

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

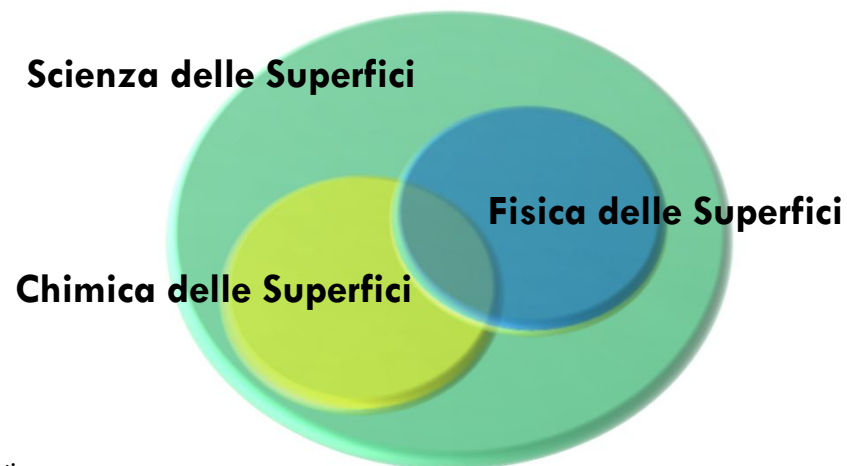
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

INTRODUZIONE ALLA CHIMICA DELLE SUPERFICI

SCIENZA DELLE SUPERFICI

LA **SCIENZA DELLE SUPERFICI** STUDIA I FENOMENI FISICI E CHIMICI CHE AVVENGONO ALL'INTERFACCIA TRA DUE FASI DIFFERENTI. INCLUDE I CAMPI DELLA FISICA DELLE SUPERFICI E DELLA CHIMICA DELLE SUPERFICI.

- LA **FISICA DELLE SUPERFICI** STUDIA I **CAMBIAMENTI FISICI** CHE AVVENGONO ALL'INTERFACCIA.
- LA **CHIMICA DELLE SUPERFICI** STUDIA LE «**REAZIONI CHIMICHE**» ALL'INTERFACCIA.



Applicazioni pratiche:
Ingegnerizzazione delle superfici

UN PO' DI DEFINIZIONI

- LA **CHIMICA DELLE SUPERFICI** (O CHIMICA DELLE INTERFASI) PUÒ ESSERE DEFINITA COME LO **STUDIO DELLE REAZIONI CHIMICHE ALL'INTERFACCIA**. È INTIMAMENTE LEGATA ALLA **FUNZIONALIZZAZIONE SUPERFICIALE**, CHE MIRA A MODIFICARE LA COMPOSIZIONE CHIMICA DI UNA SUPERFICIE INCORPORANDO ELEMENTI PARTICOLARI O GRUPPI FUNZIONALI CHE POSSONO PRODURRE VARI EFFETTI DESIDERATI O MIGLIORARE ALCUNE PROPRIETÀ DELLA SUPERFICIE (O DELL'INTERFACCIA).
- LA **CHIMICA DELLE INTERFASI** È UNA BRANCA DELLA CHIMICA FISICA CHE SI OCCUPA DELLA **TRATTAZIONE TERMODINAMICA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE E INTERFACCIALE** DI LIQUIDI E SOLIDI PURI E DELLE RELATIVE MISCELE TRA GAS, LIQUIDI E SOLIDI. INOLTRE VIENE CARATTERIZZATA, SIA DAL PUNTO DI VISTA TERMODINAMICO CHE DA QUELLO CINETICO, LA FORMAZIONE DI FILM SU SUBSTRATI LIQUIDI.

A surface can never be alone: there are always "two sides" to it !!!

INTERFASE O INTERFACCIA?

INTERFACCIA: Superficie di confine tra fasi diverse (2D)

INTERFASE: Regione tridimensionale (reale) in cui avviene il passaggio da una fase all'altra (3D).

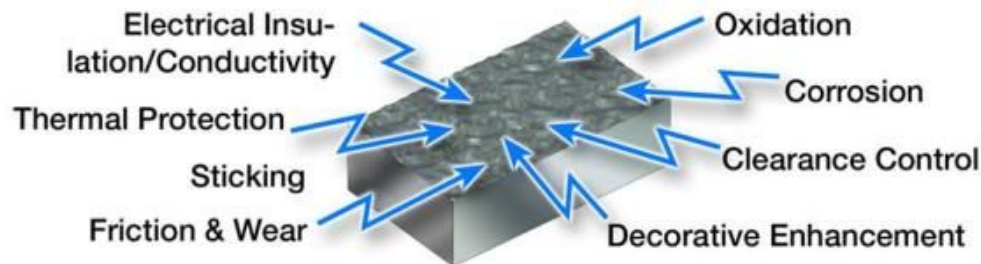
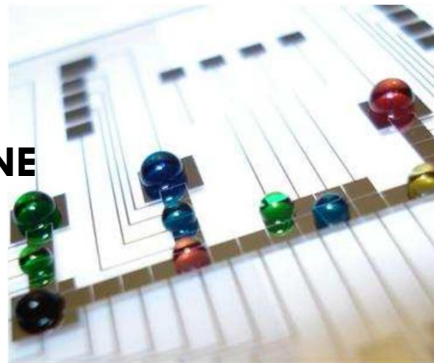
- L'**INTERFACCIA** È UNA **REGIONE BIDIMENSIONALE**, MENTRE L'**INTERFASE** È UNA REGIONE **TRIDIMENSIONALE**.
- L'**INTERFACCIA** CORRISPONDE AD UNA REGIONE FITTIZIA, MENTRE L'**INTERFASE** CORRISPONDE AD UNA **REGIONE REALE**; NELLA REALTÀ INFATTI DUE FASI NON SONO DELIMITATE DA UNA SUPERFICIE (INTERFACCIA), BENSÌ DA UNA REGIONE (INTERFASE) CHE È SEDE DI FENOMENI DIFFERENTI DA QUELLI CHE AVVENGONO NEL BULK DELLE DUE FASI.
- L'**INTERFASE** È **COSTITUITA DA MOLECOLE** (O ALTRE SPECIE CHIMICHE) APPARTENENTI AD ENTRAMBE LE FASI, MENTRE L'**INTERFACCIA**, ESSENDO COSTITUITA DA UNA **SUPERFICIE** (PIANA O CURVA), NON CONTIENE ALCUNA MOLECOLA (AL LIMITE LE INTERSECA).



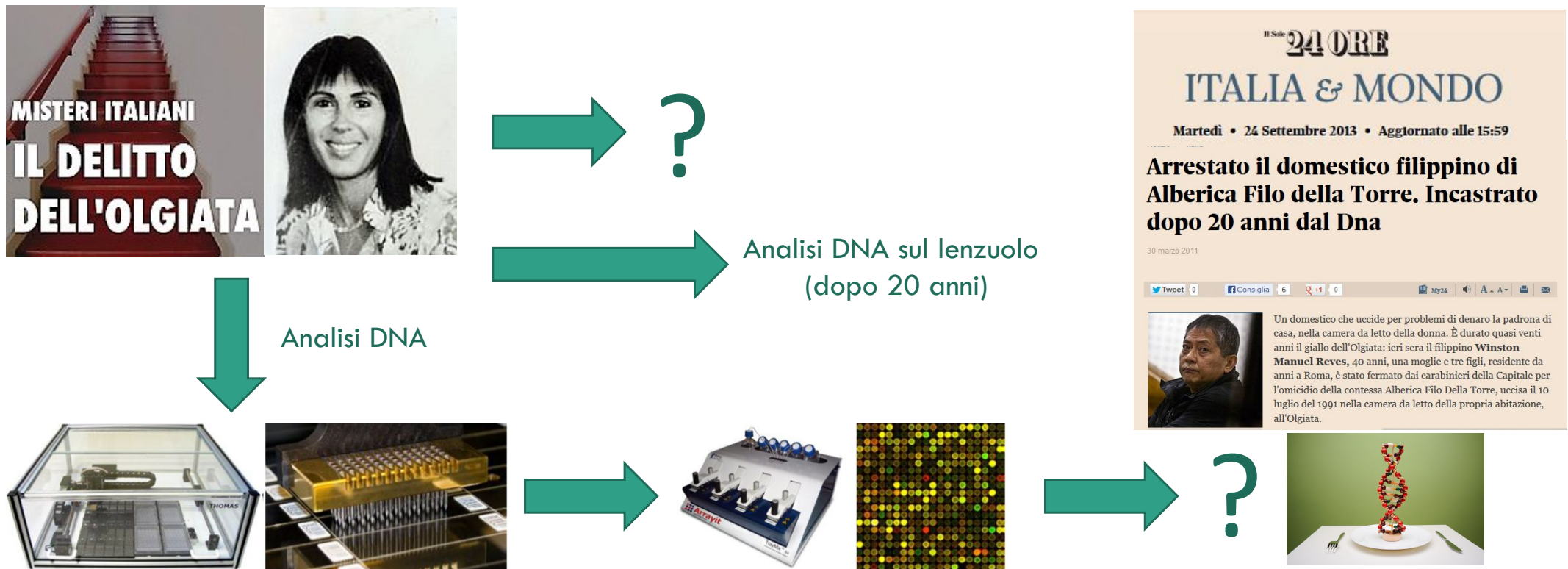
INGEGNERIZZAZIONE DELLE SUPERFICI

UTILIZZATA NEL SETTORE AUTOMOBILISTICO, AEROSPAZIALE, DELL'ALIMENTAZIONE, ELETTRONICA, BIOMEDICALE, TESSILE, PETROLIFERO, PETROLCHIMICO, CHIMICO, SIDERURGICO, ENERGIA, CEMENTO, MACCHINE UTENSILI E INDUSTRIE DI COSTRUZIONE.

- **SUPERFICI INNOVATIVE MULTIFUNZIONE**
- **SENSORISTICA**
- **RIVESTIMENTI FUNZIONALI**
- **BIOCOMPATIBILITÀ DEI MATERIALI**



PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA? UN SEMPLICE ESEMPIO: L'ANALISI DEL DNA



DNA tagliato in sequenze; elettroforesi dei frammenti; ibridizzazione DNA; ricostruzione DNA.

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA? UN SEMPLICE ESEMPIO: L'ANALISI DEL DNA

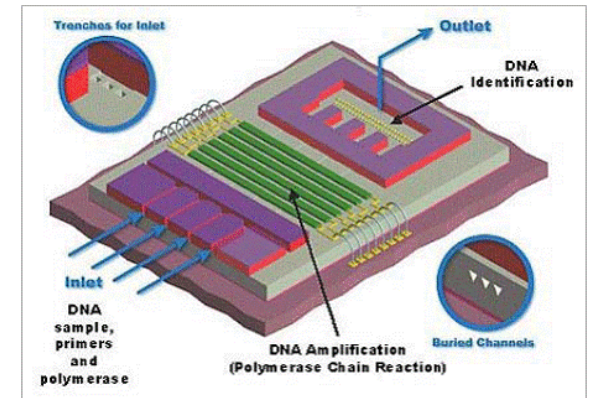
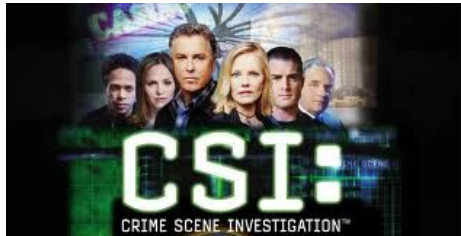
2011-2014 CASO DI YARA GAMBIRASIO

- ✓ TRACCE DI DNA TROVATE SUI LEGGINGS DELLA RAGAZZA DECEDUTA.
- ✓ CACCIA AL DNA (18MILA CAMPIONI DI SALIVA DA CUI RICAVARE IL DNA IN PALESTRE, LOCALI ETC), FINO A TROVARE UNA COMPATIBILITÀ.
- ✓ DNA ISOLATO DA RESIDUI DI SALIVA DA UNA MARCA DA BOLLO APPICCIATA SU UNA VECCHIA PATENTE E DAL FRANCOBOLLO DI UNA CARTOLINA: **IGNOTO 1** = FIGLIO BIOLOGICO AUTISTA GORNO AL 99,99999927% (ILLEGGITTIMO).
- ✓ TROVATA MADRE BIOLOGICA (ANALISI DNA), TROVATO FIGLIO (PRESUNTO OMICIDA).



PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA? UN SEMPLICE ESEMPIO: L'ANALISI DEL DNA

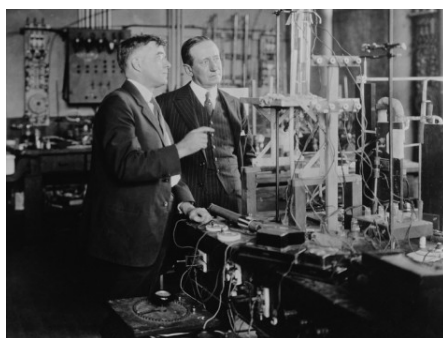
SENSORI INTEGRATI PER L'IBRIDAZIONE DEL DNA



IMPORTANZA DELLE SUPERFICI/INTERFASI

IL CAMPO DELLA CHIMICA DELLE SUPERFICI HA SUBITO UNO SVILUPPO ESPLOSIVO NEL PERIODO SEGNATO DA DUE PREMI NOBEL IN CHIMICA:

- **1932:** IRVING LANGMUIR “for his discoveries and investigations in Surface Chemistry”
- **2007:** GERHARD ERTL “for his studies of Chemical Processes on Solid Surfaces”



UN PO' DI STORIA



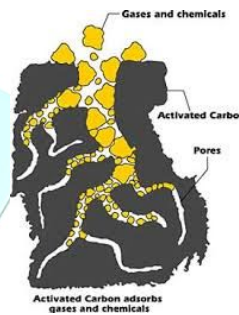
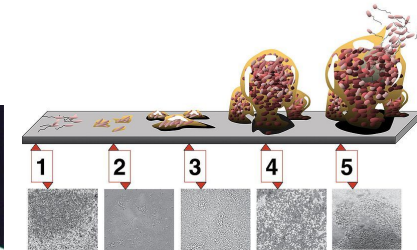
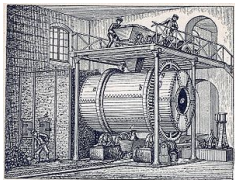
- **1773 BENJAMIN FRANKLIN (IL PIONIERE DELLA SCIENZA DELLE SUPERFICI)**

DUECENTOCINQUANT'ANNI FA, DURANTE UN VIAGGIO A LONDRA, BENJAMIN FRANKLIN VERSÒ UNA PICCOLA QUANTITÀ DI **OLIO (ACIDO OLEICO) NEL LAGO** DI CLAPHAM COMMON, UN SURFATTANTE NATURALE CHE TENDE A FORMARE UN FILM DENSO ALL'INTERFACCIA ACQUA-ARIA.

PER CIRCA 2000 MQ **LE ONDE SULLA SUPERFICIE SI PLACARONO**: È LA PRIMA EVIDENZA DOCUMENTATA DI UN **FILM SOTTILE MOLECOLARE**.

DOPODICHE' CALCOLÒ IL VOLUME D'OLIO NECESSARIO A COPRIRE TUTTO IL LAGO E, CONOSCENDONE L'ESTENSIONE, DETERMINÒ LO **SPESSORE DELLA PELLICOLA** FORMATASI SULL'ACQUA: 3 MILIONESIMI DI MILLIMETRO O MEGLIO, 3 NANOMETRI. SI TRATTÒ DELLA PRIMA MISURA EMPIRICA DELLA DIMENSIONE DELLE MOLECOLE.

SVILUPPO STORICO



1800

1832
**Nobel
Langmuir**

1900

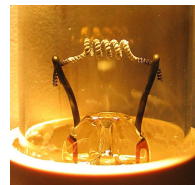
Adsorbimento
Emissione elettronica

1950

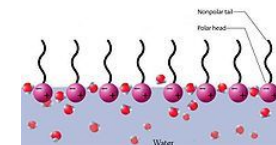
2007
**Nobel
Ertl**

Catalisi
Elettrochimica
Fotografia
Tribologia

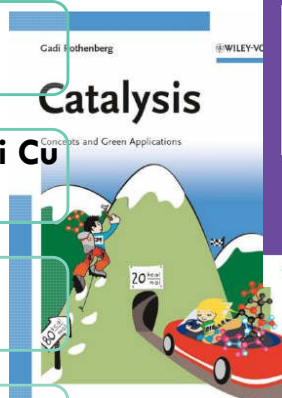
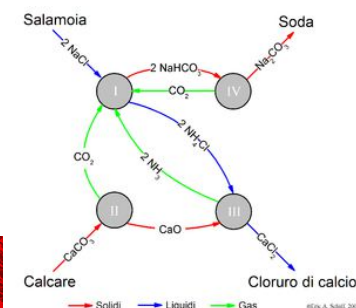
Analisi di superfici
Termodinamica di superfici
Colloidi



Carica di superficie e trasporto elettronico
Solidi microporosi
Scienza dei monostrati
Proprietà magnetiche di superficie
Proprietà meccaniche di superficie
Superfici ottiche
Superfici di polimeri e biopolimeri
Scienza dei cluster

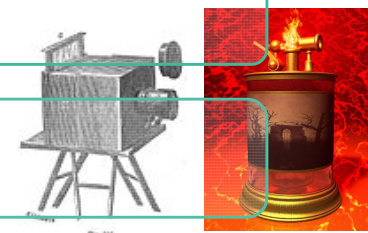


MILESTONES IN SCIENZA DELLE SUPERFICI



1800

- 1823 Döbereiner: uso del Pt come catalizzatore ($H_2 + O_2$)
- 1824 Henry: Avvelenamento del Pt usato come catalizzatore, tramite etilene



1825

- 1835 Berzelius: Definizione del termine «catalisi»
- 1840 Daguerre: Primo processo fotografico (dagherrotipo)

1850

- 1860 Deacon: Processo di ossidazione del HCl a Cl_2 , catalizzatore un mattone di argilla con sali di Cu
- 1861 Solvay-Mond: Processo di preparazione del bicarbonato; Graham: studio dei colloidi

1900

- 1877 Gibbs: Misura della tensione superficiale
- 1915 Langmuir: Studio dell'adsorbimento su superfici solide

1950

- 1954 Natta: Catalizzatori per la polimerizzazione (Ziegler PE, PP)
- 1974 Ertl: Adsorbimento di H_2 su Pd

TIPI DI INTERFASI

- SOLIDO-VUOTO: TUTA DI UN ASTRONAUTA



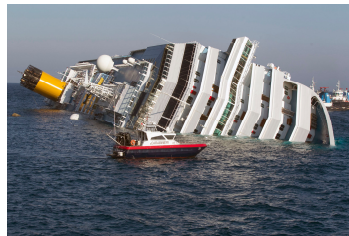
Luca Parmitano durante la sua prima passeggiata spaziale.

- SOLIDO-GAS: GIOCATORE DI PALLAVOLO



Andrea Giani, un mito dei miei tempi!

- SOLIDO-LIQUIDO: UNA NAVE



- SOLIDO-SOLIDO: PNEUMATICO SU ASFALTO



- LIQUIDO-GAS: UN LAGO



- LIQUIDO-LIQUIDO: OLIO/VINO

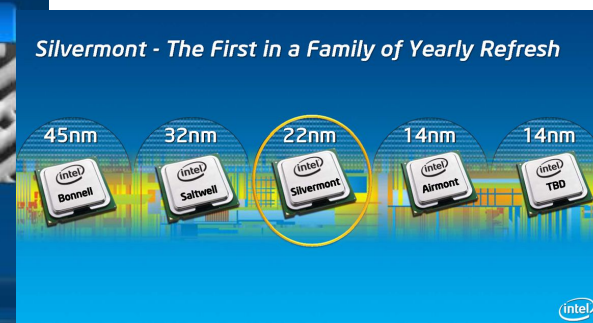
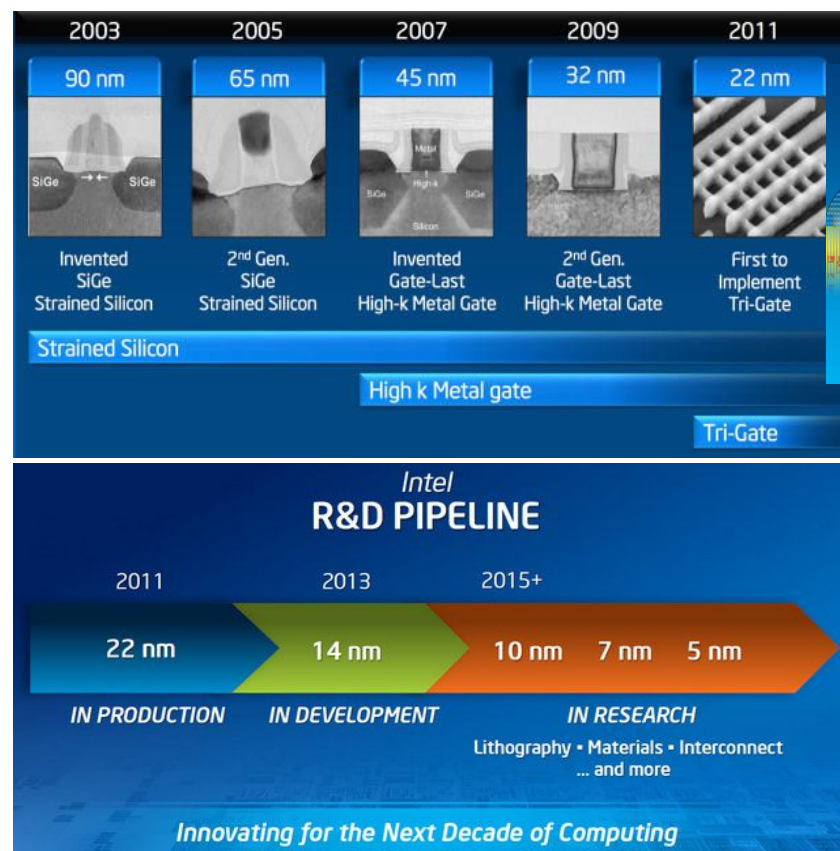
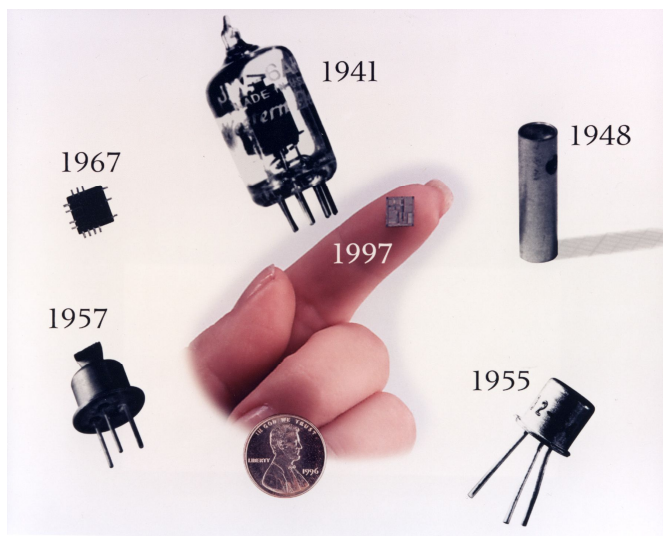


MINIATURIZZAZIONE DEI TRANSISTOR

Intel: 2009 microprocessori **32 nm**

Toshiba e SanDisk: 2009 produzione memorie Flash a **32 nm**.

Apple: 2012 ha presentato iPhone 5, il suo primo device con processore A6 basato sull'architettura a **32 nm**.



IBM: 2011 - processo costruttivo a **22 nm**: il termine "22 nm" indica la dimensione media del gate di ogni singolo transistor.

INTEL: 2014 - evoluzione del processo a 22 nm (Core M).

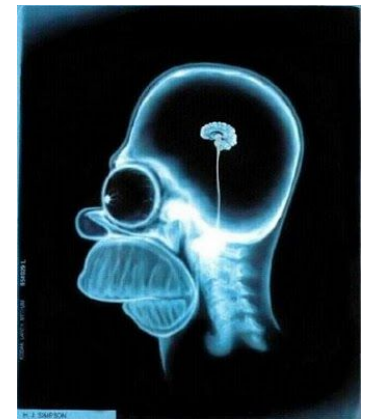
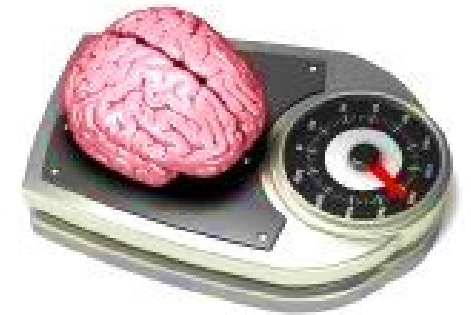
CORTECCIA CEREBRALE

SUPERFICI ED INTERFASI SONO I "LUOGHI" PREFERITI DELL'**EVOLUZIONE**. MOLTI SISTEMI BIOLOGICI SI SONO EVOLUTI AUMENTANDO LA LORO AREA SUPERFICIALE O **AUMENTANDO IL RAPPORTO SUPERFICIE/VOLUME**.

NELL'ESSERE UMANO LA **CORTECCIA CEREBRALE** PRESENTA DELLE CIRCONVOLUZIONI. È INFATTI NOTEVOLMENTE RIPIEGATA AL FINE DI POTER CONTENERE UN AMPIA SUPERFICIE (BEN MEZZO METRO QUADRATO!) SENZA UN AUMENTO DEL VOLUME DEL CERVELLO.

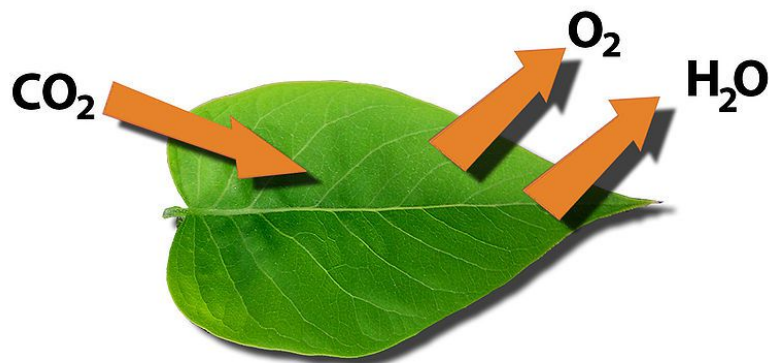
LA CORTECCIA CEREBRALE, L'AREA PIÙ EVOLUTA DEL CERVELLO UMANO, È ASSOCIATA AL **RAGIONAMENTO ASTRATTO**. MAGGIORI SONO LE CIRCONVOLUZIONI E I SOLCHI, PIÙ AMPIA È LA SUPERFICIE DI QUESTA SOTTILE SEZIONE COMPOSTA DA SOLI **SEI STRATI DI NEURONI**.

Interfase solido/liquido



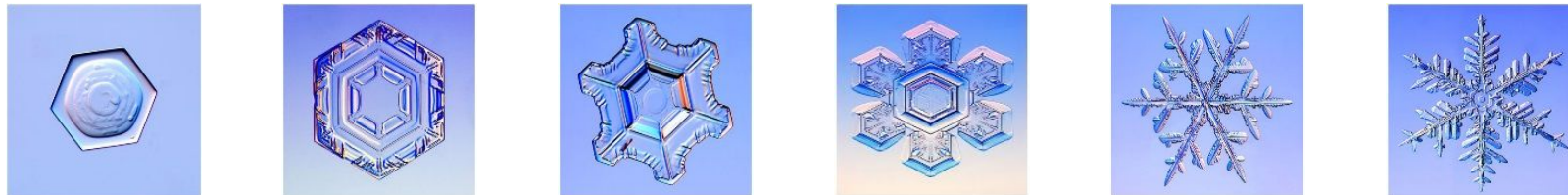
FOTOSINTESI CLOROFILLIANA

NELLE FOGLIE VERDI SI HA LA MASSIMA EFFICIENZA PER QUANTO RIGUARDA LA FOTOSINTESI CLOROFILLIANA, GRAZIE ALL'**ELEVATO SVILUPPO SUPERFICIALE DELLA FOGLIA** (MAGGIOR NUMERO DI CENTRI DI REAZIONE).



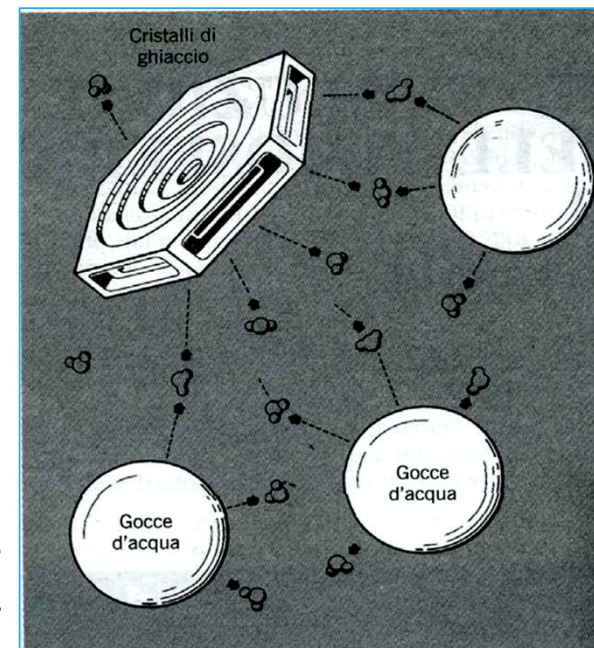
FORMAZIONE DEI FIOCCHI DI NEVE

TRA I FENOMENI CHE RIGUARDANO LE INTERFASI, VI È LA **FORMAZIONE DEI FIOCCHI DI NEVE**, COSTITUITI DALL'AGGREGAZIONE CASUALE DI ACQUA GHIACCIATA CRISTALLINA. PARTONO TUTTI DA UNA FORMA BASE A CRISTALLO ESAGONALE, DA CUI SPUNTANO «RAMETTI» E STRUTTURE RAMIFICATE.



Fiocco di neve esagonale: difficilmente si vede a occhio nudo. Si manifesta intorno ai -2°C . Poi inizia la formazione delle prime creste, arrivando ad una forma di **stella** (-5°C), e negli angoli dove si «cattura» l'umidità inizia la **ramificazione**. Intorno ai -15°C si formano delle lamette affilate e si arriva a dimensioni degli aggregati di 2-4 mm, visibili all'occhio umano.

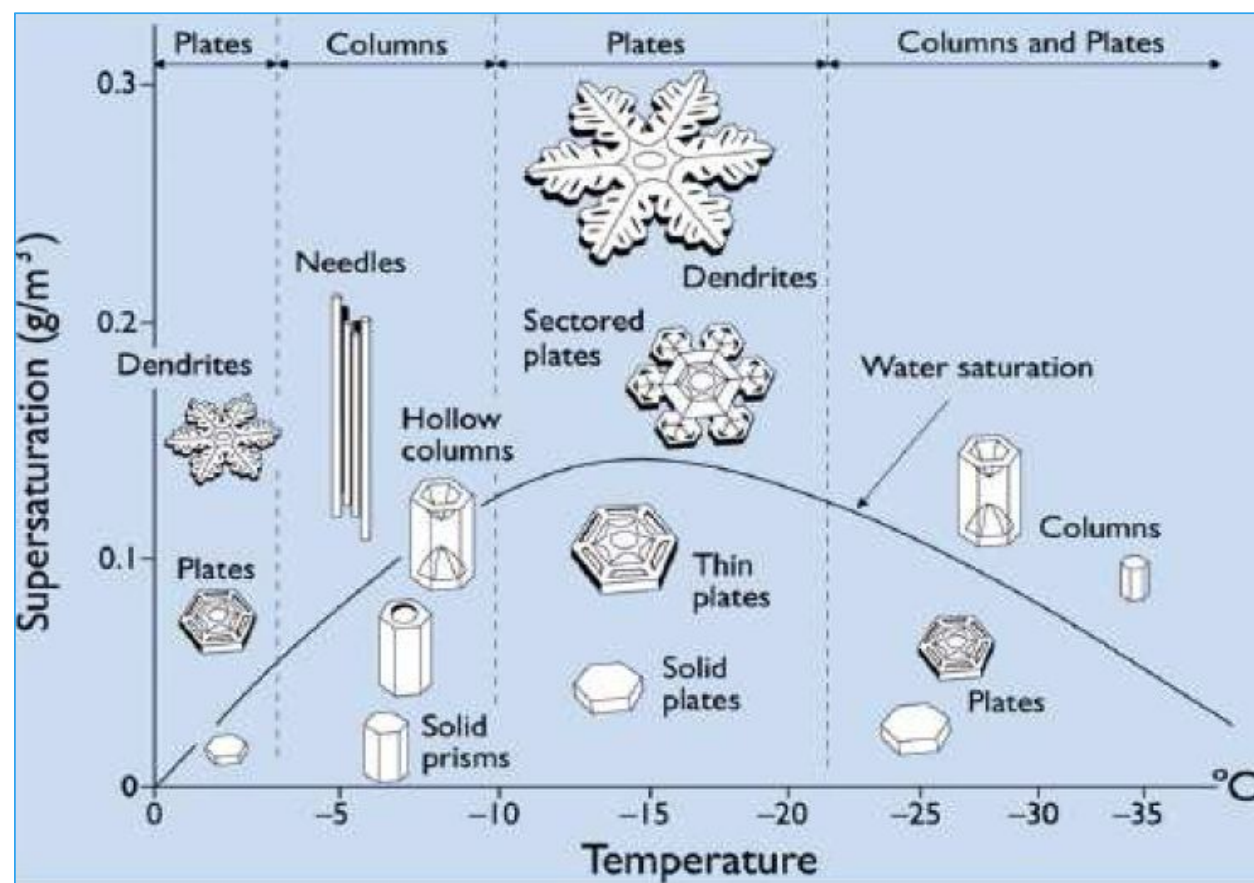
A parità di temperatura, la tensione di vapore sulle gocce d'acqua è maggiore che sui cristalli di ghiaccio.



FORMAZIONE DEI FIOCCHI DI NEVE

LA FORMA DEL CRISTALLO DIPENDE DALLA TEMPERATURA.

MAN MANO CHE IL CRISTALLO CRESCE SI AVRÀ UN GRADIENTE DI CONCENTRAZIONE (MAGGIORE CONCENTRAZIONE DI MOLECOLE NEGLI SPIGOLI DEL CRISTALLO) CHE FAVORIRÀ LA CRESCITA IN DIREZIONI PRIVILEGIATE, CREANDO I TIPICI RAMI DEI FIOCCHI DENDRIDICI.

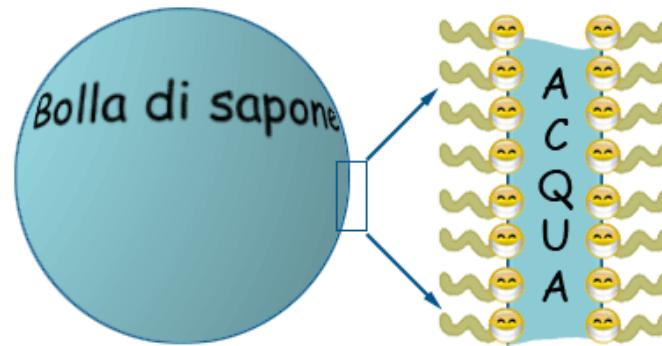


FORMAZIONE BOLLE DI SAPONE

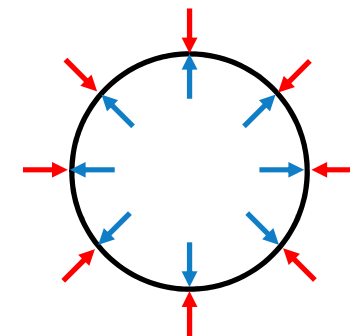
I **SAPONI** SONO DEI **TENSIOATTIVI**, OVVERO SOSTANZE CHE ABBASSANO LA TENSIONE SUPERFICIALE DEI LIQUIDI, GRAZIE AL FATTO CHE LE LORO MOLECOLE SONO ANFIFILICHE, OVVERO HANNO UNA “TESTA” IDROFILA CARICA NEGATIVAMENTE E UNA “CODA” IDROFOBA.

LE TESTE CARICHE NEGATIVAMENTE SI RESPINGONO A VICENDA E **MANTENGONO LE MOLECOLE DELL'ACQUA SEPARATE LE UNE DALLE ALTRE**, FACENDO **DIMINUIRE LA LORO COESIONE** (CHE TENDEREbbe AD AGGREGARLE PER ROMPERE LA BOLLA DI SAPONE A CAUSA DELLA FORZA DI GRAVITÀ).

NELLE BOLLE DI SAPONE SI FORMANO **TRE SOTTILISSIMI STRATI**, UNO DI MOLECOLE D'ACQUA RACCHIUSO TRA DUE STRATI DI MOLECOLE DI SAPONE, CHE **DIMINUISCONO LA TENSIONE SUPERFICIALE A CIRCA A 1/3**.



LE BOLLE DI SAPONE



LA PRESENZA DEI TENSIOATTIVI STABILIZZA LE BOLLE DI SAPONE. QUANDO LA BOLLA SI INGRANDISCE LA CONCENTRAZIONE DI SAPONE DIMINUISCE E QUINDI **AUMENTA LA TENSIONE SUPERFICIALE, CHE TENDE A NON FAR INGRANDIRE ULTERIORMENTE LA BOLLA E RIDUCE L'EVAPORAZIONE.**

LA FORMA SFERICA È SEMPRE DOVUTA ALLA TENSIONE SUPERFICIALE, ESSENDO LA SFERA IL SOLIDO CON IL MINOR RAPPORTO SUPERFICIE/VOLUME (1.06).

A cosa è dovuto il colore delle bolle di sapone?

I colori iridescenti della bolla di sapone sono causati dall'**interazione con la luce solare** dovuta in particolare alla **sottigliezza del film (non uniforme), che riflette la luce.**

A seconda dello spessore della bolla si ha prima assorbimento della luce rossa (maggiore lunghezza d'onda) e **riflessione blu-verde** (bassa lunghezza d'onda). Quando il film si assottiglia si ha assorbimento nel giallo e **riflessione nel blu** e poi assorbimento nel verde e **riflessione nel magenta** e infine assorbimento nel blu **riflettendo giallo oro** (fino a scomparsa della colorazione). Bande di colore sono spesso osservabili sulla parte bassa della bolla (dove si accumula spessore per effetto della gravità).



ARCHETTI DEL VINO



FENOMENO CHE SI OSSERVA FACENDO ROTEARE IL VINO DENTRO AD UN BICCHIERE BEN PULITO: SI FORMA UN ANELLO DI LIQUIDO DAL QUALE DISCENDONO DELLE GOCCE CHE SCORRONO LUNGO IL VETRO TORNANDO NEL VINO. QUESTO FENOMENO, CHE SI OSSERVA PIÙ FACILMENTE IN **VINI RICCHI DI ALCOOL ETILICO**, È UNA DELLE MANIFESTAZIONI DELL'**EFFETTO MARANGONI** (TRASFERIMENTO DI MASSA LUNGO UN'INTERFACCIA A CAUSA DI UN **GRADIENTE DI TENSIONE SUPERFICIALE**).

L'EFFETTO È DOVUTO AL FATTO CHE **L'ALCOOL HA UNA TENSIONE SUPERFICIALE MINORE DELL'ACQUA**.

Facendo roteare il bicchiere il vino incontra la superficie interna del bicchiere, e per **capillarità** la risale; sia l'acqua che l'alcool evaporeranno quindi dalla superficie, ma **l'alcool evaporerà più in fretta** a causa della più alta pressione di vapore e del più basso punto di ebollizione.

Questo cambiamento nella composizione del vino (minor concentrazione alcolica) provoca un **aumento della tensione superficiale, facendo risalire ancora di più il liquido nella superficie interna del bicchiere**.

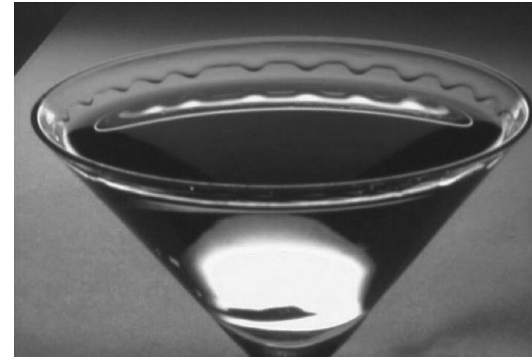
Le gocce di vino, infine, tenderanno a ricadere per effetto del loro stesso peso, formando gli archetti.



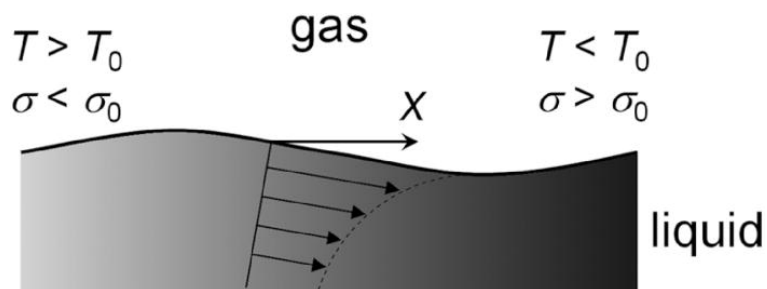
EFFETTO MARANGONI SULL'ISS

http://www.youtube.com/watch?v=rOmH1pou2_I

http://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/experiments/272.html



MARANGONI CONVECTION, WHICH IS FLOW DRIVEN BY A SURFACE TENSION GRADIENT PRODUCED BY TEMPERATURE DIFFERENCE AT A LIQUID/GAS INTERFACE. A LIQUID BRIDGE (CYLINDRICAL LIQUID COLUMN) OF SILICONE OIL IS FORMED INTO A PAIR OF SUPPORTING SOLID DISKS. THE CONVECTION IS INDUCED BY IMPOSING THE TEMPERATURE DIFFERENCE BETWEEN DISKS, ONE END HEATING AND OTHER END COOLING. DUE TO THE CONVECTIVE INSTABILITY, FLOW TRANSITS FROM LAMINAR TO OSCILLATORY, CHAOS, AND TURBULENCE FLOWS ONE BY ONES AS THE DRIVING FORCE INCREASES.



J. Heat Transfer 134(3), 031005
Corso di Chimica delle Superfici ed Interfasi - G. Fioravanti

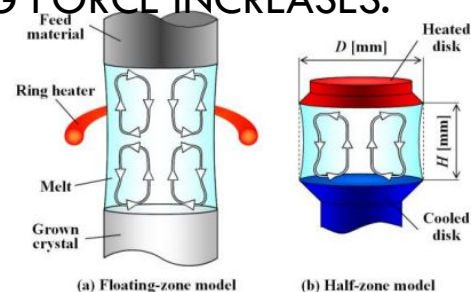


Figure 1. Thermocapillary convection (a) in the floating-zone model and (b) in the half-zone model.

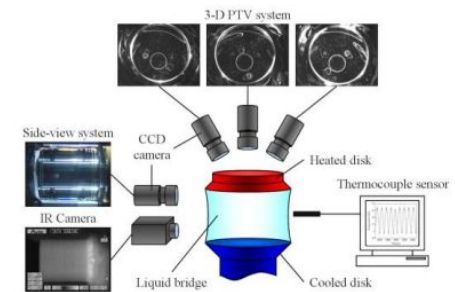


Figure 2. Schematic image of experimental apparatuses installed in the Fluid Physics Experiment Facility (FPEF).

FORMAZIONE DI SCHIUME

BASTA VERSARE UN PO' DI SAPONE LIQUIDO NELL'ACQUA PER VENIRE A CONTATTO CON UNA SOSTANZA STRAORDINARIA, BIANCA E IMPALPABILE, COMPOSTA QUASI COMPLETAMENTE D'ARIA. LE **SCHIUME** HANNO UN RUOLO FONDAMENTALE NELL'ALIMENTAZIONE, BASTI PENSARE ALLA LIEVITAZIONE DEL PANE, ALLA PANNA MONTATA O LE CHIARE SBATTUTE, UTILIZZATE PER PREPARARE DELLE OTTIME MERINGHE, E QUELLA SCHIUMETTA BIANCA CHE SOVRASTA UN GUSTOSO CAPPUCCINO O UNA BIRRA FRESCA.

LA SCHIUMA È DATA DALLA **DISPERSIONE DI UN GAS IN UN MEZZO LIQUIDO (COLLOIDE)**.



Il moto energetico delle onde marine permettono di inglobare all'interno dell'acqua (fase liquida) ingenti volumi di aria (fase gassosa) formando una schiuma vicino alla cresta dell'onda.



L'ARCOBALENO

L'ARCOBALENO È UN **FENOMENO OTTICO E METEOROLOGICO** CHE PRODUCE UNO SPETTRO QUASI CONTINUO DI LUCE NEL CIELO QUANDO LA LUCE DEL SOLE ATTRAVERSA LE GOCCE D'ACQUA RIMASTE IN SOSPENSIONE DOPO UN TEMPORALE, O PRESSO UNA CASCATA O UNA FONTANA.

LA FORMAZIONE DELL'ARCOBALENO È DETERMINATA DA **TRE EFFETTI OTTICI DISTINTI: RIFRAZIONE, RIFLESSIONE E DISPERSIONE.**



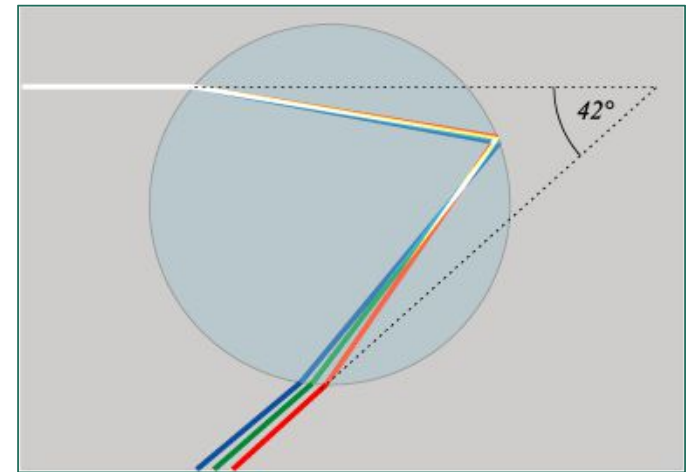
L'ARCOBALENO

I **RAGGI SOLARI**, QUANDO ENTRANO IN UNA GOCCIA DI PIOGGIA, SUPPOSTA SFERICA, VENGONO **RIFRATTI**, CIOÈ DEVIANO LA LORO TRAIETTORIA.

POICHÉ QUESTA DEVIAZIONE È LEGGERMENTE DIVERSA PER I VARI COLORI CHE COMPONGONO LA LUCE BIANCA (QUELLA DEL SOLE), AVVIENE ANCHE IL FENOMENO DELLA **DISPERSIONE**.

QUANDO INFINE QUESTO FASCIO COLORATO ARRIVA ALLA PARETE OPPOSTA DELLA GOCCIA, ESSO VIENE **RIFLESSO E RIMANDATO INDIETRO** VERSO L'OSSERVATORE, ANCORA RIFRATTA USCENDO DALLA GOCCIA.

LA LUCE BIANCA SI SEPARA IN DIVERSI COLORI (LUNGHEZZE D'ONDA) QUANDO ENTRA NELLA GOCCIA POICHÉ LA LUCE ROSSA VIENE RIFRATTA DI UN ANGOLO MAGGIORE RISPETTO ALLA LUCE BLU. LASCIANDO LA GOCCIA, I RAGGI ROSSI HANNO DEVIATO DI UN ANGOLO MAGGIORE RISPETTO A QUELLI BLU, PRODUCENDO UN ARCOBALENO.



PROPRIETÀ CHIMICO/FISICHE DELLE SUPERFICI

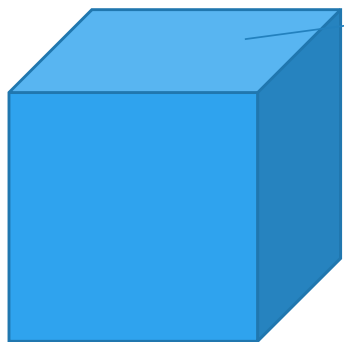
LA **SUPERFICIE** HA UN **CONTENUTO DECORATIVO** (COME APPARE UN MATERIALE ALL'ESTERNO) MA ANCHE **FUNZIONALE** (MODO DI INTERAGIRE CON L'ESTERNO, SVOLGIMENTO DI FUNZIONI SPECIFICHE)

	Proprietà	Responsabile di
1	Comportamento (composizione) chimico (α)	Catalisi eterogenea
2	Proprietà meccaniche	Adesività, Scorrimento, Attrito
3	Proprietà magnetiche	Immagazzinamento informazioni
4	Proprietà ottiche	Colore, Riflessione luce
5	Proprietà elettriche	Trasporto elettroni

Una superficie può subire diversi trattamenti, decorativi (colorata) o funzionali (aumentare resistenza usura, corrosione e fatica).

COSA RENDE SPECIALI LE SUPERFICI?

1. BASSA CONCENTRAZIONE DI ATOMI/MOLECOLE (RISPETTO AL «BULK»)



Superficie

1 cm² di materiale = 10¹⁵ atomi

1 cm³ di materiale = 10²³ atomi

$\Sigma \sim n_b^{2/3}$ dove n_b è il numero di atomi per centimetro cubo nel solido (Σ dipende dalla direzione cristallografica dei cristalli e dalla topografia della superficie).

$$n_b = N_A \times \delta / M \simeq 6 \cdot 10^{23} \text{ [molecole cm}^{-3}\text{]}$$

dove : N_A – numero di Avogadro [$6.02 \cdot 10^{23}$ molecole/mol]

δ – densità [g cm^{-3}]

MM – massa molecolare [uma] con $\delta / MM \simeq 0.1$

Quindi la densità delle molecole in superficie sarà:

$$\Sigma \simeq 1.5 \cdot 10^{15} \text{ [molecole cm}^{-2}\text{]}$$

SUPERFICIE = 2D

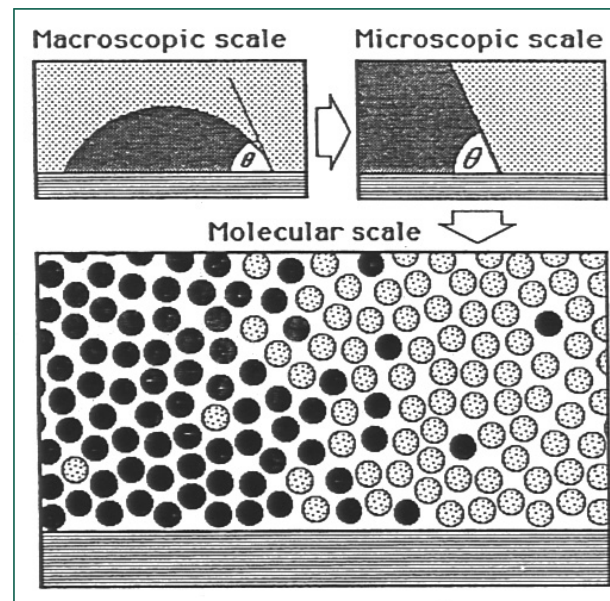
UNA SUPERFICIE "IDEALE" IN 2D ESISTE SOLO IN MATEMATICA: FORMA GEOMETRICA SENZA SPESSORE, AVENTE SOLO DUE DIMENSIONI.

LE SUPERFICI POSSONO ESSERE:

- PIANE (IDEALI)
- CURVE

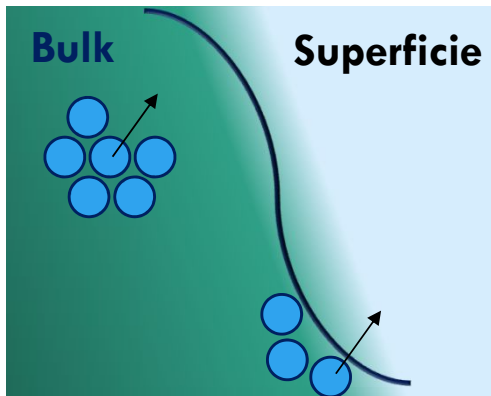
NELLA REALTÀ LE SUPERFICI SONO CARATTERIZZATE DA UNA **RUGOSITÀ** PIÙ O MENO EVIDENTE (SI PARLA ANCHE DI NANO-RUGOSITÀ).

SEM picture of a drop of cooled glass on Fernico metal. $\times 130$



COSA RENDE SPECIALI LE SUPERFICI?

2. ELEVATA MOBILITÀ



- **MENO LEGAMI** PRESENTI PER GLI ATOMI SUPERFICIALI
- **GRADIENTE DI DENSITÀ** (DAL BULK VERSO LA SUPERFICIE ESTERNA)
 $d(\text{bulk}) \gg d(\text{superficie})$

$$D = D_0 \exp (-E_A/KT)$$

CONSIDERANDO CHE $D(\text{superficie}) \gg D(\text{bulk})$

SONO **FACILITATI** I **PROCESSI LIMITATI DALLA CINETICA**
(TRASFORMAZIONI DI FASE, CRISTALLIZZAZIONE, CORROSIONE...)

COSA RENDE SPECIALI LE SUPERFICI?

3. ELEVATO STATO ENERGETICO

PROPRIO PER LA PRESENZA IN SUPERFICIE DI **LEGAMI NON TOTALMENTE SODDISFATTI** (INSATURI) OPPURE **DEFORMATI** (STRETCHING O BENDING)

"STATO DI TENSIONE" DELLE MOLECOLE CHE SI TROVANO SULLA SUPERFICIE.

L'INSATURAZIONE CHE NE DERIVA VIENE COMPENSATA DALLA POSSIBILITÀ DI INTERAGIRE CON LE MOLECOLE PRESENTI NELLA FASE ADIACENTE. QUESTO IMPLICA UNA **ELEVATA REATTIVITÀ** E **SUSCETTIBILITÀ VERSO UN ADSORBATO**.

ENERGIA LIBERA (ECCESSO)

LE MOLECOLE NEL BULK DI UN MATERIALE (RETICOLO CRISTALLINO) SI TROVANO IN UNO STATO ENERGETICO RELATIVAMENTE BASSO, A CAUSA DELLE INTERAZIONI CON QUELLE VICINE (LEGAME CHIMICO). SE SI CREA UN INTERFACCIA NEL MATERIALE, EFFETTUANDO DEL LAVORO SUL SISTEMA, QUESTA "ARMONIA" SI PUÒ ROMPERE...

LE MOLECOLE PRESENTI SULLA SUPERFICIE SI TROVERANNO IN UNO STATO AD ALTA ENERGIA LIBERA, DOVUTO ALL'ASSENZA DELLE INTERAZIONI.

