

Un'applicazione delle leggi dell'elettrostatica: i colloidi e l'equazione di Debye-Hückel

In questa nota utilizziamo le leggi dell'elettrostatica e alcuni concetti elementari di meccanica statistica per studiare il comportamento dei colloidi.

Un colloide è una sostanza finemente diffusa in un'altra. Le particelle colloidali non sono dissolte come ioni in soluzione e hanno tipicamente delle dimensioni relativamente grandi (rispetto le molecole). Le dimensioni delle particelle colloidali sono tipicamente comprese tra 1 nm e 1 µm.

La seguente tabella (adattata da Wikipedia) elenca i colloidi tipici con i loro nomi e alcuni esempi:

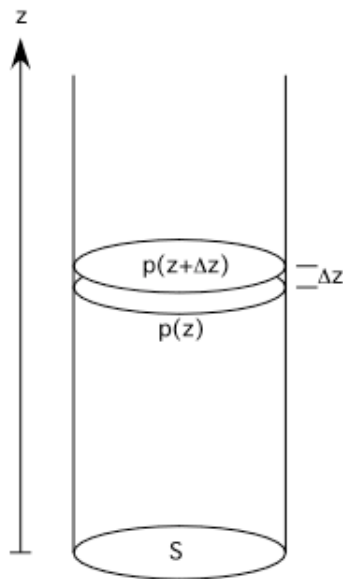
Mezzo/fase		Fase dispersa		
		Gas	Liquido	Solido
Mezzo continuo	Gas	Nessuna (Tutti i gas si mescolano tra loro)	Aereosol liquido Esempi: nebbia, foschia, spray per capelli	Aerosol solido Esempi: fumi, polvere in aria
	Liquido	Schiuma Esempio: panna montata	Emulsione Esempi: latte, maionese, crema per le mani	Sol Esempi: inchiostro colorato, sangue
	Solido	Schiuma solida Esempi: aerogel, polistirolo espanso, pietra pomice	Gel Esempi: agar, gelatina, silica gel, opale	Sol solido Esempi: vetro rubino

Normalmente le particelle colloidali portano una piccola carica. Quando il colloide è immerso in una soluzione elettrolitica (una soluzione acquosa in cui il soluto si dissocia almeno parzialmente in ioni positivi e negativi), gli ioni interagiscono con la carica sulle particelle colloidali, e questo influenza il comportamento del colloide. In questa nota cerchiamo di capire almeno in parte i colloidi nelle soluzioni elettrolitiche (e a questo scopo introdurremo l'equazione di Debye-Hückel).

1. Introduzione semplificata al fattore di Maxwell-Boltzmann: il modello dell'atmosfera esponenziale

L'equazione di Debye-Hückel richiede alcuni semplici concetti di meccanica statistica, tra cui la conoscenza del cosiddetto fattore di Maxwell-Boltzmann. Questo fattore è proporzionale alla probabilità che un certo sistema fisico in contatto termico con una sorgente a temperatura fissa T possieda una certa energia E , ed è uguale a $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, dove $k \approx 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K è la *costante di Boltzmann*.

Noi qui non deriviamo esplicitamente questo fattore, ma piuttosto studiamo un sistema fisico, in cui il fattore di Maxwell-Boltzmann emerge in modo naturale: consideriamo un modello semplice dell'atmosfera terrestre. Ora prendiamo una colonna verticale di gas di sezione S , come in figura



Sia $p(z)$ la pressione (funzione dell'altezza) e sia $\rho(z)$ la densità dell'aria (anch'essa funzione dell'altezza), allora se prendiamo una fetta sottile di aria nella colonna, la differenza di pressione deve essere tale da sostenere il peso della fetta d'aria:

$$[p(z) - p(z + \Delta z)] \cdot S = (S \cdot \Delta z) \rho(z) \cdot g$$

quindi

$$\frac{dp}{dz} = -g\rho(z)$$

D'altra parte l'equazione di stato del gas ideale collega pressione e densità:

$$p = \frac{k_B T}{m} \rho; \quad \rho = \frac{m}{k_B T} p$$

e allora

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} p$$

o anche

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

$$\ln \frac{p(z)}{p_0} = -\frac{mg}{k_B T} z$$

e quindi

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z}; \quad \rho = \frac{m}{k_B T} p_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z} = \rho_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z}$$

Non è sorprendente che questo modello porti alla fine ad un fattore di Maxwell-Boltzmann $\exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$ dove $U = mgz$ è l'energia potenziale gravitazionale di una singola molecola d'aria, visto che parte da una premessa termodinamica (l'equazione di stato del gas ideale).

Prima di continuare con la derivazione dell'equazione di Debye-Hückel possiamo ricavare un piccolo risultato pratico da questo calcolo. Per trovare la variazione delle pressione in funzione dell'altezza dobbiamo valutare l'espressione $\frac{mg}{k_B T}$; poiché il valore medio della massa di una molecola di gas dell'aria vale circa 29 unità atomiche, allora una molecola di gas dell'aria pesa in media $4.8 \cdot 10^{-26}$ kg, e quindi (a $T \approx 300$ K)

$$\frac{mg}{k_B T} \approx 1.1 \cdot 10^{-4} m^{-1}$$

da cui si trova che per piccole variazioni di altezza

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z} \approx p_0 \left(1 - \frac{mg}{k_B T} z\right) \approx p_0 (1 - (1.1 \cdot 10^{-4} m^{-1})z)$$

e quindi - vicino al livello del mare - ogni 10 m di altezza la pressione diminuisce di circa 1 mbar.

2. L'equazione di Debye-Hückel

Le particelle di colloide sono molto più grandi degli ioni in soluzione, e quindi, in prossimità della superficie di una particella colloidale possiamo trascurare la curvatura, e immaginare la superficie come piana. Questo significa anche che possiamo in pratica trattare il problema come se fosse 1-dimensionale e funzione della sola coordinata x , e quindi scrivere l'equazione di Poisson in prossimità della superficie della particella colloidale nella forma seguente:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Se la densità di ioni (sia positivi che negativi - ugualmente carichi - poiché il liquido è globalmente neutro) è n_0 a grande distanza dalla particella colloidale,

allora utilizzando il modello di “atmosfera esponenziale” (il fattore di Boltzmann) possiamo dire che la densità numerica di ioni positivi e quella di ioni negativi è

$$n_{\pm}(x) = n_0 \exp\left(\frac{\mp q\phi(x)}{kT}\right)$$

e quindi la densità di carica è

$$\rho(x) = qn_+(x) - qn_-(x) = qn_0 \exp\left(-\frac{q\phi(x)}{kT}\right) - qn_0 \exp\left(\frac{q\phi(x)}{kT}\right)$$

e dunque, dall’eq. di Poisson otteniamo

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{qn_0}{\epsilon_0} \left[\exp\left(-\frac{q\phi(x)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{q\phi(x)}{kT}\right) \right]$$

quest’ultima equazione è l’*equazione di Debye-Hückel*.

Se assumiamo che il termine $\frac{q\phi(x)}{kT}$ sia piccolo, allora possiamo espandere in serie gli esponenziali limitandoci al primo ordine e otteniamo

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} \approx 2 \frac{q^2 n_0}{\epsilon_0 kT} \phi(x)$$

Le soluzioni di questa equazione sono esponenziali del tipo $\exp\left(\pm \frac{x}{D}\right)$ dove

$D^2 = \frac{\epsilon_0 kT}{2q^2 n_0}$ e D è detta *lunghezza di Debye*. Ovviamente solo la soluzione con

l’esponenziale negativo ha senso fisico, e quindi

$$\phi(x) = \phi_0 \exp\left(-\frac{x}{D}\right)$$

dove ϕ_0 è il potenziale sulla superficie del colloide ($x = 0$). Si noti che nel caso di un conduttore il campo elettrico sulla superficie è

$$-\frac{d\phi}{dx} = E_x = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$$

e che dalla soluzione sopra si trova

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{\phi_0}{D} \exp\left(-\frac{x}{D}\right)$$

allora

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{\phi_0}{D}$$

e infine

$$\phi_0 = \frac{D\sigma}{\varepsilon_0}; \quad \phi(x) = \frac{D\sigma}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{x}{D}\right)$$

Noi abbiamo ottenuto l'eq. di Debye-Hückel supponendo di stare a piccola distanza dalla particella colloidale, ma se prendiamo un caso più generale, a simmetria sferica, si può ottenere un risultato molto simile.

Se la simmetria è sferica, allora l'eq. di Poisson

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

diventa

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{qn_0}{\varepsilon_0} \left[\exp\left(-\frac{q\phi(r)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{q\phi(r)}{kT}\right) \right] \approx 2 \frac{q^2 n_0}{\varepsilon_0 kT} \phi(r) = \frac{\phi(r)}{D}$$

Noi sappiamo che in prossimità della particella il potenziale deve essere del tipo

$$\phi \approx \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

dove Q è la carica della particella, mentre a grande distanza deve sparire a causa della polarizzazione dovuta agli ioni (v. sopra). Quindi possiamo supporre che ci sia un fattore esponenziale come quello introdotto sopra, vale a dire

$$\phi(r) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{D}\right)$$

(esercizio: verificare che questa è una soluzione dell'equazione di Poisson in coord. radiali).