\bar{s}^\sigma dT + \tau dp - \Gamma^\sigma d\mu = 0$$

$n^\sigma = 0$ EQUIVARRÀ A DIRE CHE $\Gamma^\sigma = n^\sigma / A = 0$ E QUINDI:

$$d\gamma = -\bar{s}^\sigma dT \quad \text{cioè} \quad \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_A = -\bar{s}^\sigma = -S^\sigma / A$$

RELAZIONE DI GIBBS-DUHEM

NOTA: SI È CONSIDERATO IL SISTEMA MODELLO IN CUI $\tau = 0$.

LE ALTRE GRANDEZZE ESTENSIVE (U, G, S etc) AVRANNO VALORE NON NULLO CON LA SUPERFICIE DI GIBBS APPENA SCELTA.

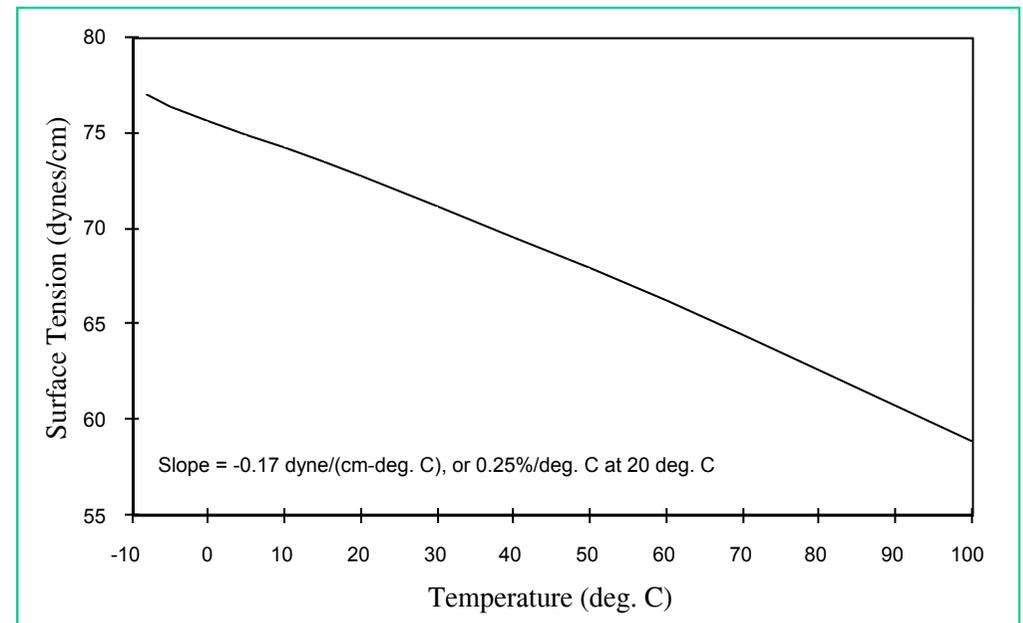
RELAZIONE DI GIBBS-DUHEM

CONSIDERANDO L'INTERFASE AVRÒ:

$$S_s dT + A d\gamma = 0$$

Oppure:

$$\overline{s^\sigma} = \frac{S_s}{A} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A$$



QUESTA È UN **EQUAZIONE DI STATO PER LA FASE DI SUPERFICIE** (ANALOGAMENTE A $p V = n R T$).

METTE IN RELAZIONE LA VARIAZIONE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE CON LA TEMPERATURA IN FUNZIONE DELL'ENTROPIA DELLA SUPERFICIE.

RIASSUMENDO: EQUAZIONE DI GIBBS

PARTO DALLA **EQUAZIONE DI GIBBS PER UN SISTEMA LIQUIDO-VAPORE:**

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

DIVIDO PER L'**AREA SUPERFICIALE** (CON $V^\sigma = 0$):

$$S^\sigma / A dT + A/A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma / A d\mu_i = 0$$

CIOÈ:

$$\bar{s}^\sigma dT + d\gamma + \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i = 0$$

SE IL SISTEMA È AD **UN SOLO COMPONENTE:**

$$d\gamma = -\bar{s}^\sigma dT + -\Gamma^\sigma d\mu$$

A **T COSTANTE** SI AVRÀ:

$$d\gamma = \Gamma^\sigma d\mu$$

ISOTERMA DI ADSORBIMENTO DI GIBBS:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right) = -\Gamma_i$$

SUPERFICIE DI GIBBS - ECCESSI SUPERFICIALI

NEL SISTEMA MODELLO LE FASI α E β SONO CONSIDERATE PERFETTAMENTE OMOGENEE FINO ALLA SUPERFICIE DI GIBBS LA QUALE NONOSTANTE ABBA SPAESORE E VOLUME NULLI CONTINUA AD ESSERE CARATTERIZZATA DA UNA **ENERGIA DI INTERFACCIA E^σ** , UN'ENTROPIA DI INTERFACCIA **S^σ** E COSÌ VIA PER TUTTE LE ALTRE GRANDEZZE ESTENSIVE ESCLUSO V^σ .

PER UNA GRANDEZZA ESTENSIVA Y SI AVRÀ:
$$Y_{\text{tot}} = Y^\alpha + Y^\beta + Y^\sigma$$

LE **GRANDEZZE ESTENSIVE ATTRIBUITE ALLA SUPERFICIE DI GIBBS** SONO CHIAMATE **GRANDEZZE SUPERFICIALI DI ECCESSO** ED IL LORO VALORE DIPENDE DALLA POSIZIONE DI QUESTA SUPERFICIE.

MA $Y^\alpha \neq Y^\beta$ E LA LORO SOMMA DIPENDERÀ DALLA POSIZIONE DELLA SUPERFICIE DI GIBBS.

NOTA: considero sempre superfici piane!!!

ECCESSI SUPERFICIE

SE CONSIDERO UN SOLIDO CRISTALLINO, CIRCONDATO DA SUPERFICI PIANE E COSTITUITO DA N ATOMI SI AVRÀ CHE L'ENERGIA INTERNA TOTALE DEL SOLIDO SARÀ: $U = N U^\circ + A U^\sigma$

DOVE U° È L'ENERGIA PER ATOMI, A LA SUPERFICIE DEL SOLIDO E U^σ L'ENERGIA PER UNITÀ DI AREA, CIOÈ L'ECCESSO DI ENERGIA TOTALE DEL SOLIDO, DOVUTA ALLA PRESENZA DELLA SUPERFICIE.

N U° SAREBBE IL VALORE DELL'ENERGIA TOTALE DEL SOLIDO SE LA SUPERFICIE SI TROVASSE NELLO STESSO STATO TERMODINAMICO DEL BULK.

ANALOGAMENTE SI POTRÀ DEFINIRE (A SECONDA DEI VINCOLI FISICI IMPOSTI):

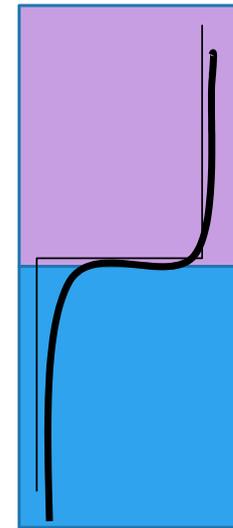
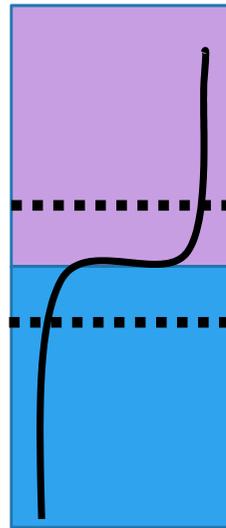
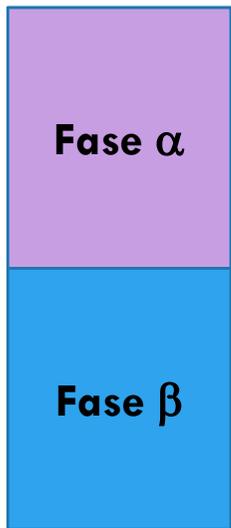
$$S = N S^\circ + A S^\sigma \qquad G = N G^\circ + A G^\sigma$$

LE PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DELLE SUPERFICI SONO CONSIDERATE COME «ECCESSI» RISPETTO A QUELLE DELL'INTERNO DEL SOLIDO.

MODELLI DI INTERFASE

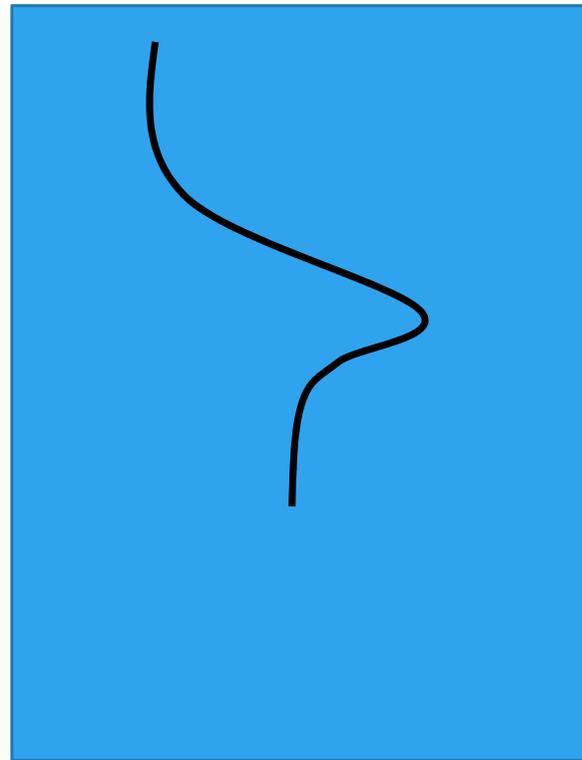
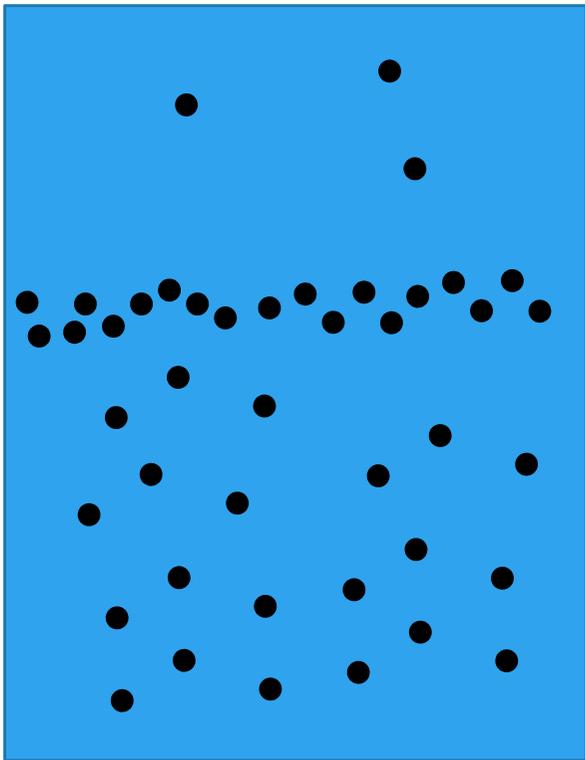
APPROCCIO FASE SUPERFICIALE

APPROCCIO ECCESSO SUPERFICIALE

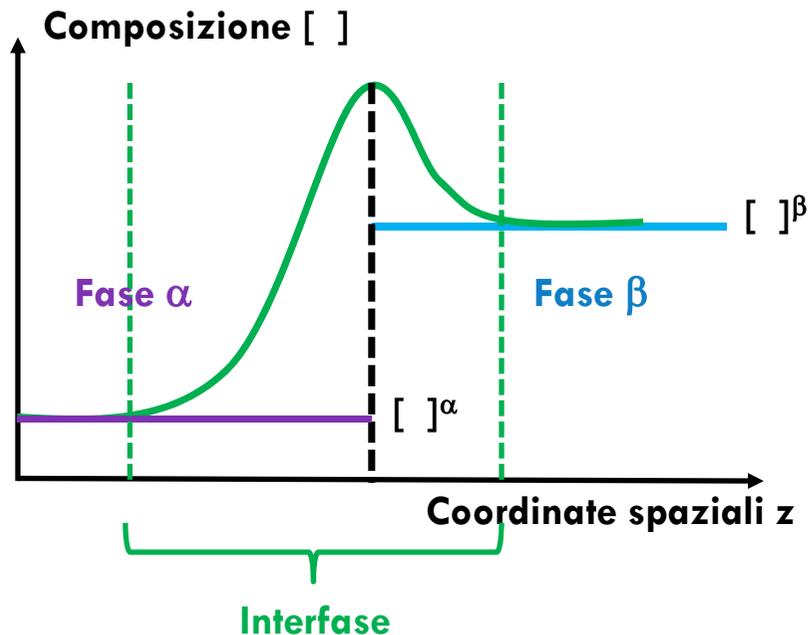


SISTEMA SOLUZIONE-VAPORE

VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEL SOLUTO



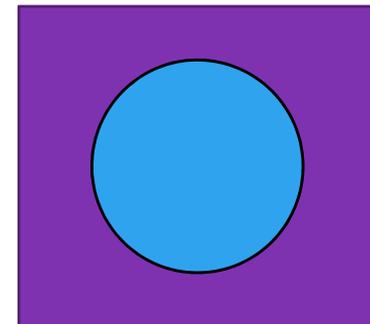
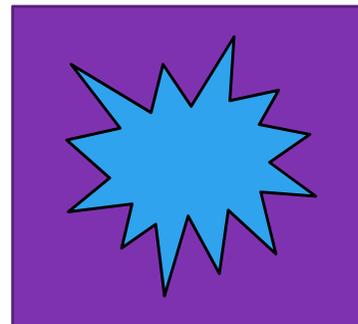
EFFETTO DELLA SUPERFICIE (INTERFASE)



QUESTO PUÒ ESSERE VISTO COME UN **PROFILO DI COMPOSIZIONE** DI UNA SUPERFICIE REALE, IN CUI SI VEDE LO «STRATO SOTTILE» DELL'INTERFASE REALE.

LA PRESENZA DI UNA SUPERFICIE INFLUENZA L'ENERGIA TOTALE DEL SISTEMA, FORNENDO UN CONTRIBUTO IN ECCESSO.

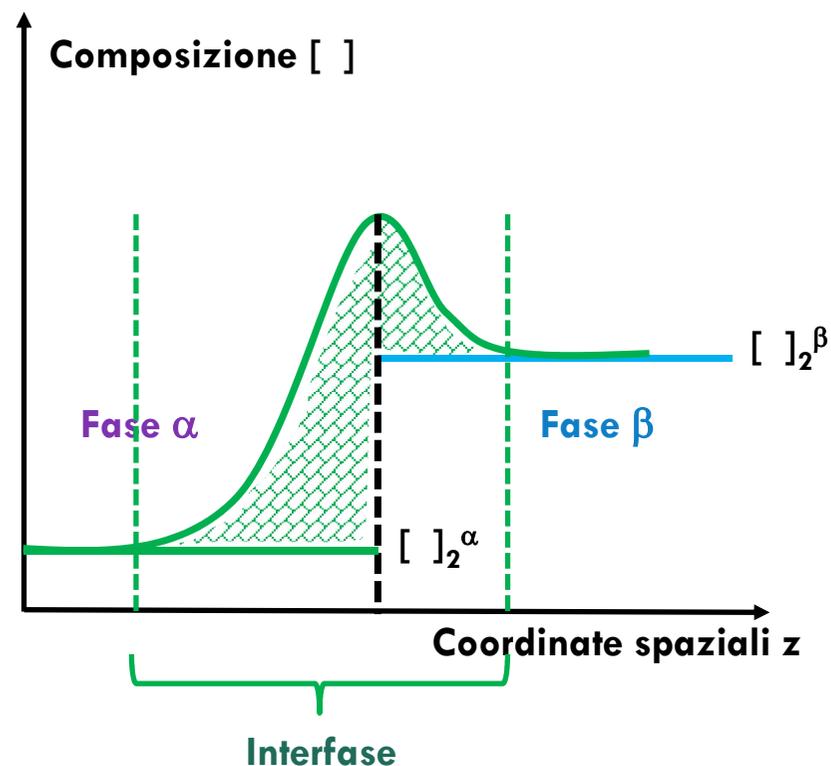
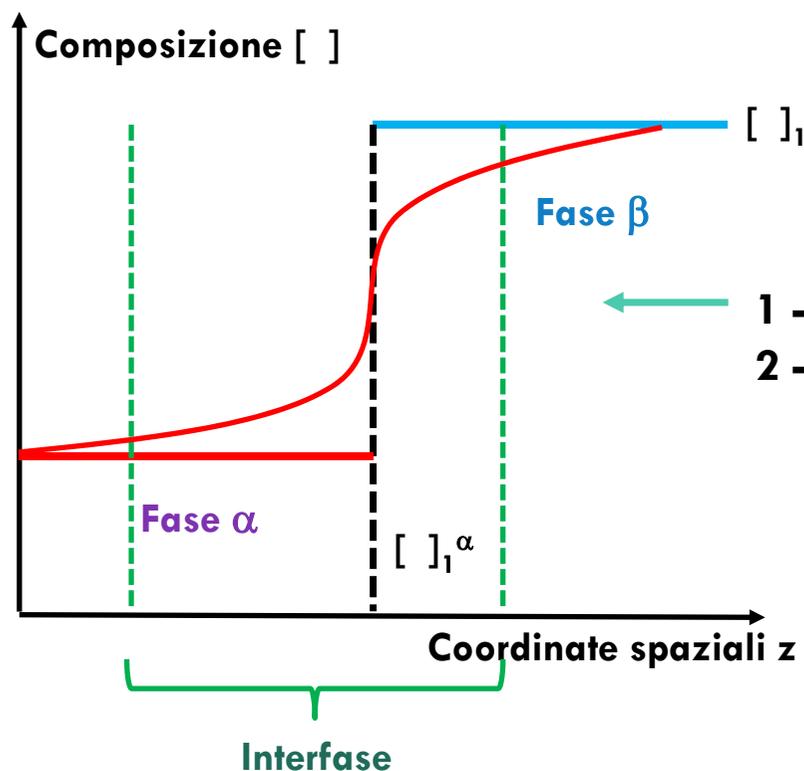
UNA SUPERFICIE MAGGIORE AVRÀ UN ECCESSO DI ENERGIA MAGGIORE.



EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE IN UN SISTEMA BINARIO

SOLUZIONE LIQUIDA A DIVERSI COMPONENTI (SOLUZIONE), DOVE:

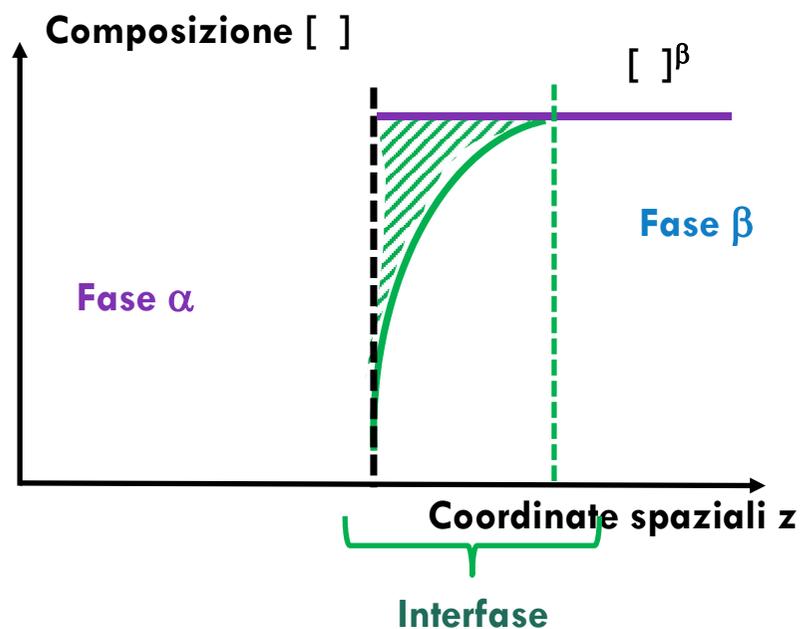
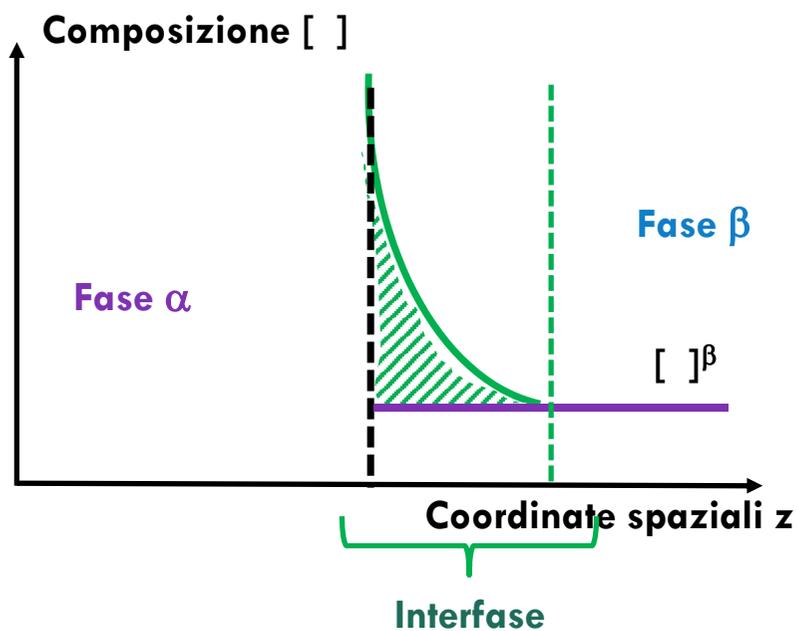
$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right)$$



ADSORBIMENTO POSITIVO-NEGATIVO

Γ^σ POTRÀ ESSERE POSITIVA O NEGATIVA.

SE IL COMPONENTE 2 È PRESENTE IN **QUANTITÀ MAGGIORE O MINORE NELL'INTERFASE RISPETTO ALLA QUANTITÀ NEL BULK** SI POTRANNO AVERE I DUE COMPORTAMENTI MOSTRATI SOTTO, DOVE SI HA **ADSORBIMENTO POSITIVO E NEGATIVO**.



ADSORBIMENTO PER SISTEMI IMMISCIBILI

SI POSSONO CONSIDERARE SIA I SISTEMI SOLIDO-FLUIDO CHE LIQUIDO-LIQUIDO.

1 - solvente
2 - soluto

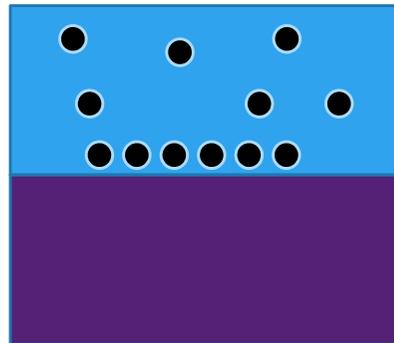
AD ESEMPIO UN **SISTEMA SOLUZIONE** (LIQUIDA O GASSOSA)/**SOLIDO**, IN CUI IL SOLIDO NON DISSOLVE NESSUN COMPONENTE DELLA SOLUZIONE.

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{c_2^\alpha - c_2^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \right)$$

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$$

SI HA **COMPETIZIONE TRA L'ADSORBIMENTO DEL SOLVENTE E DEL SOLUTO** SULLA SUPERFICIE DEL SOLIDO.

SE LA SOLUZIONE È DILUITA $c_2 \rightarrow 0$ E $\Gamma_{2,1} = \Gamma_2$.

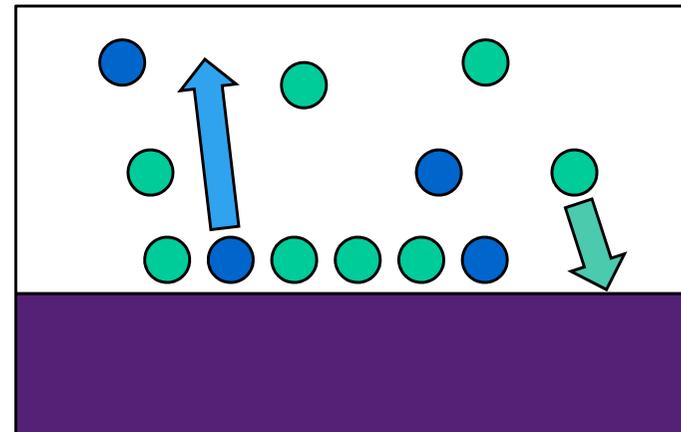


COMPETIZIONE ALL'INTERFASE

L'ACCUMULO DI UNO DEI COMPONENTI IN PROSSIMITÀ DI UNA SUPERFICIE È DOVUTO ALL'EFFETTO DELLE FORZE DI SUPERFICIE (TENSIONI SUPERFICIALI) E CAUSA LO SPOSTAMENTO DEGLI ALTRI COMPONENTI VERSO IL BULK DELLA FASE.

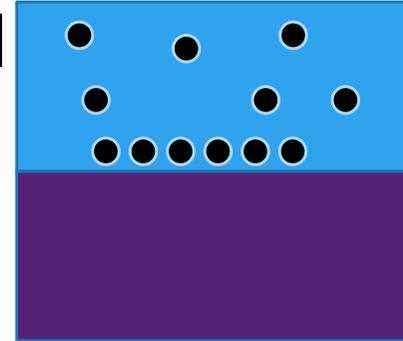
$$n_i^\sigma = n^\sigma (x_1^\sigma - x_2^\sigma)$$

x_i^σ è la frazione molare del componente adsorbito



ADSORBIMENTO PER SISTEMI IMMISCIBILI

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{c_2^\alpha - c_2^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \right)$$



- **SOLUZIONE LIQUIDA DILUITA:**

$$c_2 \rightarrow 0$$

$$\Gamma_{2,1} \approx \Gamma_2$$

SI HA COMPETIZIONE TRA L'ADSORBIMENTO DEL SOLVENTE E DEL SOLUTO SULLA SUPERFICIE DEL SOLIDO. SE LA SOLUZIONE È DILUITA.

- **SOLUZIONE GASSOSA IN CUI IL SOLVENTE NON ADSORBE:**

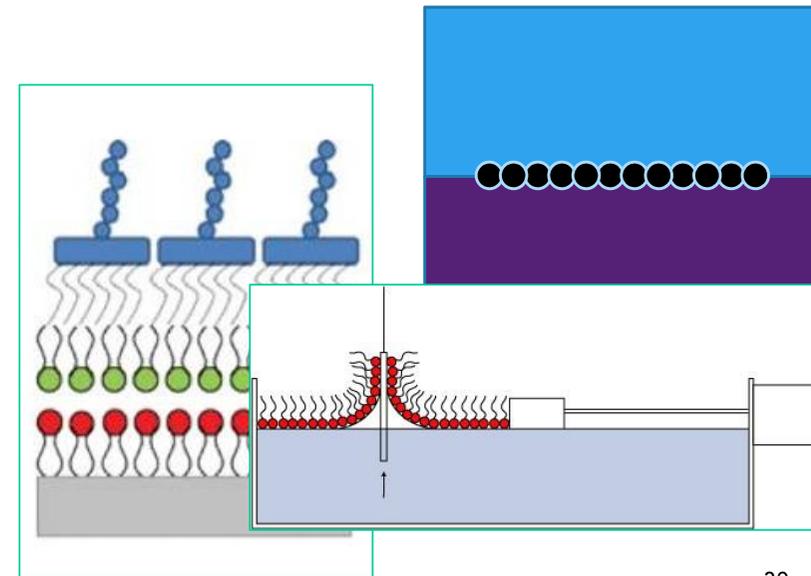
$$\Gamma_1 = 0$$

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2$$

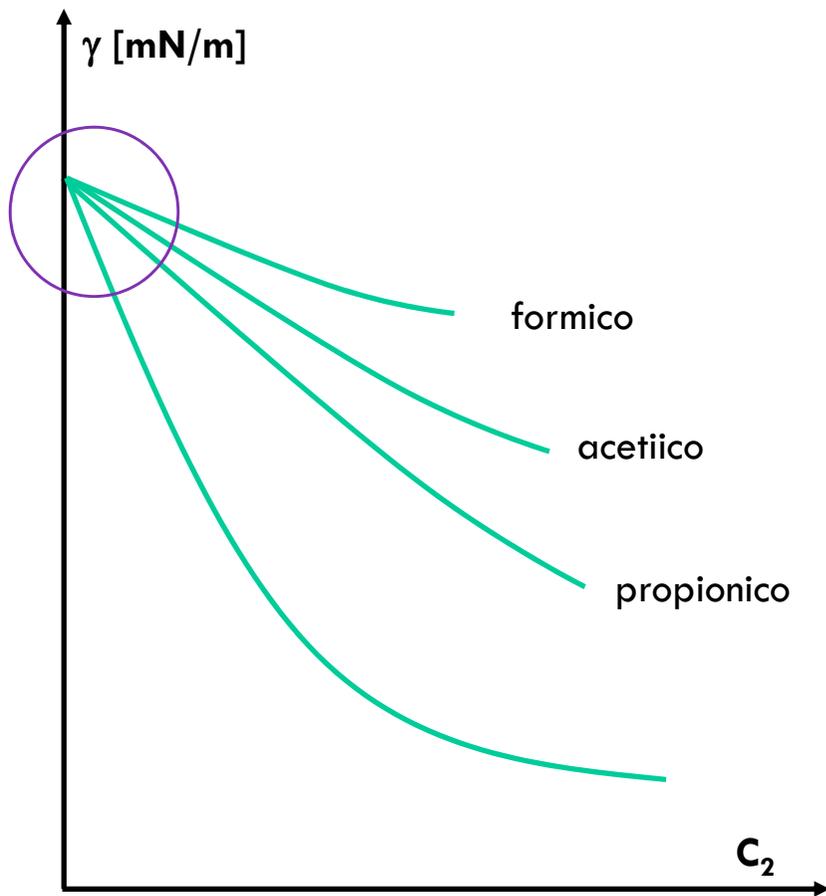
- **MONOSTRATO INSOLUBILE (LANGMUIR):**

$$c_2 = 0$$

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2$$



SERIE OMOLOGA DI ACIDI CARBOSSILICI



CURVA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DI SOLUZIONI ACQUOSE DI **ACIDI CARBOSSILICI** A CATENA VARIABILE IN EQUILIBRIO CON IL PROPRIO VAPORE (A $T = 25^\circ\text{C}$).

UNA DIMINUIZIONE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE IMPLICA UN ADSORBIMENTO POSITIVO SULL'INTERFACCIA E VICEVERSA.

SOLUZIONI DILUITE (IDEALI): TRATTO LINEARE

SOLUZIONI CONCENTRATE (NON IDEALI): LA CURVA DIMINUISCE LA PENDENZA FINO AD UNA SATURAZIONE.

INTERFASE FLUIDO-SOLIDO

ESTENSIONE DELL'EQUAZIONE DI GIBBS PER SISTEMI FLUIDO-SOLIDO

PER ESTENDERE LA TRATTAZIONE TERMODINAMICA VISTA PER I SISTEMI CAPILLARI ALL'INTERFASE FLUIDO-SOLIDA È NECESSARIO CONSIDERARE LE DIFFERENZE DEL CASO.

I **SOLIDI**, SPECIALMENTE NELLE ZONE DI INTERFASE TRA UN FLUIDO E UN SOLIDO, NON SI TROVANO IN UNO STATO DI EQUILIBRIO INTERNO, MA SONO PRESENTI DEI **FENOMENI DI STRESS** (TENSIONE).

LA VALUTAZIONE DEL LAVORO ASSOCIATO ALL'AUMENTO DI AREA SUPERFICIALE DIPENDERÀ DALLA MODALITÀ IN CUI QUESTA NUOVA SUPERFICIE VIENE CREATA.

CONSIDERO IL **LAVORO DI ESTENSIONE DI UNA INTERFACCIA SOLIDO-FLUIDO** (LIQUIDO O GAS).

- SE SI CONSIDERA L'**AGGIUNTA DI NUOVA FASE SOLIDA** (PRECIPITAZIONE DA SOLUZIONE) SI AVRÀ:

$$dW = \gamma dA$$

ESTENSIONE DELL'EQUAZIONE DI GIBBS PER SISTEMI FLUIDO-SOLIDO

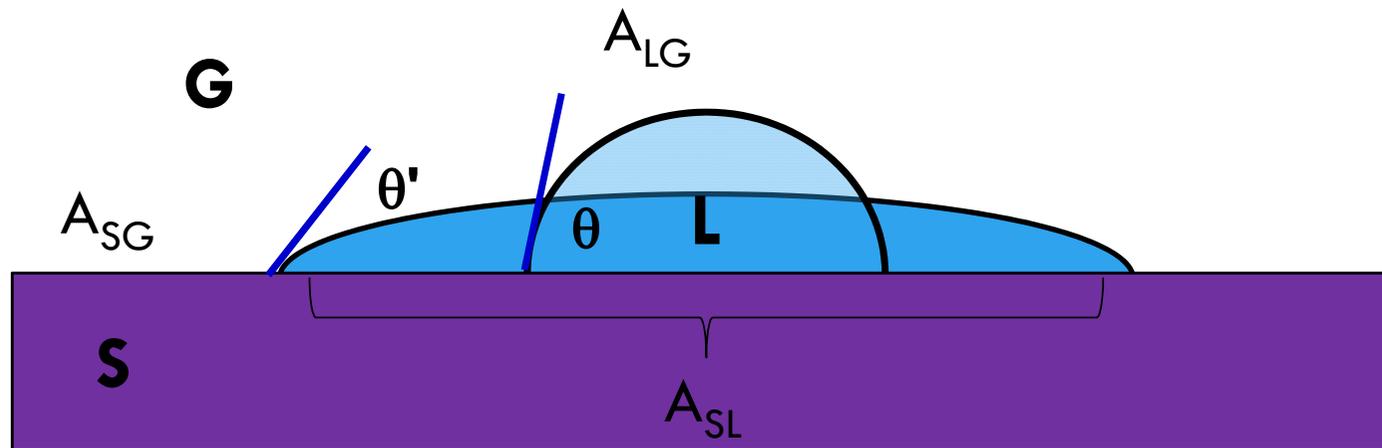
CONSIDERO IL **LAVORO DI ESTENSIONE DI UNA INTERFACCIA SOLIDO-FLUIDO** (LIQUIDO O GAS).

- SE SI **"STIRA" MECCANICAMENTE L'INTERFASE LIQUIDO-FLUIDO**, IL SISTEMA SOLIDO MANTERRÀ LA SITUAZIONE DI TENSIONE (STRESS) E NON SI RILAScerà (FROZEN)

$$\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_{\text{dilatazione}} = \gamma_m = \gamma + A\left(\frac{\partial \gamma}{\partial A}\right)$$

- MODIFICO SIA LA SUPERFICIE CHE IL BULK, ED IL SECONDO EFFETTO SARÀ PREVALENTE, MA DI DIFFICILE QUANTIFICAZIONE.
- POSSO INFINE CONSIDERARE L'AUMENTO DELL'INTERFASE FLUIDO-SOLIDO PER **ESPANSIONE DELLA FASE LIQUIDA** (AVANZAMENTO/RECESSIONE DI UNA GOCCIA SU UNA SUPERFICIE SOLIDA).

SISTEMA CAPILLARE COMPOSTO (PIÙ TIPI DI INTERFASI)



APPROFONDIMENTO

ADSORBIMENTO

IL CASO DI UN **SISTEMA SOLUZIONE-VAPORE** PUÒ ESSERE TRATTATO CON L'APPROCCIO DELLA SUPERFICIE DI GIBBS, PER CUI LO STRATO INTERFACCIALE È UNA SUPERFICIE DI DIVISIONE CON SPESSORE NULLO.

$$n_1^\sigma = n_{1, \text{reale}} - n_{1, \text{modello}} \quad 1 - \text{SOLVENTE}$$

$$n_2^\sigma = n_{2, \text{reale}} - n_{2, \text{modello}} \quad 2 - \text{SOLUTO}$$

QUESTI SONO **ECCESSI SUPERFICIALI**, DOVUTI ALLA PRESENZA DI UNA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE TRA LE DUE FASI, IN CUI LA CONCENTRAZIONE DELLE SPECIE È COSTANTE (**FASI OMOGENEE**).

$$n_1^\sigma = n_1 - V^\alpha C_1^\alpha - V^\beta C_1^\beta$$

$$\text{MA } V = V^\alpha + V^\beta \quad n_1^\sigma = n_1 - V C_1^\alpha - V^\beta (C_1^\alpha - C_1^\beta)$$

$$\text{e} \quad n_2^\sigma = n_2 - V C_2^\alpha - V^\beta (C_2^\alpha - C_2^\beta)$$

LE QUANTITÀ n_1^σ , n_2^σ E V^β DIPENDONO DALLA POSIZIONE DELLA SUPERFICIE DI GIBBS, MENTRE LE ALTRE QUANTITÀ SONO INDIPENDENTI DA ESSA E MISURABILI.

ADSORBIMENTO

$$n_1^\sigma = n_1 - V C_1^\alpha - V^\beta (C_1^\alpha - C_1^\beta)$$

$$n_2^\sigma = n_2 - V C_2^\alpha - V^\beta (C_2^\alpha - C_2^\beta)$$

METTENDOLE INSIEME (ELIMINO V^β) OTTERRÒ:

$$n_2^\sigma - n_1^\sigma \left(\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right) = \left\{ (n_2 - V C_2^\alpha) - (n_1 - V C_1^\alpha) \left[\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right] \right\}$$

DIVIDENDO PER LA SUPERFICIE INTERFACCIALE A E RICORDANDO CHE $\Gamma_i^\alpha = n_i^\alpha / A$

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right) = \frac{1}{A} \left\{ (n_2 - V C_2^\alpha) - (n_1 - V C_1^\alpha) \left[\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right] \right\}$$

Γ_1 E Γ_2 SONO I VALORI DEGLI ADSORBIMENTI DEI COMPONENTI 1 E 2, E $\Gamma_{2,1}$ IL VALORE RELATIVO DELL'ADSORBIMENTO DEL COMPONENTE 2 RISPETTO ALL'1.

SISTEMA LIQUIDO-VAPORE A 2 COMPONENTI

CONSIDERIAMO IL SISTEMA LIQUIDO-VAPORE, DOVE SI HA UN SOLUTO DISCIOLTO NELLA FASE LIQUIDA.

NELLA FASE DI VAPORE (β) LA CONCENTRAZIONE DEL SOLUTO È NULLA ($C_1^\alpha \ll C_1^\beta$ e $C_2^\alpha \ll C_2^\beta$).

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right)$$

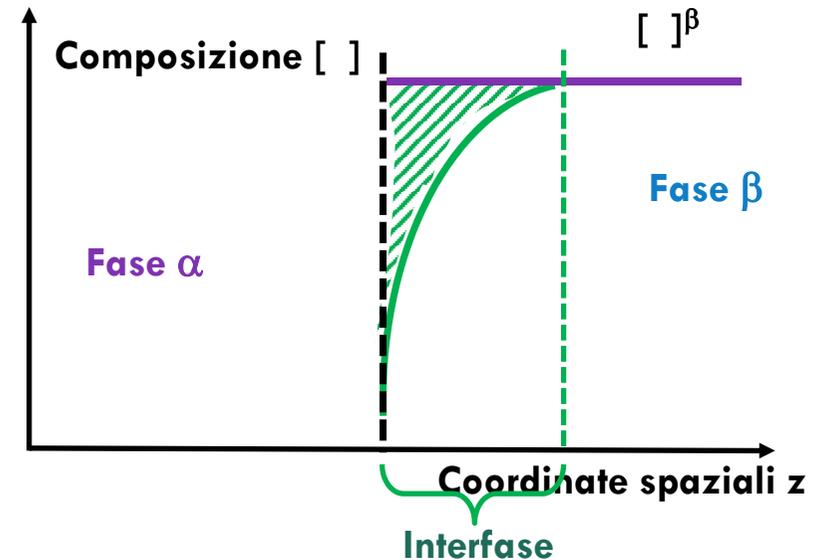
DIVENTERÀ:

$$\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{C_2^\beta}{C_1^\beta} \right)$$

CIOÈ:

$$\frac{\Gamma_{2,1}}{\Gamma_1} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} - \frac{C_2^\beta}{C_1^\beta}$$

L'ADSORBIMENTO RELATIVO DI 2 RISPETTO AD 1 È NULLO SE I COMPONENTI SONO NELLA STESSA PROPORZIONE NELL'INTERFASE COME NEL BULK.



SISTEMA BIFASICO A DUE COMPONENTI

CONSIDERIAMO UN SISTEMA BIFASICO (CAPILLARE) A DUE COMPONENTI PRESENTI IN ENTRAMBE LE FASI.

$$\text{Fase ' bulk: } S'dT - V'dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

1 - solvente

$$\text{Fase '' bulk: } S''dT - V''dp + \sum_i n_i'' d\mu_i = 0$$

2 - soluto

DIVIDO PER I RISPETTIVI VOLUMI E CONSIDERO $S/V = S/n \cdot n/V = \tilde{S} C$

$$\tilde{S}' C' dT - dp + \sum_i C'_i d\mu_i = 0$$

$$\tilde{S}'' C'' dT - dp + \sum_i C''_i d\mu_i = 0$$

$$\text{CIOÈ: } (\tilde{S}' C' - \tilde{S}'' C'') dT + \sum_i (C'_i - C''_i) d\mu_i = 0$$

SEPARO IL CONTRIBUTO DEI COMPONENTI.

$$(\tilde{S}' C' - \tilde{S}'' C'') dT + (C_1' - C_1'') d\mu_1 + (C_2' - C_2'') d\mu_2 = 0$$

SISTEMA BIFASICO A DUE COMPONENTI

$$(\tilde{S}' C' - \tilde{S}'' C'') dT + (C_1' - C_1'') d\mu_1 + (C_2' - C_2'') d\mu_2 = 0$$

Interfase: $\bar{s}^\sigma dT + d\gamma + \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i = 0$

$$d\gamma = \bar{s}^\sigma dT - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

SOSTITUISCO $d\mu_1$ DALLA PRIMA EQUAZIONE E RAGGRUPPO I TERMINI DIFFERENZIALI.

$$d\mu_1 = \frac{(\tilde{S}' C' - \tilde{S}'' C'')}{(C_1' - C_1'')} dT - \frac{(C_2' - C_2'')}{(C_1' - C_1'')} d\mu_2$$

$$d\gamma = \bar{s}^\sigma dT - \Gamma_1 \left[\frac{(\tilde{S}' C' - \tilde{S}'' C'')}{(C_1' - C_1'')} dT - \frac{(C_2' - C_2'')}{(C_1' - C_1'')} d\mu_2 \right] - \Gamma_2 d\mu_2$$

$$d\gamma = \left[\bar{s}^\sigma - \Gamma_1 \frac{(\tilde{S}' C' - \tilde{S}'' C'')}{(C_1' - C_1'')} \right] dT - \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{(C_2' - C_2'')}{(C_1' - C_1'')} \right] d\mu_2$$

$$d\gamma = -s^{(1)} dT - \Gamma_{2,1} d\mu_2$$

SISTEMA BIFASICO A DUE COMPONENTI

$$d\gamma = -s^{(1)} dT - \Gamma_{2,1} d\mu_2$$

CONSIDERANDO LA **T COSTANTE** SI AVRÀ:

$$d\gamma = -\Gamma_{2,1} d\mu_2$$

1 - solvente
2 - soluto

IN UN SISTEMA BINARIO SI HA:

$$(d\mu_2)_T = RT (d \ln C_2)_T$$

E QUINDI:

$$\Gamma_{2,1} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_2} \right)_T$$

QUINDI L'ADSORBIMENTO RELATIVO DEL COMPONENTE 2 RISPETTO AL COMPONENTE 1 PUÒ ESSERE CALCOLATO SE SI CONOSCE L'ANDAMENTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE IN FUNZIONE DELLA CONCENTRAZIONE (C_2).

SISTEMA BIFASICO A DUE COMPONENTI

- **SISTEMA SOLUZIONE GASSOSA-SOLIDO** (IN CUI IL COMPONENTE 1 NON ADSORBE)

$$\gamma = \gamma_0 - \pi$$

LA TENSIONE SUPERFICIALE DIMINUISCE DOPO L'ADSORBIMENTO DEL COMPONENTE 2.

$$(d\gamma)_T = - (d\pi)_T = - \Gamma_{2,1} RT d \ln p_2 = - RT \int_0^{p_2} \Gamma_{2,1} \frac{dp_2}{p_2}$$

- **SISTEMA SOLUZIONE LIQUIDA-SOLIDO** (IN CUI IL COMPONENTE 1 NON ADSORBE)

$$(d\gamma)_T = - RT \int_0^{C_2} \Gamma_{2,1} \frac{dC_2}{C_2} \quad \Gamma_{2,1} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{C_2}{C_1} \right)$$

$$\Gamma_{2,1} = - \left(\frac{C_2}{RT} \right) \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$$

SISTEMA BIFASICO A PIÙ COMPONENTI

SE CONSIDERO UN SISTEMA BIFASICO A PIÙ COMPONENTI SI AVRÀ:

$$d\gamma = -s^{(1)} dT - \sum_{i=2} \Gamma_{i,1} d\mu_i$$

A T COSTANTE, SEPARO IL CONTRIBUTO DI OGNI COMPONENTE:

$$d\gamma = -\Gamma_{2,1} d\mu_2 = -\Gamma_{3,1} d\mu_3 = -\Gamma_{4,1} d\mu_4 \text{ etc}$$