

1.3 Tensione superficiale

Nella maggior parte delle applicazioni, gli effetti legati alla presenza di superfici¹⁷ di separazione sono trascurabili, poiché al crescere della dimensione L di un sistema l'impatto dei fenomeni superficiali diminuisce come $1/L$, dato che il volume cresce come L^3 , mentre la superficie cresce come L^2 . Esistono tuttavia dei sistemi in cui questo non è vero e nei quali i fenomeni superficiali hanno una importanza, spesso determinante. In particolare, citiamo tre esempi di tali sistemi:

1. La superficie di separazione tra un liquido e il suo vapore con cui è in equilibrio, in sistemi ad uno o più componenti.
2. Una bolla di sapone, composta da un film liquido circondato da entrambe le parti da un gas.
3. Un film di un lubrificante (olio, ad esempio) sulla superficie libera di un liquido (ad es. acqua).

La regione di separazione tra due fasi, nota come interfaccia, in realtà non è una superficie bidimensionale (nel senso matematico del termine), bensì una regione, di spessore piccolo ma non nullo, in cui le proprietà del sistema sono diverse da quelle presenti nel bulk delle due fasi. Se non siamo troppo vicini al punto critico, in corrispondenza del quale la distinzione tra le fasi svanisce, lo spessore di questa regione è dell'ordine di alcuni raggi molecolari, cioè dell'ordine del centesimo di micron. Nonostante a queste scale di lunghezza l'ipotesi del continuo non sia applicabile, per comodità di ragionamento supporremo che le proprietà del sistema varino con continuità nella regione interfacciale, passando da quelle proprie di una fase a quelle proprie dell'altra.

Indicando con A_s l'area della superficie di separazione tra due fluidi, si consideri il lavoro δW necessario per contrarre reversibilmente tale superficie di una quantità infinitesima dA_s :

$$\delta W = \sigma dA_s \quad (1.3.1)$$

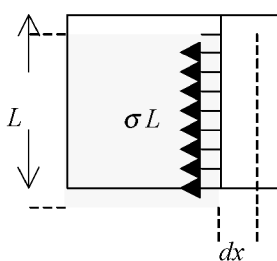


Figura 1.3.1

La grandezza σ così definita è detta *tensione superficiale*, con dimensioni di una forza per unità di lunghezza (o energia per unità di superficie) ed è la caratteristica fondamentale per descrivere l'interfaccia.

Per meglio capire il significato della tensione superficiale, si consideri un film delimitato da un contorno rettangolare costruito in modo che uno dei lati sia mobile (vedi **figura 1.3.1**). In questo caso, la tensione superficiale σ è la forza per unità di lunghezza diretta lungo la normale interna al contorno e tendente a diminuire la superficie del film.

L'espressione del lavoro reversibile vista sopra ha la stessa espressione formale del lavoro $\delta W = -pdV$ necessario per cambiare reversibilmente il volume di un sistema. Dunque si può dire che σ ha per la superficie lo stesso ruolo che $-p$

¹⁷ In realtà, la regione di separazione tra due fluidi immiscibili ha uno spessore piccolo ma non nullo. In questo capitolo tuttavia, non essendo interessati alla struttura della regione di separazione, considereremo nullo tale spessore.

ha per il volume. Si noti il segno della tensione superficiale: se fosse $\sigma < 0$, sul contorno delimitante la superficie agirebbe una forza diretta lungo la normale esterna, e dunque l'interfaccia tra due fasi tenderebbe a crescere indefinitamente, con la conseguenza che, in generale, non potrebbero esistere due fasi coesistenti. Viceversa, per $\sigma > 0$, la tensione superficiale tende a contrarre la superficie il più possibile (naturalmente mantenendo costanti i volume delle due fasi). Ecco perché una gocciolina d'acqua in aria, trascurando l'effetto della gravità, assume una forma sferica. Banalmente, se "rompiamo" la continuità di un fluido (cioè ad esempio, creiamo una bolla gassosa al suo interno) il fluido tenderà a riempirla, cioè a ricostituire la sua continuità, mentre, al contrario, se "rompiamo" la continuità di una membrana in tensione (ad esempio tagliando un palloncino), il taglio si allarga.

Per quanto detto, vediamo che la variazione dell'energia libera di Helmholtz (come quella dell'energia interna e dell'energia libera di Gibbs) di un sistema composto da due fasi coesistenti contiene un termine in più, cioè

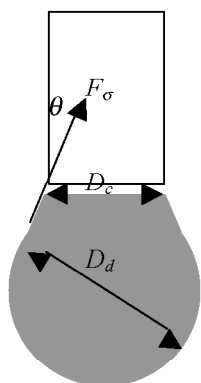


Figura 1.3.2

$$dA = -SdT - pdV + \sigma dA_s + \sum \mu_i dN_i^{(j)}, \quad (1.3.2)$$

dove μ_i è il potenziale chimico della specie "i", mentre $N_i^{(j)}$ è il numero di moli del componente "i" nella fase "j" ($j=1,2$). Ovviamente, abbiamo tenuto conto del fatto che all'equilibrio i potenziali chimici di un componente "i" nelle due fasi sono uguali tra loro, cioè $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i$.

L'esempio più semplice di applicazione della tensione superficiale è quello della formazione di una gocciolina liquida all'uscita da un capillare (o più semplicemente un rubinetto) di diametro D_c . Sappiamo che la gocciolina cresce finché il suo peso supera le forze superficiali che la tengono attaccata al capillare e a questo punto la gocciolina cade. La tensione superficiale agisce lungo la cosiddetta *linea di contatto* (contact line) tra liquido e capillare, che è un cerchio di diametro D_c ; induce dunque una forza $F_\sigma = \sigma \pi D_c$ diretta lungo la tangente alla superficie liquido-gas e il cui verso è dettato dal fatto che la forza superficiale tende a far "richiudere" la gocciolina (vedi **figura 1.3.2**). Appena prima di cadere, un bilancio di forze ci permette di calcolare le dimensioni massime D_d raggiungibili dalla gocciolina:

$$\sigma \pi D_c \cos \theta = \rho g \left(\frac{\pi D_d^3}{6} \right). \quad (1.3.3)$$

Naturalmente non conosciamo l'angolo θ . Inizialmente è uguale a 90° , poi decresce gradualmente al crescere della goccia, la quale si "allunga" anche sotto l'effetto del suo peso. Dunque l'ipotesi più semplice è quella di assumere che $\theta = 0$ appena prima del distacco della goccia. In questo caso otteniamo:

$$D_d = \left(\frac{6\sigma D_c}{\rho g} \right)^{1/3}. \quad (1.3.4)$$

E' utile riscrivere questa equazione nella seguente forma adimensionale:

$$\frac{D_d}{D_c} = \left(\frac{6\sigma}{D_c^2 \rho g} \right)^{1/3} = \left(\frac{6}{Bo} \right)^{1/3} = 1.82 Bo^{-1/3}, \quad (1.3.5)$$

dove abbiamo definito il numero di *Bond*:

$$Bo = \frac{D_c^2 \rho g}{\sigma}. \quad (1.3.6)$$

Il numero di Bond esprime il rapporto tra forza di gravità $\rho g L^3$ e forza di superficie σL , dove L è una dimensione caratteristica del sistema, che in questo caso è uguale al diametro del capillare (ovviamente avremmo potuto scegliere anche il raggio).

La relazione trovata è in ottimo accordo con i dati sperimentali, cioè il rapporto tra il diametro delle gocce e quello del capillare è inversamente proporzionale alla radice cubica del numero di Bond; il coefficiente di proporzionalità però è circa *1.6* invece di *1.82*. La discrepanza è dovuta al fatto che quando la goccia cade si lascia dietro un "residuo", cioè del liquido che resta attaccato all'orlo del capillare e quindi il volume della goccia che cade (che è la quantità misurata) è inferiore a quello della goccia appena prima di cadere.

Un'importante conseguenza pratica di questo risultato è che possiamo determinare facilmente la tensione superficiale, misurando il diametro delle gocce immediatamente prima di cadere (e ritenendo noti D_c , ρ e g). Infatti, invertendo l'equazione vista (e usando il coefficiente *1.6* invece di *1.82*), otteniamo:

$$\sigma = 0.244 \frac{D_d^3 \rho g}{D_c}. \quad (1.3.7)$$

1.4 L'equazione di Young-Laplace

L'equazione di Young-Laplace stabilisce che la tensione superficiale dà origine ad una differenza di pressione a cavallo di un'interfaccia che dipende dalla forma di tale interfaccia. In particolare, consideriamo qui il caso di interfaccia sferica, applicabile al caso di una goccia di liquido immersa in un gas o quello di una bolla di gas presente in un liquido.

1.4.1 Approccio termodinamico

La forza che agisce all'interfaccia tra due fasi in equilibrio termico (stessa temperatura) e chimico (stesso potenziale chimico) è pari alla derivata del potenziale termodinamico appropriato (l'energia libera di Helmholtz, in questo caso) rispetto ad uno spostamento virtuale dell'interfaccia dr , tenendo costanti la temperatura T e i potenziali termodinamici μ_i . Si consideri, per semplicità, un sistema ad un solo componente presente in due fasi¹⁸ (indicate con il pedice "i", interno, e "o", esterno), sottoposto ad una trasformazione

¹⁸ In questo caso il potenziale chimico coincide con l'energia libera molare g .