

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

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

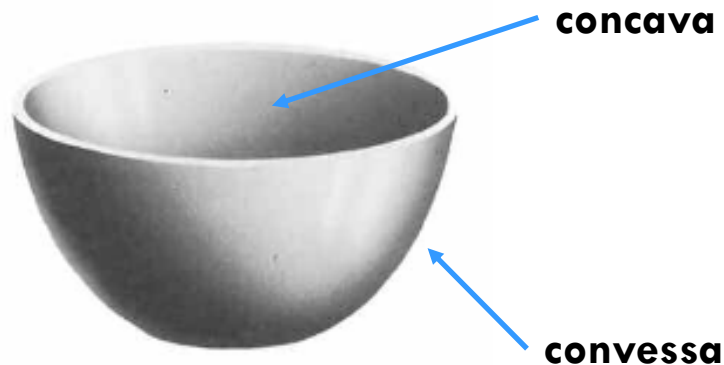
COSA SUCCEDE SE HO UN INTERFACCIA CURVA?

EFFETTO DELLA CURVATURA DELLE SUPERFICI

ENERGIA SUPERFICIALE E SUPERFICI CURVE

IN PRESENZA DI INTERFASI CURVE SI DOVRÀ CONSIDERARE CHE LA PRESSIONE SARÀ DIVERSA NEI DUE LATI CHE SI OPPONGONO ALLA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE.

LE SUPERFICI CONCAVE AVRANNO UN ENERGIA LIBERA MOLARE PIÙ BASSA DI QUELLE CONVESSE, E QUESTO, IN UN SISTEMA LIQUIDO-VAPORE, INFLUENZERÀ LA TENSIONE DI VAPORE DEL LIQUIDO.



MODO SEMPLICE PER OTTENERE L'EQUAZIONE DI LAPLACE

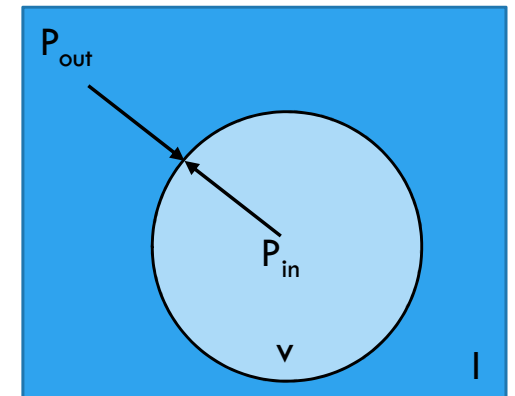
CONSIDERO L'EQUILIBRIO DI PRESSIONE CHE SI HA SULLA SUPERFICIE SFERICA DI **GOCCIOLE DI VAPORE ACQUEO IN EQUILIBRIO CON IL LIQUIDO**.

- LA **TENSIONE SUPERFICIALE DELL'ACQUA** DEVE ESSERE UGUALE ALLA **PRESSIONE** ESERCITATA SULLA SUPERFICIE DELLA GOCCIOLINA
- L'AREA DELLA GOCCIA È πr^2 A PRESSIONE $\Delta p = P_{in} - P_{out}$, MENTRE LA LUNGHEZZA DELLA SUPERFICIE DI APPLICAZIONE DI TALE PRESSIONE È DI $2 \pi r$ ALLA TENSIONE γ .

$$\Delta p \pi r^2 = 2 \pi r \gamma$$

QUINDI:

$$\Delta p = 2 \gamma / r$$



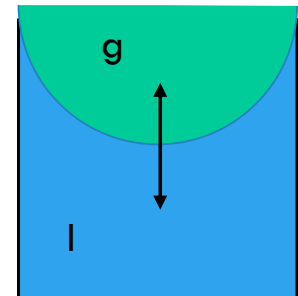
EQUAZIONE DI LAPLACE

ORA VEDIAMO TERMODINAMICAMENTE L'EFFETTO DI UNA INTERFACCIA ARIA-ACQUA CURVA.

CONSIDERIAMO UN PICCOLO TRASFERIMENTO SPONTANEO DI VOLUME, dV , TRA LA FASE LIQUIDA E GAS.

- P_g e P_l non sono uguali
- IL POTENZIALE CHIMICO SARÀ UGUALE NELLE DUE FASI; $\mu_g = \mu_l = \mu$
- LA VARIAZIONE DI ENERGIA TOTALE DEL SISTEMA NON È VARIATA (NON STIAMO FACENDO DEL LAVORO SUL SISTEMA) $dU = 0$
- L'ENTROPIA È RIMASTA COSTANTE $dS = 0$

$$dU_{\text{sis}} = TdS_{\text{sis}} - P_g dV_g - P_l dV_l + \mu(dN_g + dN_l) + \gamma dA$$



EQUAZIONE DI LAPLACE

$$dU_{\text{sis}} = TdS_{\text{sis}} - P_g dV_g - P_l dV_l + \mu(dN_g + dN_l) + \gamma dA = 0 \quad \text{con } dS = 0$$

MANTENENDO COSTANTE IL VOLUME TOTALE DEL SISTEMA SI AVRÀ:

$$\begin{aligned} dN_g &= -dN_l \\ dV_g &= -dV_l = dV \end{aligned}$$

$$(P_l - P_g) dV - \gamma dA = 0 \quad \text{o meglio} \quad \Delta p = \gamma \frac{dA}{dV}$$

DOVE $\Delta p = P_l - P_g$

ESEMPIO: CONSIDERO UNA GOCCIA SFERICA E CALCOLO IL DIFFERENZIALE NOTANDO CHE PER UNA SFERA SI HA:

$$\begin{aligned} A &= 4 \pi r^2 \\ V &= (4 \pi r^3 / 3) \end{aligned} \quad \frac{dA}{dV} = 3 \frac{d(r^3)^{2/3}}{d(r^3)} = 3 \left[\frac{2}{3} (r^3)^{-1/3} \right] = \frac{2}{r} \quad \Delta p = \frac{2 \gamma}{r}$$

EQUAZIONE DI LAPLACE: PRESSIONE ATTRAVERSO UNA INTERFACCIA CURVA DOVE I DUE RAGGI SONO UGUALI.

EQUAZIONE DI LAPLACE PER SUPERFICI NON SFERICHE

PER SUPERFICI NON SFERICHE DEVO UTILIZZARE I DUE DIFFERENTI RAGGI DI CURVATURA.

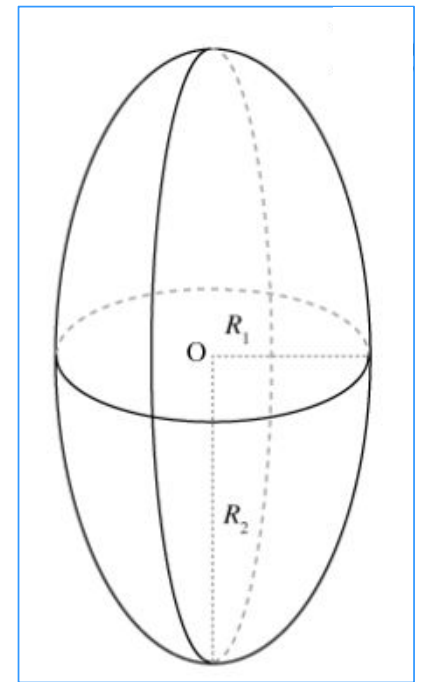
$$P_{in} - P_{out} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = 2 \gamma \left(\frac{1}{r_m} \right)$$

$1/r_m$ è la curvatura media della superficie, pari a $1/2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

SE SI CONSIDERA $r_m \rightarrow \infty$ (CIOÈ UNA SUPERFICIE PLANARE) SI AVRÀ DI NUOVO $\Delta p = 0$.

NOTA: SPESSO SI TROVA L'EQUAZIONE DI LAPLACE ESPRESSA SECONDO I COEFFICIENTI DI CURVATURA k , DOVE $k_i = 1/r_i$. PER UNA SFERA $k_1 = k_2 = 1/r$.

$$\Delta p = (k_1 + k_2) \gamma$$

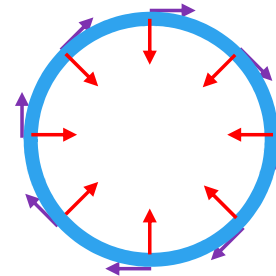


APPLICAZIONE DELLA LEGGE DI LAPLACE

- FORMA DELLE BOLLE DI SAPONE (E LORO COLLASSO)
- CAPILLARITÀ
- ESEMPI BIOLOGICI (ALVEOLI POLMONARI)
- EMBOLIA

GOCCE E BOLLE

UNA **BOLLA** È UNA **SUPERFICIE SFERICA DI LIQUIDO**. LA **TENSIONE SUPERFICIALE** TENDE A RIDURRE QUESTA SUPERFICIE MA CIÒ VIENE CONTRASTATO DALLA **PRESSIONE, p_i , AL SUO INTERNO**, CHE DEVE ESSERE **MAGGIORE DELLA PRESSIONE ESTERNA, p_e** . QUESTA DIFFERENZA DI PRESSIONE ORIGINA NELLA BOLLA UNA FORZA DIRETTA DALL'INTERNO VERSO L'ESTERNO CHE È CONTRASTATA DALLE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE CHE TENDONO A CONTRARRE LA BOLLA.



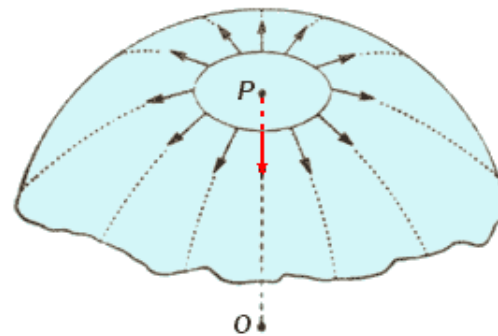
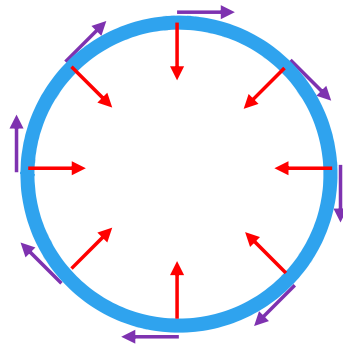
FORZE AGENTI SU UNA BOLLA

LE **FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE**, SONO **TANGENTI ALLA SUPERFICIE** IN SENSO ALLA QUALE SI SVILUPPANO; D'ALTRA PARTE, L'ORIGINE DI QUESTE FORZE È DA RICERCARE NELLA DIFFERENTE ATTRAZIONE TRA LE MOLECOLE CHE SI TROVANO ALLA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE TRA DUE FASI.

GOCCE E BOLLE

FORZE AGENTI SU UNA BOLLA

SE CONSIDERIAMO UNA BOLLA SFERICA, POSSIAMO COMPRENDERE CHE LE FORZE ATTRATTIVE DIRETTE VERSO IL CENTRO SI ANNULLANO RECIPROCAMENTE PER SIMMETRIA E DUNQUE SONO SOLO LE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE TANGENTI ALLA SUA SUPERFICIE CHE AGISCONO SULLA SUPERFICIE DELLA BOLLA.



GOCCE E BOLLE

IMMAGINIAMO DI AVERE UN **PICCOLA BOLLA E DI VOLERNE AUMENTARE IL VOLUME**, COME SE FOSSE UN PALLONCINO GONFIABILE. EVIDENTEMENTE ATTRAVERSO LA MEMBRANA SUPERFICIALE DOVRÀ TRASFERIRSI UN FLUSSO D'ARIA CAPACE DI PRODURRE ALL'INTERNO DELLA BOLLA UNA PRESSIONE, p_i , MAGGIORE DELLA PRESSIONE ESTERNA p_e .

PER CONSEGUENZA, LA BOLLA AUMENTERÀ IL PROPRIO VOLUME RICHIEDENDO UN'ENERGIA PARI AL **LAVORO DI ESPANSIONE** A PRESSIONE COSTANTE:

$$L = (p_i - p_e) \Delta V$$

L'ENERGIA OPPOSTA DALLE FORZE DI **TENSIONE SUPERFICIALE** PER CONTRASTARE L'AUMENTO DI SUPERFICIE DELLA BOLLA È:

$$L = \gamma \Delta A$$

GOCCE E BOLLE

CONSIDERO UNA GOCCIA SFERICA E CALCOLO IL **DIFFERENZIALE** NOTANDO CHE PER UNA SFERA SI HA:

$$V = (4 \pi r^3 / 3) \quad \text{e} \quad A = 4 \pi r^2$$

IMMAGINIAMO CHE LA BOLLA AUMENTI IL SUO VOLUME, E DI CONSEGUENZA LA SUA SUPERFICIE, DI UNA QUANTITÀ INFINITESIMA.

$$dV = 4 \pi r^2 dr \quad \text{e} \quad dA = 8 \pi r dr$$

L'ENERGIA RICHIESTA DALLA PRESSIONE PER AUMENTARE IL VOLUME DELLA BOLLA È DATA DA:

$$L = p \Delta V = p 4 \pi r^2 dr$$

L'ENERGIA OPPOSTA DALLE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE PER AUMENTARE LA SUPERFICIE DELLA BOLLA È:

$$L = \gamma \Delta A = \gamma 8 \pi r dr$$

DA CUI:

$$p = 2 \gamma / r$$

GOCCE E BOLLE

$$\Delta p \propto \gamma$$

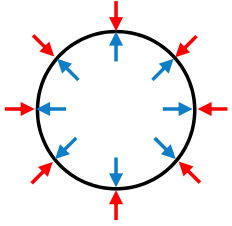
- LA **DIFFERENZA DI PRESSIONE** ALL'INTERNO DELLA BOLLA EGUAGLIA LA PRESSIONE ESTERNA ADDIZIONATA DI $2 \gamma/r$ E DUNQUE, È **PROPORZIONALE ALLA TENSIONE SUPERFICIALE**. QUESTO SIGNIFICA CHE, **PER FORMARE UNA BOLLA ALL'INTERNO DI UN LIQUIDO CON ELEVATA TENSIONE SUPERFICIALE, È RICHIESTA UNA PRESSIONE INTERNA MAGGIORE.**
- **È PIÙ FACILE FORMARE UNA BOLLA DI DIMENSIONI MAGGIORI.** POICHÉ UN LIQUIDO BOLLE ALLA TEMPERATURA PER LA QUALE È POSSIBILE FORMARE UNA BOLLA, LA PRESSIONE DEL VAPORE DEVE SUPERARE LA PRESSIONE ATMOSFERICA PER VINCERE ANCHE LA TENDENZA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE A SCHIACCIARE LA BOLLA. ORA, BOLLE PIÙ GRANDI SI FORMANO PIÙ FACILMENTE IN QUANTO **LE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE SONO MINORI.**

GOCCE E BOLLE

L'EQUAZIONE DI LAPLACE, MOSTRA CHE **LE BOLLE PIÙ GRANDI SONO OTTENIBILI PIÙ FACILMENTE** E FA COMPRENDERE PERCHÉ L'ACQUA SAPONATA FA SCHIUMA MOLTO PIÙ FACILMENTE DELL'ACQUA PURA.

INFATTI LA **STABILITÀ DELLE BOLLE** CHE FORMANO LA SCHIUMA È ESSENZIALMENTE DETERMINATA DAL VALORE DELLA DIFFERENZA DI PRESSIONE $\Delta p = p_i - p_e$ TRA IL LORO INTERNO E L'ESTERNO, CHE TENDE A ROMPERLE.

POICHÉ LE **SOSTANZE TENSIOATTIVE**, COME IL SAPONE E I DETERSIVI, **ABBASSANO DI MOLTO IL VALORE DEL COEFFICIENTE DI TENSIONE SUPERFICIALE, E QUINDI DI Δp** , LE BOLLE FORMATE DA ACQUA IN CUI SIANO PRESENTI PICCOLE QUANTITÀ DI QUESTE SOSTANZE, HANNO, RISPETTO ALLE BOLLE FORMATE CON ACQUA PURA, UNA STABILITÀ, E QUINDI UNA PERSISTENZA, MOLTO MAGGIORE. PERTANTO, SCHIUME PERSISTENTI ALLA SUPERFICIE DEL MARE, DI UN LAGO O DI UN FIUME POSSONO ESSERE INDICE DELLA PRESENZA DI SOSTANZE INQUINANTI.

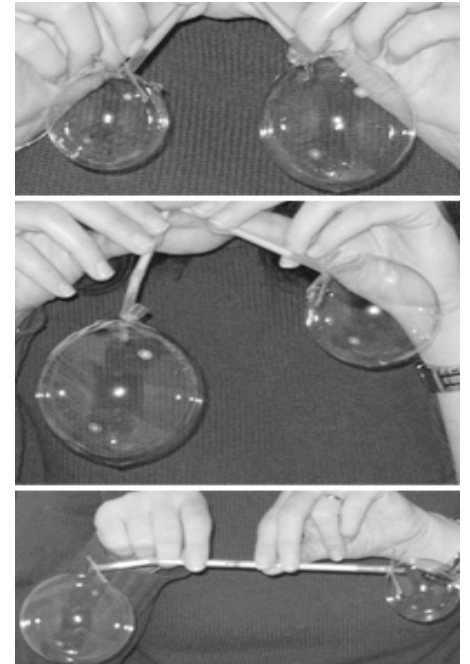
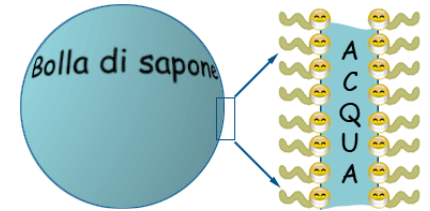


FORMA DELLE BOLLE DI SAPONE

L'AGGIUNTA DEL **SAPONE** (TENSIOATTIVO) PRODUCE DUE EFFETTI:

- IL TENSIOATTIVO TENDE A **LIMITARE LO SPESSORE DELLA LAMINA** A DUE MOLECOLE DI SAPONE ADERENTI CODA A CODA
- IL TENSIOATTIVO TENDE A **STABILIZZARE LA LAMINA**.

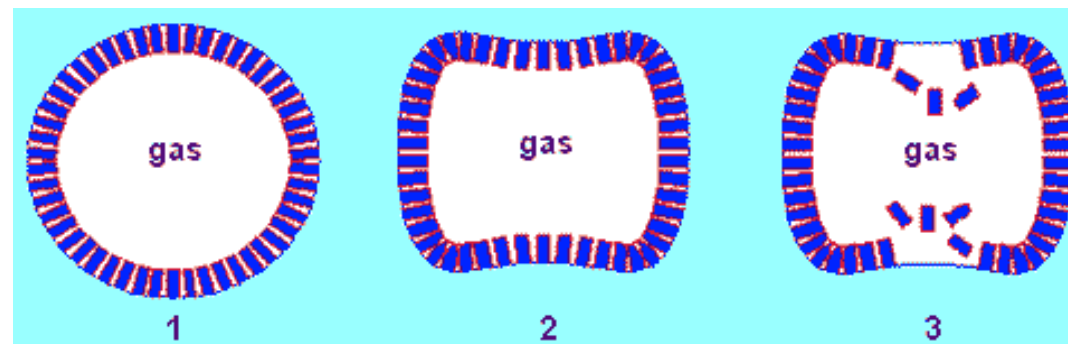
OGNI PERTURBAZIONE DELLA SUPERFICIE VIENE CONTRASTATA DA UNA FORZA DOVUTA ALLA MAGGIORE TENSIONE SUPERFICIALE CHE SI VIENE A CREARE. INFATTI SE SI "STIRA" LA SUPERFICIE SI CREANO ZONE CON MINORE DENSITÀ DI MOLECOLE DI SAPONE, QUINDI LA TENSIONE SUPERFICIALE AUMENTA LOCALMENTE.



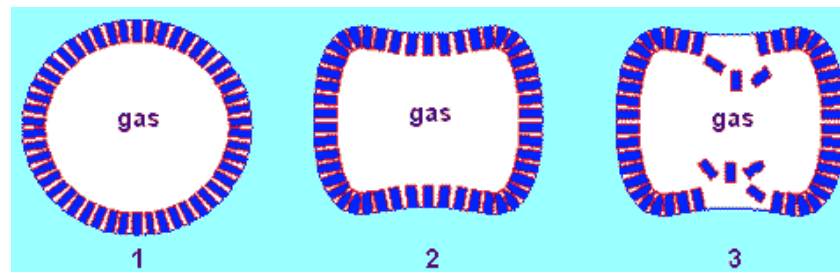
COLLASSO BOLLE DI SAPONE

LA PRESENZA DI UN TENSIOATTIVO DA ALLA BOLLA UNA RESISTENZA PER CONTRASTARE QUALSIASI PRESSIONE ESTERNA. **LE MOLECOLE REGGONO LA SPINTA PERCHÉ VENGONO COMPRESSE L'UNA CONTRO L'ALTRA**, COME LA CLASSICA **STRUTTURA AD ARCO** (TIPICO DELL'ARCHITETTURA).

SE PER QUALCHE RAGIONE LA BOLLA PERDE MOMENTANEAMENTE LA FORMA SFERICA ASSUMENDO PER ESEMPIO LA **FORMA SCHIACCIATA** IN ALCUNI PUNTI LA PELLICOLA DI TENSIOATTIVO NON SI AUTOSOSTIENE: LE SUE MOLECOLE, A CAUSA DELLA REPULSIONE RECIPROCA, SI STACCANO SENZA OPPORRE RESISTENZA DALLA SUPERFICIE E VENGONO PROIETTATE VERSO L'INTERNO.



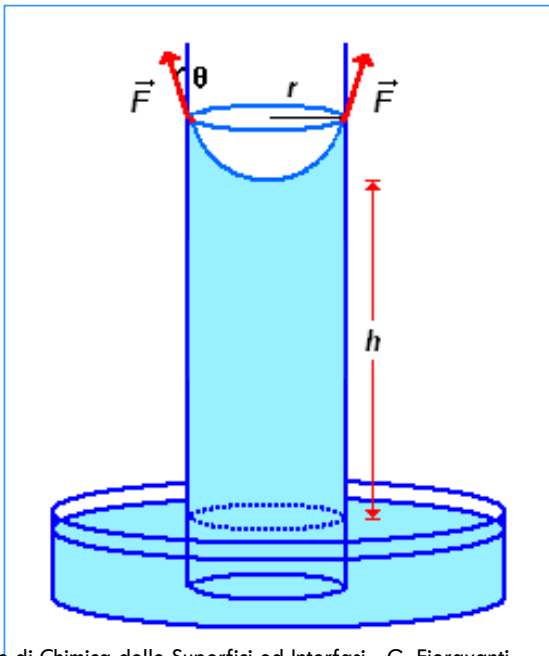
COLLASSO BOLLE DI SAPONE



A QUESTO PUNTO **LE ZONE PRIVE DI TENSIOATTIVO TENDONO A RIACQUISTARE BRUSCAMENTE LA FORMA SFERICA** INNESCANDO UN **PROCESSO VIBRATORIO** CHE SCUOTE VIOLENTEMENTE TUTTA LA SUPERFICIE. QUESTA SORTA DI TERREMOTO, DATE LE DIMENSIONI MICROSCOPICHE DELLA BOLLA, METTE IN GIOCO ELEVATISSIME PRESSIONI CHE PROVOCANO L'ESPULSIONE VERSO L'INTERNO DI TUTTO IL TENSIOATTIVO. IL DESTINO DELLA BOLLA È ALLORA INEVITABILE: LA TENSIONE SUPERFICIALE, STRINGENDOLA IN UNA MORSA INESORABILE LA COMPRIME FINO A FARLA **COLLASSARE IN UNA FRAZIONE DI SECONDO**.

CAPILLARITÀ

QUANDO UN LIQUIDO BAGNA LA SUPERFICIE DI UN'ALTRA SOSTANZA LE FORZE DI COESIONE TRA LE MOLECOLE CHE LO COSTITUISCONO SONO MOLTO PIÙ INTENSE RISPETTO A QUELLE DI ADESIONE CON LE MOLECOLE DEL RECIPIENTE; COME RISULTATO, LA SUPERFICIE DI UNA STRETTA COLONNA DI ACQUA IN UN TUBO DI VETRO È CONCAVA VERSO L'ALTO.



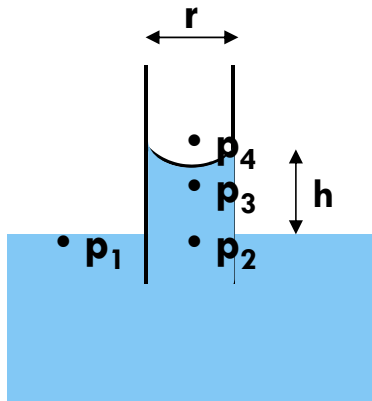
SE LA SUPERFICIE DEL LIQUIDO È **CONCAVA** VERSO L'ALTO LA TENSIONE SUPERFICIALE IN CORRISPONDENZA DELLE PARETI DEL TUBO SARÀ DIRETTA VERSO L'ALTO.

LA COMPONENTE VERTICALE DI QUESTA FORZA, APPLICATA A TUTTO IL BORDO DEL LIQUIDO ADERENTE AL CAPILLARE, È QUELLA CHE SORREGGE IL LIQUIDO ED HA MODULO $F \cos \theta$, DOVE L'ANGOLO È QUELLO INDICATO IN FIGURA ED È DETTO **ANGOLO DI CONTATTO**.

CAPILLARITÀ

LA CURVATURA DELLA SUPERFICIE LIQUIDA PROVOCA UNA DIFFERENZA DI PRESSIONE AI DUE LATI DI ESSA.

PER RISTABILIRE L'EQUILIBRIO, IL LIQUIDO DEVE SALIRE NEL TUBO (**INNALZAMENTO CAPILLARE**), FINCHÉ LA PRESSIONE IDROSTATICA DELLA COLONNA DI LIQUIDO NON COMPENSA ESATTAMENTE LA DIFFERENZA DI PRESSIONE.



In un tubo capillare di raggio r , la forza che tende a far salire il liquido all'interno del tubo è data dalla tensione superficiale γ moltiplicata per la circonferenza del tubo ($2 \pi r$).

La forza che si contrappone all'innalzamento è data dalla massa del liquido per l'accelerazione di gravità ($m g$). La massa del liquido è calcolabile conoscendo la sua densità ρ e l'altezza h dell'innalzamento capillare.

All'equilibrio ($p_1 = p_4 =$ pressione atmosferica) si avrà:

$$2 \pi r \gamma \cos\theta = \pi r^2 \rho g h \quad \text{da cui:} \quad h = 2 \gamma \cos\theta / \rho g r$$

Maggiore è la tensione superficiale e maggiore è l'effetto della capillarità, mentre più piccolo è il raggio maggiore è h in valore assoluto.

CAPILLARITÀ

$$p_1 = p_4 = \text{PRESSIONE ATMOSFERICA}$$

$$p_1 = p_2 \quad (\text{stessa altezza, PASCAL})$$

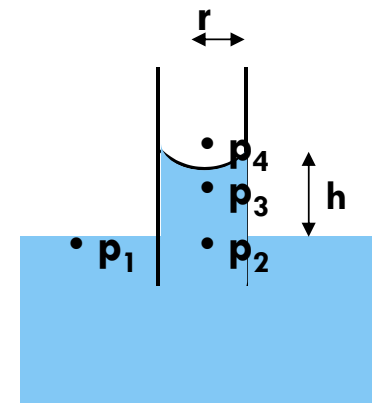
$$p_2 = p_3 + \rho g h \quad (\text{andamento lineare, STEVIN})$$

$$p_4 - p_3 = 2 \gamma / r' \quad (\text{presenza superficie curva, LAPLACE})$$

$$p_1 = p_4 = p_3 + 2 \gamma / r = p_2 - \rho g h + 2 \gamma / r' = p_1 - \rho g h + 2 \gamma / r'$$

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

Legge di Stevin: permette di calcolare la pressione esistente ad ogni profondità entro una colonna di fluido conoscendo la densità dello stesso liquido.



$$r' = \frac{r}{\cos \theta}$$

CAPILLARITÀ

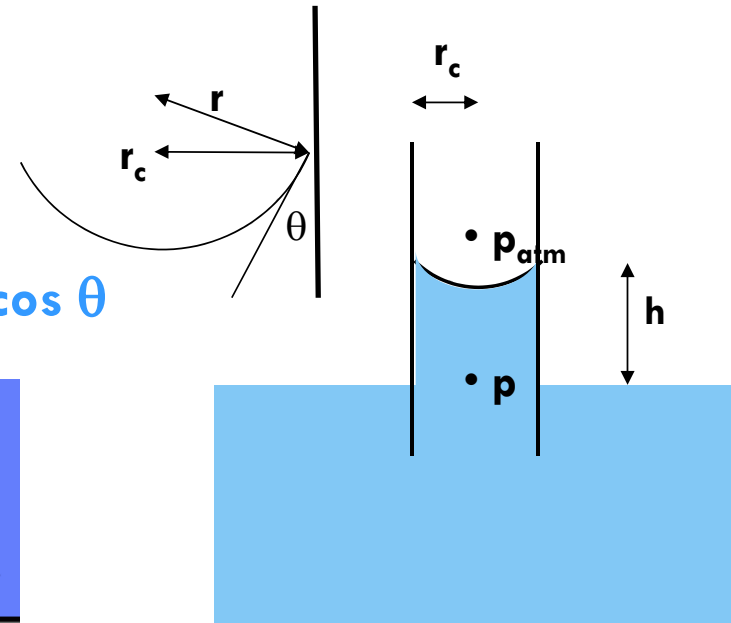
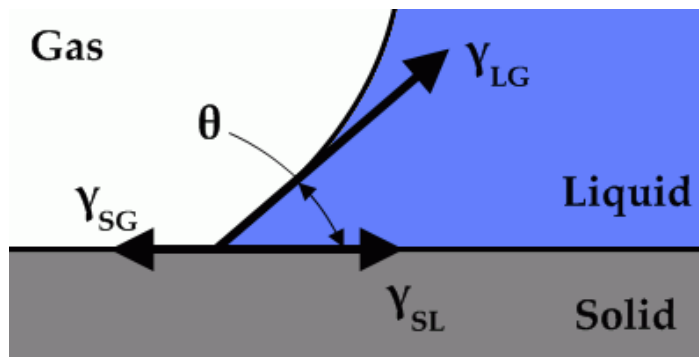
CONSIDERIAMO L'EQUAZIONE DI LAPLACE.

$$\Delta p = p_{\text{atm}} - p = 2\gamma / r = 2\gamma \cos \theta / r_c$$

$$p_{\text{atm}} = \rho g h$$

Da cui:

$$\gamma = \rho g h r_c / 2 \cos \theta$$

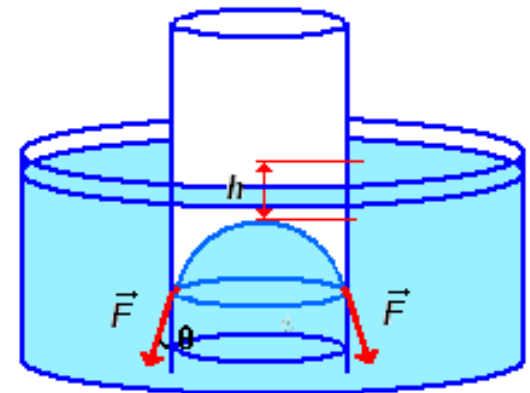


CAPILLARITÀ

$$h = 2 \gamma \cos\theta / \rho g r$$

L'ELEVATA INTENSITÀ DELLE FORZE DI ADESIONE DEL LIQUIDO CON LE PARETI DEL CAPILLARE, COSTRINGE IL LIVELLO SOPRA IL PELO LIBERO DELL'ACQUA.

- SE $\theta = 90^\circ$, ALLORA $\cos\theta = 0$ ED IL FLUIDO NON SI INNALZA NÉ SI ABBASSA;
- SE $\theta < 90^\circ$, $\cos\theta$ È POSITIVO E COSÌ ANCHE h : QUESTO SIGNIFICA CHE IL LIQUIDO SI SOLLEVA SOPRA IL PELO LIBERO DELL'ACQUA (IN QUESTO CASO PREVALGONO LE FORZE DI ADESIONE TRA LIQUIDO E CAPILLARE).
- SE $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta$ È NEGATIVO E COSÌ ANCHE h : QUESTO SIGNIFICA CHE IL LIQUIDO SI ABBASSA SOTTO IL PELO LIBERO DELL'ACQUA (IN QUESTO CASO PREVALGONO LE FORZE DI COESIONE DEL LIQUIDO).



DPPC = fosfolipide con due catene a 16 atomi di carbonio sature, ed un gruppo fosfato con un gruppo amminico quaternario attaccato.

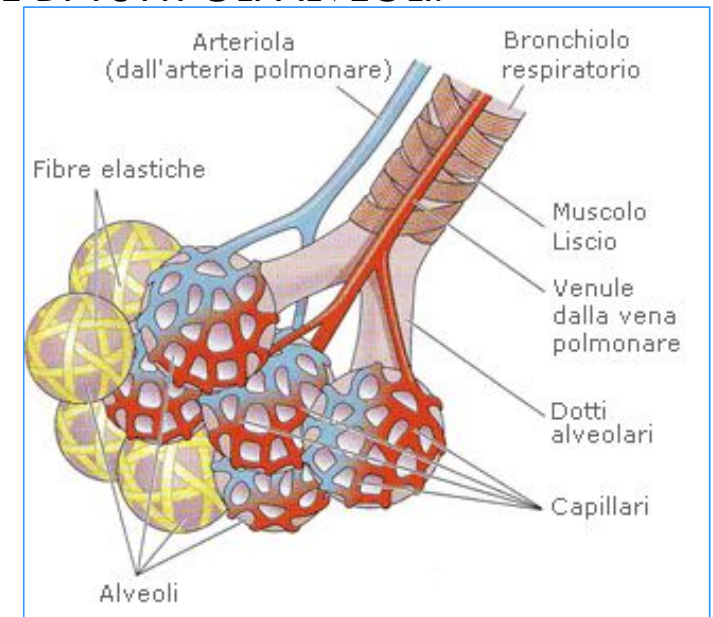
ALVEOLI POLMONARI

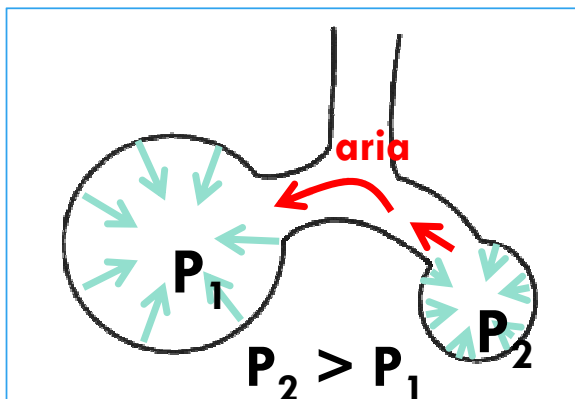
GLI **ALVEOLI POLMONARI** SI POSSONO DESCRIVERE COME **PICCOLE SFERE CAVE**, UNITE FRA LORO, COSTITUITE DA DUE STRATI: QUELLO INTERNO È ASSIMILABILE A UNA **BOLLA LIQUIDA** (CONDIZIONE GENERATA DAL VAPOR SATURO) **ALLA QUALE ADERISCE UNO STRATO ESTERNO DI MATERIALE ELASTICO**.

SE ESISTESSE SOLO LO STRATO INTERNO LIQUIDO, IL SISTEMA DEGLI ALVEOLI SAREBBE IN EQUILIBRIO INSTABILE. UNA PICCOLA PERTURBAZIONE PORTEREBBE ALLA DISTRUZIONE DI TUTTI GLI ALVEOLI.

ALL'INTERNO DEGLI ALVEOLI È PRESENTE UN LIQUIDO, LA DIPALMITOIL FOSFATIDILCOLINA, CHE SI COMPORTA COME UN **TENSIOATTIVO**. DURANTE LA RESPIRAZIONE QUESTI SI CONTRAGGONO/ESPANDONO (CIRCA 15000 VOLTE AL GIORNO). SONO DELLE PICCOLE CAVITÀ SFERICHE.

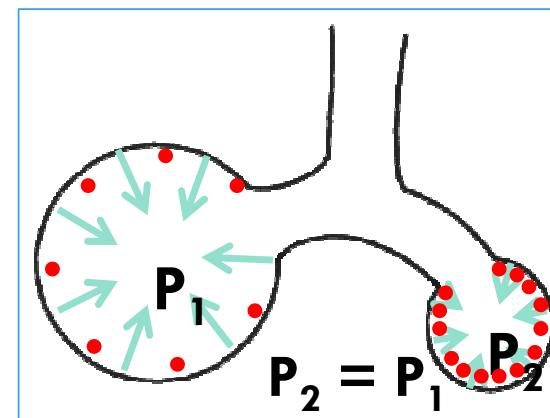
$$r (p_{in} - p_{out}) = 2 \gamma$$





RESPIRAZIONE

$$r (p_{in} - p_{out}) = 2 \gamma$$



DURANTE L'**INSPIRAZIONE** p_{in} **AUMENTA** (Δp aumenta) E QUINDI r **DIMINUISCE** SE LA TENSIONE SUPERFICIALE RIMANE COSTANTE. **L'ALVEOLO TENDEREBBE A COLLASSARE.**

DURANTE L'**ESPIRAZIONE**, VICEVERSA, p_{in} **DIMINUISCE** (Δp diminuisce) E QUINDI r **AUMENTA** SE LA TENSIONE SUPERFICIALE RIMANE COSTANTE, **L'ALVEOLO TENDEREBBE AD INGRANDIRSI TANTO DA ESPLODERE.**

LA PRESENZA DEL **TENSIOATTIVO** FA AUMENTARE LA TENSIONE SUPERFICIALE DURANTE L'INSPIRAZIONE E LA FA DIMINUIRE DURANTE L'ESPIRAZIONE, **CONTRASTANDO L'EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI PRESSIONE.**

ATELETTASIA: MALATTIA MORTALE DEI NEONATI PREMATURI, PER ASSENZA DEL TENSIOATTIVO NEI POLMONI.

EMBOLIA

L'**EMBOLIA È UN'OSTRUZIONE PARZIALE O TOTALE DI UN VASO SANGUIGNO** AD OPERA DI UN EMBOLO SOLIDO, LIQUIDO O GASSOSO CHE PRODUCE **DISTURBI CIRCOLATORI** LOCALI O GENERALI. L'EMBOLIA PUÒ ESSERE VENOSA O ARTERIOSA, A SECONDA DEL VASO INTERESSATO. SE L'EMBOLO PASSA NEL CUORE E DALLE VENE PASSA ALLE ARTERIE SI PUÒ VERIFICARE UN QUADRO PATOLOGICO MOLTO GRAVE CHE DETERMINA UN INFARTO POLMONARE O UN EMBOLO POLMONARE.

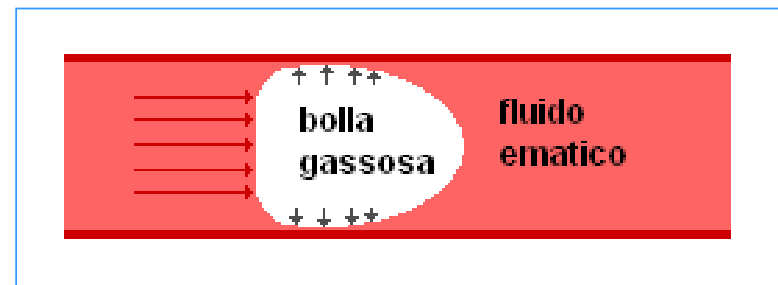
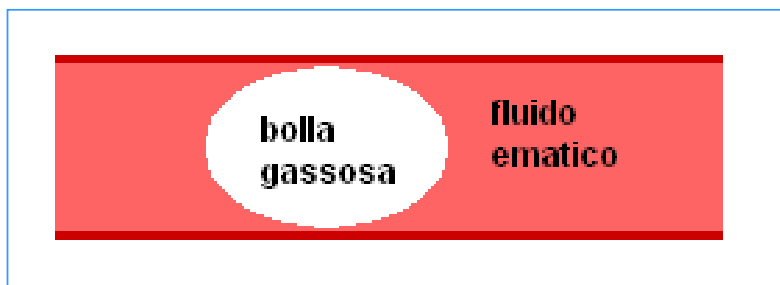
EMBOLO DI NATURA SOLIDA: DI ORIGINE INTERNA, PUÒ PER ESEMPIO ESSERE COSTITUITO DA FRAMMENTI DI TROMBI O COAGULI DI SANGUE.

EMBOLO DI NATURA GASSOSA: SI FORMA TIPICAMENTE QUANDO I **SUBACQUEI** RISALGONO IN SUPERFICIE TROPPO RAPIDAMENTE DA PROFONDITÀ ELEVATE. QUESTA IMPROVVISA **DIFFERENZA DI PRESSIONE** DETERMINA UN VERO E PROPRIO **RIBOLLIMENTO DEL SANGUE CHE LIBERA GAS DISCIOLTI**, IN PARTICOLARE L'AZOTO, IN MODO TUMULTUOSO.

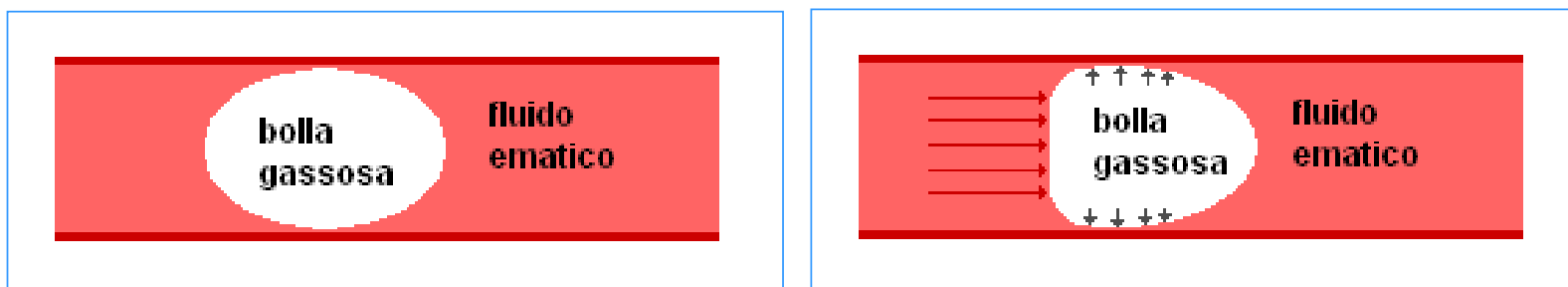
EMBOLIA

SE LA BOLLICINA DI GAS HA UN DIAMETRO SUPERIORE DI QUELLO DELLA SEZIONE DEL CIRCOLO EMATICO IN CUI SI FORMA, IN CONDIZIONI DI QUIETE, ASSUMEREBBE UNA **GEOMETRIA SFEROIDALE**. LA PRESENZA DI UNA BOLLA INDICA CHIARAMENTE CHE LA PRESSIONE AL SUO INTERNO È SUPERIORE A QUELLA DEL FLUIDO IN CUI È IMMERSA.

PER EFFETTO DELLA SPINTA ESERCITATA DAL FLUIDO CHE TENTA DI SCORRERE NEL TRATTO OCCUPATO DALLA BOLLA, QUESTA ASSUME UNA **FORMA SCHIACCIATA**. LA RIDUZIONE DEL RAGGIO DI CURVATURA DELL'ESTREMO A VALLE (LA CURVATURA DELLA PARTE A MONTE È MOLTO MAGGIORE), FA **AUMENTARE LA PRESSIONE p AL SUO INTERNO**.



EMBOLIA



LA PRESSIONE INTERNA AUMENTA E QUINDI **LA BOLLA ESERCITA SULLE PARETI DEL TRATTO OSTRUITO UNA PRESSIONE MAGGIORE DI QUELLA DEL FLUIDO CHE LA CIRCONDA**, PROVOCANDO COSÌ UN'AZIONE FRENANTE AL SUO MOVIMENTO.

UN EMBOLO DI GRANDI DIMENSIONI, O PIÙ EMBOLI L'UNO DIETRO L'ALTRO POSSONO ADDIRITTURA PROVOCARE L'**ARRESTO DELLA CIRCOLAZIONE EMATICA** NEL TRATTO INTERESSATO.

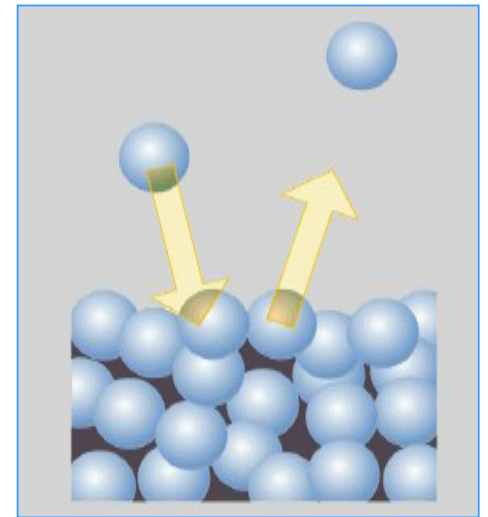
EQUAZIONE DI KELVIN

TENSIONE DI VAPORE

IL PROCESSO DI EVAPORAZIONE IN UN CONTENITORE CHIUSO PROCEDE FINO AL RAGGIUNGIMENTO DI UN EQUILIBRIO TRA LE MOLECOLE CHE ESCONO DALLA FASE LIQUIDA E QUELLE CHE RITORNANO ALLA FASE LIQUIDA STESSA.

L'EQUILIBRIO TRA UN LIQUIDO ED IL PROPRIO VAPORE, AD UNA CERTA TEMPERATURA, SI REALIZZA QUANDO **IL POTENZIALE CHIMICO DEL LIQUIDO EGUAGLIA QUELLO DEL VAPORE**. IN QUESTA SITUAZIONE, LA PRESSIONE DEL VAPORE IN EQUILIBRIO COL LIQUIDO È CHIAMATA **TENSIONE DI VAPORE** (IL VAPORE È DETTO SATURO).

IL POTENZIALE CHIMICO DEL GAS È INDIPENDENTE DALLA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE, MENTRE QUELLO DEL LIQUIDO DIPENDE DALLA SUPERFICIE, DATO CHE I LIQUIDI HANNO UNA TENSIONE SUPERFICIALE NON NULLA.



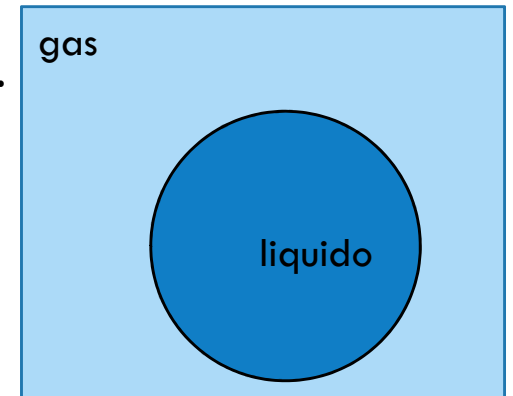
INTERFASI CURVE INFLUENZANO LA TENSIONE DI VAPORE

IN PRESENZA DI UNA SUPERFICIE DEL LIQUIDO MOLTO ELEVATA POSSONO PRESENTARSI EFFETTI SIGNIFICATIVI SULL'EQUILIBRIO LIQUIDO-GAS. UN CASO DEL GENERE SI PRESENTA QUANDO IL LIQUIDO È SOTTO FORMA DI PICCOLE GOCCE.

CONSIDERIAMO L'ENERGIA LIBERA DI UN SISTEMA LIQUIDO-GAS (1 COMPONENTE).

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

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p, A}$$



SI RIFERISCE AD UN TRASFERIMENTO DI MATERIA IN UN PROCESSO IN CUI NON VARIA LA SUPERFICIE (VERO SOLO PER SUPERFICI PIANE $r \rightarrow \infty$).

$$\mu^\infty = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p, A}$$

INTERFASI CURVE INFLUENZANO LA TENSIONE DI VAPORE

NEL CASO DI UNA **GOCCIA SFERICA** LE VARIABILI A E n NON SONO INDIPENDENTI, NEL SENSO CHE UNA VARIAZIONE dn DEL NUMERO DI MOLI DI SOSTANZA NELLA GOCCIA COMPORTA NECESSARIAMENTE UNA VARIAZIONE dA DELLA SUPERFICIE DELLA GOCCIA STESSA.

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n MM}{V} \quad V = \frac{n MM}{d} \quad dV = \frac{MM}{d} dn$$

PER UNA **GOCCIA SFERICA**:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad dV = 4 \pi r^2 dr = \frac{MM}{d} dn \quad dr = \frac{MM}{4 \pi r^2 d} dn$$

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

$$dA = 8 \pi r dr = 8 \pi r \frac{MM}{4 \pi r^2 d} dn = \frac{2 MM}{r d} dn$$

INTERFASI CURVE INFLUENZANO LA TENSIONE DI VAPORE

PER UNA GOCCIA SFERICA: $dA = \frac{2 MM}{r d} dn$ $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p, A}$

$$dG = -S dT + V dp + \gamma dA + \mu^\infty dn = \gamma \frac{2 MM}{r d} dn + \mu^\infty dn = \left(\frac{2 MM \gamma}{r d} + \mu^\infty \right) dn$$

$T, p = \text{cost}$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = \mu^\infty + \frac{2 MM \gamma}{r d}$$

IL POTENZIALE CHIMICO DI UN LIQUIDO IN FORMA DI GOCCIA È MAGGIORE DI QUELLO DEL LIQUIDO IN SUPERFICIE PIANA, A CAUSA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE.

INTERFASI CURVE INFLUENZANO LA TENSIONE DI VAPORE

PER UN GAS, IL POTENZIALE CHIMICO È PARI A: $\mu = R T \ln p$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu^{\infty} + \frac{2 M M \gamma}{r d} \quad R T \ln p = R T \ln p^{\infty} + \frac{2 M M \gamma}{r d} \quad \ln \frac{p}{p^{\infty}} = \frac{2 M M \gamma}{r d R T}$$

DOVE p = TENSIONE DI VAPORE SULLA SUPERFICIE CURVA

p^{∞} = TENSIONE DI VAPORE PER UNA SUPERFICIE PIATTA

LA GOCCIA DI RAGGIO r È IN EQUILIBRIO, ALLA TEMPERATURA T , CON IL PROPRIO GAS ALLA PRESSIONE p , CHE È QUINDI LA TENSIONE DI VAPORE DELLA GOCCIA. ALLA STESSA TEMPERATURA, IL LIQUIDO IN GEOMETRIA PLANARE È IN EQUILIBRIO CON IL PROPRIO VAPORE ALLA PRESSIONE p^{∞} , CHE È QUINDI LA TENSIONE DI VAPORE NORMALE DEL LIQUIDO.

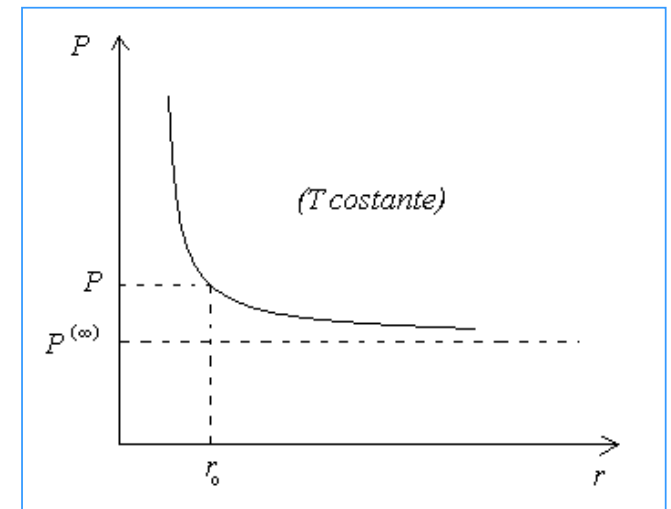
EQUAZIONE DI KELVIN

EQUAZIONE DI KELVIN

$$\ln \frac{p}{p^{\infty}} = \frac{2 M M \gamma}{r d R T}$$

DOVE p = TENSIONE DI VAPORE SULLA SUPERFICIE CURVA

p^{∞} = TENSIONE DI VAPORE PER UNA SUPERFICIE PIATTA



LA TENSIONE DI VAPORE p DI UN LIQUIDO SOTTO FORMA DI GOCCIA DI RAGGIO r È MAGGIORE DI QUELLA NORMALE DEL LIQUIDO IN DISPOSIZIONE PIANA, p^{∞} . LA DIFFERENZA È DOVUTA ALLA TENSIONE SUPERFICIALE DEL LIQUIDO ED È TANTO MAGGIORE QUANTO PIÙ È PICCOLO IL RAGGIO DELLA GOCCIA.

EQUAZIONE DI KELVIN

$$\ln \frac{p}{p^{\infty}} = \frac{2 M M \gamma}{r d R T}$$

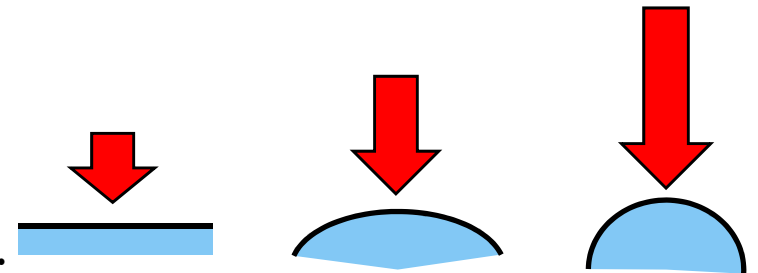
DOVE p^{∞} È LA PRESSIONE DI VAPORE DELL'ACQUA ALLA TEMPERATURE T , CONSIDERATA UNA **SUPERFICIE PLANARE** DEL LIQUIDO.

L'EQUAZIONE DI KELVIN DESCRIVE IL CAMBIAMENTO DELLA PRESSIONE DI VAPORE SOPRA UN LIQUIDO CON RAGGIO DI CURVATURA r (PER ESEMPIO IN UN CAPILLARE O SOPRA UNA GOCCIA).

LA TENSIONE DI VAPORE SATURO SU UNA SUPERFICIE CONVESSA (GOCCIA DI LIQUIDO) È MAGGIORE CHE SU UNA SUPERFICIE PIANA (LIQUIDO PLANARE).

DATO CHE $r > 0$ E QUINDI $\frac{p}{p^{\infty}} > 1$, CIOÈ $p > p^{\infty}$.

INOLTRE LA p CRESCERÀ AL DIMINUIRE DEL RAGGIO DI CURVATURA.



CONSEGUENZE DELL'EQUAZIONE DI KELVIN

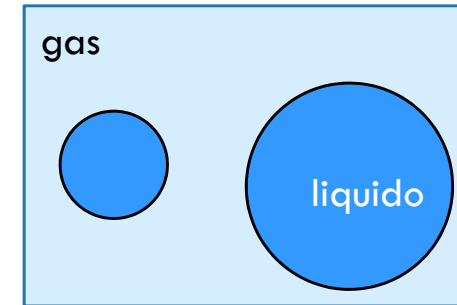
L'EQUAZIONE KELVIN FORNISCE UNA RELAZIONE PER LA DIFFERENZA TRA LA PRESSIONE DI VAPORE DI EQUILIBRIO E LA PRESSIONE DI VAPORE DI SATURAZIONE.

- **CRESCITA DELLE GOCCIOLE**
- **NUCLEAZIONE OMOGENEA DI UNA NUOVA FASE**
- **CONDENSAZIONE CAPILLARE**

CONSEGUENZE DELL'EQUAZIONE DI KELVIN

EVAPORAZIONE/CRESCITA DELLE GOCCIOLE PICCOLE

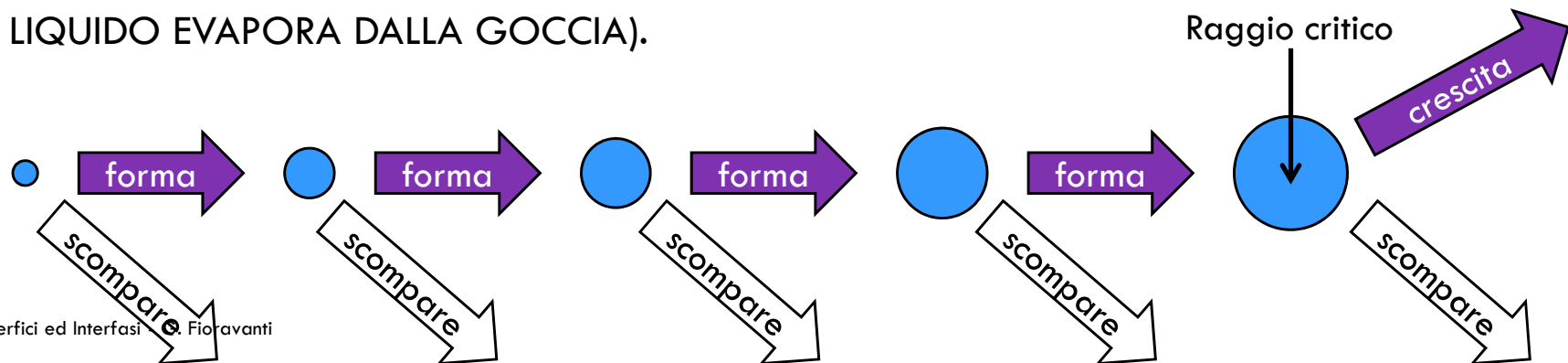
$$\ln \frac{p}{p^\infty} = \frac{2 M M \gamma}{r d R T}$$



CONSIDERIAMO DELLE GOCCIOLE DI ACQUA IN CONTATTO CON IL LORO VAPORE.

PER **GOCCE TROPPO GRANDI**, LA PRESSIONE ESTERNA RISULTA MAGGIORE; ESSE TENDONO ALLORA A **RIDURRE LA PRESSIONE ESTERNA RACCOGLIENDO VAPORE**, IL CHE LE FA CRESCERE ANCORA DI PIÙ (SE $p < p^\infty$, IL GAS CONDENSA E LE GOCCE AUMENTANO IL PROPRIO VOLUME).

PER **GOCCE TROPPO PICCOLE**, INVECE, LA PRESSIONE ESTERNA p È TROPPO BASSA; ESSE TENDONO QUINDI AD **EVAPORARE DIVENTANDO ANCORA PIÙ PICCOLE**, FINO A SCOMPARIRE DEL TUTTO (SE $p > p^\infty$ ALLORA IL LIQUIDO EVAPORA DALLA GOCCIA).



CONSEGUENZE DELL'EQUAZIONE DI KELVIN: NUCLEAZIONE

Il fenomeno della nucleazione, assieme all'accrescimento, è uno dei meccanismi attraverso cui può avvenire una transizione di fase (condensazione, cristallizzazione...)

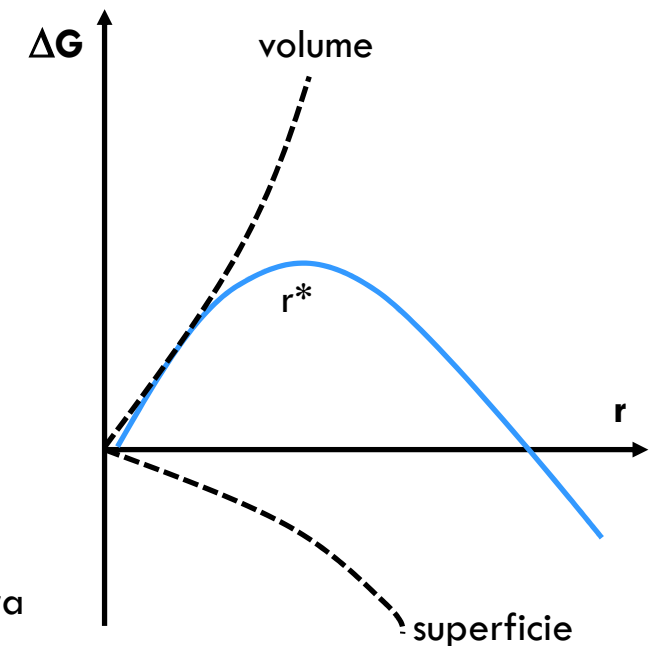
NUCLEAZIONE OMOGENEA

LE ENERGIE COINVOLTE NELLA NUCLEAZIONE OMOGENEA SONO DI DUE TIPI:

- **ENERGIA LIBERA DI VOLUME** (> 0): SCAMBIO IN ENERGIA LIBERA PER UNITÀ DI VOLUME (SFERA) $= \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$
- **ENERGIA LIBERA DI SUPERFICIE** (< 0): ENERGIA NECESSARIA PER FORMARE UNA SUPERFICIE $= 4 \pi r^2 \gamma$

QUANDO $r = r^*$, $dG/dr = 0$, CIOÈ: $r^* = - 2 \gamma / \Delta G_v$

Nota: Per ogni valore di p , ad una data T , esiste una grandezza critica al di sopra della quale l'energia libera diminuisce per accrescimento della goccia



CONSEGUENZE DELL'EQUAZIONE DI KELVIN: NUCLEAZIONE

SE IMMAGINIAMO CHE LE GOCCE PIÙ GRANDI SI FORMINO PER ACCRESCIMENTO DI QUELLE PIÙ PICCOLE, È CHIARO CHE LE PRIME MOLECOLE DI GAS, CONDENSANDO, POSSONO FORMARE SOLO GOCCE DI DIMENSIONI MOLTO PICCOLE, MINORI DI r^* , PER CUI, IN BASE ALL'EQUAZIONE DI KELVIN, ESSE DOVREBBERO VAPORIZZARE, PERVENENDOSI COSÌ ALL'**ASSURDO CHE IL GAS NON PUÒ CONDENSARE**.

IN REALTÀ, **SI AVRÀ CONDENSAZIONE SULLE PARETI DEL RECIPIENTE O SU PARTICELLE DI POLVERE EVENTUALMENTE PRESENTI**, MENTRE, IN SISTEMI MOLTO PURI SI PUÒ RAGGIUNGERE UN ELEVATO GRADO DI SOVRASATURAZIONE.

LA **FASE CRUCIALE** DEL PROCESSO DI CONDENSAZIONE È RAPPRESENTATA DALLA **FORMAZIONE DI GOCCIOLE DI DIMENSIONI TALI DA PERMETTERE UN'ULTERIORE RAPIDA CONDENSAZIONE DEL VAPORE SU** DI ESSE, CIOÈ DI DIMENSIONI r^* . QUESTE GOCCIOLE VENGONO CHIAMATE NUCLEI E LA LORO FORMAZIONE PROCESSO DI **NUCLEAZIONE**.

CONSEGUENZE DELL'EQUAZIONE DI KELVIN: NUCLEAZIONE

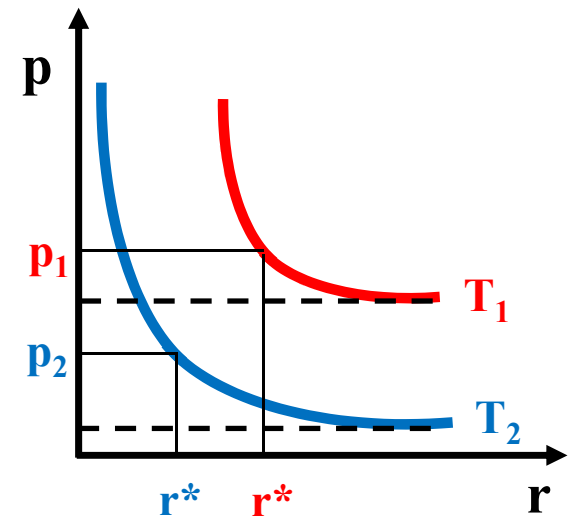
EVAPORAZIONE/CRESCITA DELLE GOCCIOLE PICCOLE

LA PRESSIONE DI VAPORE ALL'EQUILIBRIO DIPENDE DALLA DIMENSIONE DELLA GOCCIA; **SE r AUMENTA, p DIMINUISCE E LA GOCCIA CADE NEL LIQUIDO.**

SE SI RAFFREDDA IL VAPORE, LA TEMPERATURA DIMINUISCE MA COSÌ ANCHE p^∞ , **OVVERO p/p^∞ AUMENTA** QUANDO IL LIQUIDO VIENE RAFFREDDATO; CONSIDERANDO γ E V E FISSATI, **ANCHE IL RAGGIO CRITICO r^* DEVE DIMINUIRE.**

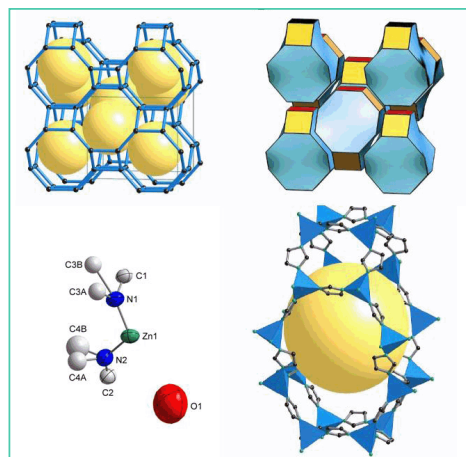
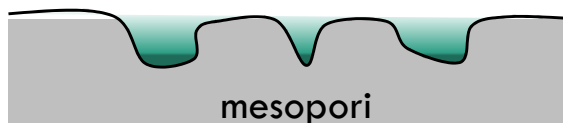
ABBASSANDO ULTERIORMENTE LA TEMPERATURA r^* DIVIENE SEMPRE PIÙ PICCOLO, FINCHÉ NON SI ASSISTE ALLA **NUCLEAZIONE DEL LIQUIDO.**

$$\ln \frac{p}{p^\infty} = \frac{2 M M \gamma}{r d R T}$$



CONDENSAZIONE CAPILLARE

FENOMENO CHE RIGUARDA LA **CONDENSAZIONE DEL VAPORE IN MATERIALI POROSI**, CHE AVVIENE A **VALORI DELLA PRESSIONE PIÙ BASSI DI QUELLO DELLA PRESSIONE DI VAPORE DI SATURAZIONE**. TALE RISULTATO È DOVUTO AD UN AUMENTO DELLE INTERAZIONI DI VAN DER WAALS FRA LE MOLECOLE IN FASE DI VAPORE ALL'INTERNO DELLO **SPAZIO CONFINATO** DI UN CAPILLARE.



Applicazione: Stoccaggio gas (gas naturale, idrogeno).

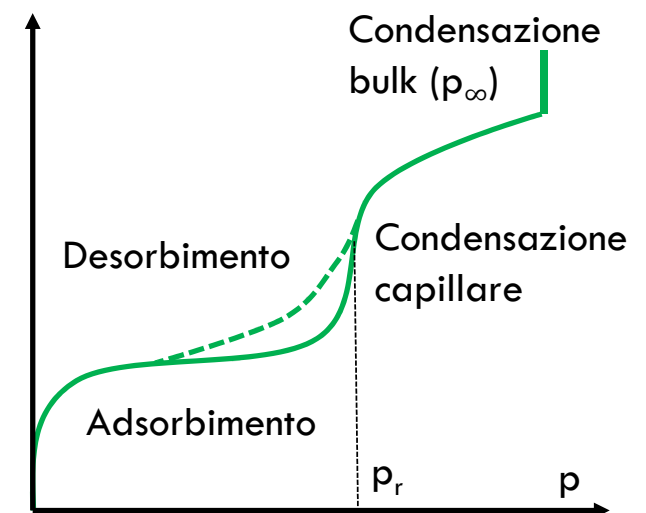
COF Covalent Organic Frameworks e MOF Metal Organic Frameworks.

MATERIALI MESOPOROSI

NEL CASO DI **MATERIALI MESOPOROSI**, CIOÈ CON DIAMETRO MEDIO DEI PORI COMPRESO TRA 10-200 nm, SI HA:

1. UN FORTE AUMENTO DELLA QUANTITÀ DI GAS ADSORBITO BEN AL DI SOTTO DELLA PRESSIONE DI COESISTENZA LIQUIDO-VAPORE DELL'ADSORBATO, SPIEGATO IN TERMINI DI CONDENSAZIONE CAPILLARE NEI PORI PIÙ PICCOLI
2. UN CICLO DI ISTERESI TRA L'ADSORBIMENTO E IL DESORBIMENTO (GAS VIENE RIMOSSO DALLA CELLA DEL CAMPIONE).

Nei processi di adsorbimento e desorbimento che seguono le isoterme di adsorbimento di tipo IV e V si presenta **isteresi** a causa del fenomeno di condensazione capillare.



ANCORA SULL'EQUAZIONE DI KELVIN...

APPROFONDIMENTO

INTERFASI CURVE INFLUENZANO LA TENSIONE DI VAPORE

CONSIDERO UNA **GOCCIA D'ACQUA SFERICA** DI **VOLUME FISSO**, E CHE IL **POTENZIALE CHIMICO DEL GAS E LIQUIDO SIA LO STESSO** E RIMANGA TALE DURANTE QUALSIASI **PROCESSO REVERSIBILE**.

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

$$d\mu_l = d\mu_g = d\mu$$

PER LA LEGGE DI LAPLACE SI AVRÀ:

$$(p_l - p_g) = 2 \gamma / r$$

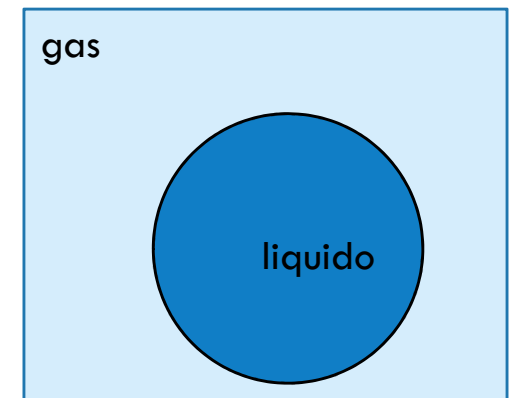
CONSIDERO UN PICCOLO SPOSTAMENTO DALLA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO.

$$dp_l - dp_g = 2 \gamma d(1/r)$$

POICHÉ:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n,A} = V$$

$$d\mu = V_l dp_l = V_g dp_g$$



EQUAZIONE DI KELVIN

$$V_g dp_g = d\mu_g \quad (\text{gas}) \quad \text{e} \quad V_l dp_l = d\mu_l \quad (\text{liquido})$$

V INDICA IL VOLUME MOLARE (VOLUME PER MOLE).

USANDO $d\mu_g = d\mu_l$ SI ARRIVA A $V_g dp_g = V_l dp_l$, CIOÈ:

$$2 \gamma \partial \frac{1}{r} = \partial p_l - \partial p_g = \partial p_g \frac{V_g - V_l}{V_l}$$

POICHÈ V_l È DI 4 ORDINI DI GRANDEZZA PIÙ PICCOLO DI V_g , SI AVRÀ $(V_g - V_l)/V_l \approx V_g/V_l$

$$2 \gamma \partial \frac{1}{r} = \partial p_g \frac{V_g}{V_l}$$

$$2 \gamma \partial \frac{1}{r} = \frac{1}{V_l} \partial \mu$$

EQUAZIONE DI KELVIN

INTEGRANDO TRA $1/r = 0$ (SUPERFICIE PIATTA, μ_∞) ED $1/r_m$ (μ) SI AVRÀ:

$$2 \gamma \frac{1}{r_m} = \frac{\mu - \mu_\infty}{V_l}$$

SE CONSIDERO IL VAPORE CHE SI COMPORTA COME UN GAS IDEALE AVRÒ:

$$\mu - \mu_\infty = 2 \gamma \left(\frac{1}{r_m} \right) V_l$$

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{\gamma V_l}{R T} \frac{2}{r_m}$$

EQUAZIONE DI KELVIN

$$\mu - \mu_0 = R T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

DOVE p = TENSIONE DI VAPORE SULLA SUPERFICIE CURVA, p_∞ = TENSIONE DI VAPORE PER UNA SUPERFICIE PIATTA.