

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

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

LA TENSIONE SUPERFICIALE

IL REGNO ANIMALE E LA TENSIONE SUPERFICIALE

I *POND SKATERS*, GLI INSETTI PATTINATORI (FOTO A SINISTRA), COME LE IDROMETRE E I **GERRIDI**, SFRUTTANO LA TENSIONE SUPERFICIALE PER PATTINARE SULL'ACQUA SENZA AFFONDARE

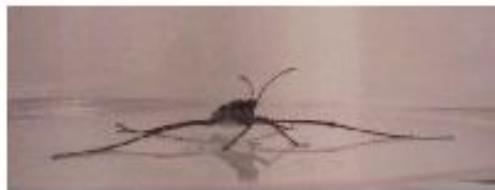
QUESTI INSETTI CHE CAMMINANO SULL'ACQUA SONO PROVVISI DI **PELI SUPERFICIALI RICOPERTI DI OLI**, CIOÈ SOSTANZE IDROFOBE CHE RESPINGONO L'ACQUA E PERMETTONO ALLA PARTE TERMINALE DELLE ZAMPE, COSTITUITA DA TARSO E PRE-TARSO, DI NON FORARE LA MEMBRANA SUPERFICIALE DELL'ACQUA.



INSETTI PATTINATORI



ADDIZIONANDO SLS (SODIO LAURIL SOLFATO PM = 288) ALL'ACQUA, SI PUÒ VERIFICARE L'INFLUENZA DEI TENSIOATTIVI SULLA VITA ACQUATICA. LA SEQUENZA FOTOGRAFICA CHE SEGUE, MOSTRA COME LA DIMINUZIONE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE RENDA IMPOSSIBILE AGLI INSETTI PATTINATORI DI SOSTENERSI SULLA SUPERFICIE DELL'ACQUA.



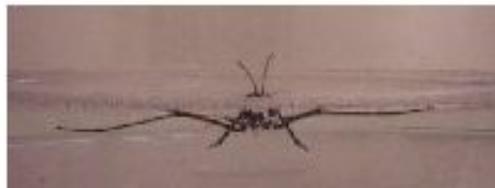
acqua distillata



0,001 M



0,002 M



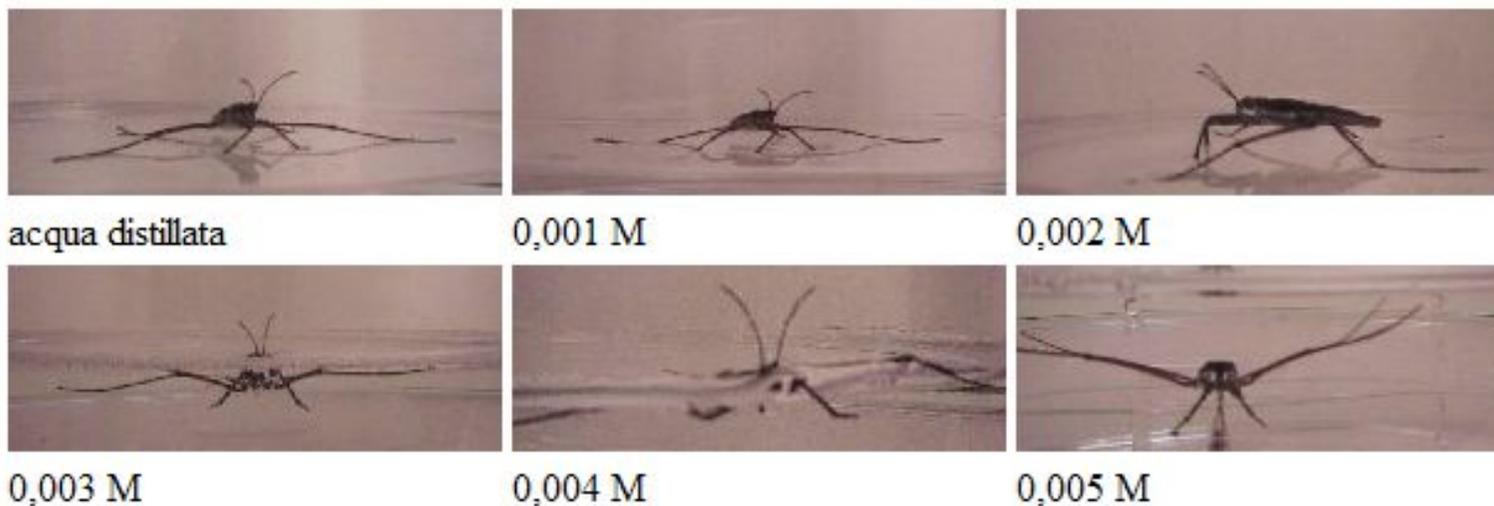
0,003 M



0,004 M



0,005 M

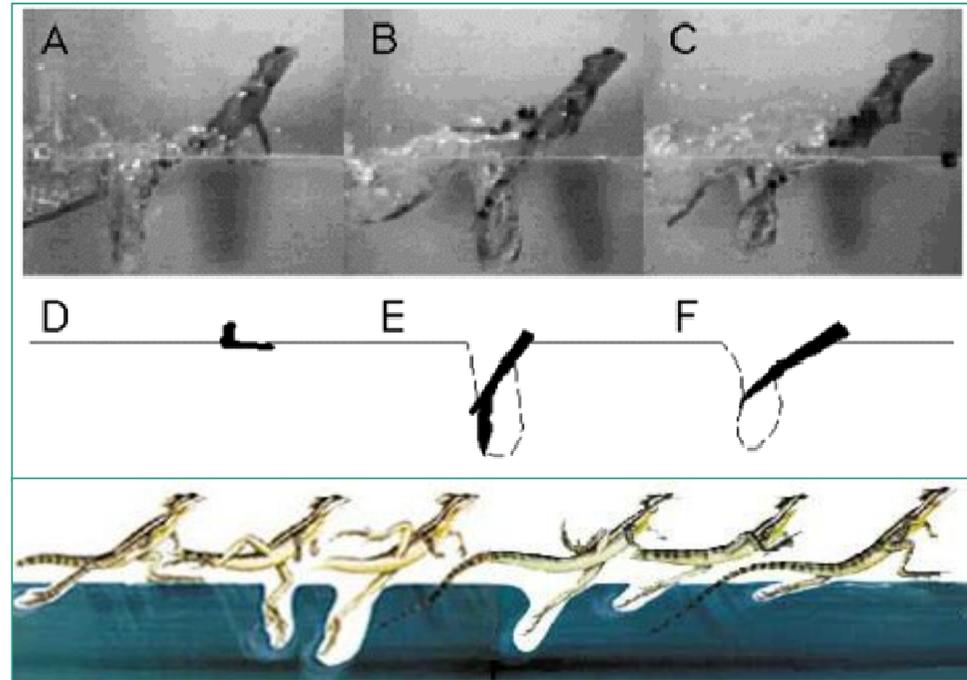


La contaminazione da detergenti anche a concentrazione molto basse (0.005 M) è sufficiente ad impedire agli insetti pattinatori di sostenersi sulla superficie dell'acqua.

Concentrazione di SLS (molare)	Tensione superficiale relativa (come altezza del liquido in un capillare, mm)	Posizione dell'insetto relativa alla superficie dell'acqua
0 (controllo)	42	le zampe sono sopra l'acqua
0.001 M	38	le zampe sono leggermente più in basso
0.002 M	35	zampe più in basso
0.003 M	33	le zampe rompono la superficie; testa e corpo ancora asciutti
0.004 M	31	zampe e corpo ancora più in basso
0.005 M	30	zampe e corpo sotto l'acqua

IL BASILISCO CORRE SULL'ACQUA

- Quando il **basilisco** "**schiaffeggia**" la **superficie dell'acqua** con le zampe posteriori, l'impatto di questa azione **espande le flange sulle punte del suo piede**, aumentando la loro larghezza e generando una **grande superficie che preme sull'acqua** (fotogramma *D*, in basso).
- Il piede spinge verso il basso l'acqua, che sommerge l'intera zampa creando una **cavità colma d'aria**. L'inerzia dell'acqua resiste all'immersione del piede e sostiene la lucertola (fotogramma *E*).
- Il basilisco minimizza le forze dirette verso il basso tirando **fuori la zampa dall'acqua** prima che la cavità collassi attorno alla zampa intrappolandola. Infatti, tirare il piede fuori dall'acqua consumerebbe molta energia per superare l'adesione fra l'acqua ed il piede. Così, appena il basilisco ha creato la cavità, **le dita del suo piede si ravvicinano e lo estrae rapidamente** mentre è circondato soltanto da un cuscinetto d'aria (fotogramma *F*).



CORRERE SULL'ACQUA SI PUÒ?

SEBBENE I BASILISCHI SFRUTTINO FORZE DINAMICHE, **NON PERFORANO LA MEMBRANA SUPERFICIALE DELL'ACQUA.**

LE MISURE HANNO INDICATO CHE QUESTO MOVIMENTO PRODUCE DA 110-225 % DELLA FORZA NECESSARIA PER SOSTENERE IL PESO DELLA LUCERTOLA (IL BASILISCO È TROPPO PESANTE 3 - 80 g PER ESSERE SOSTENUTO DALLA TENSIONE SUPERFICIALE, COSÌ, SE SI ARRESTA O LE ACQUE DIVENTANO AGITATE, AFFONDA E PROSEGUE LA CORSA NUOTANDO).

IL BASILISCO RAGGIUNGE LA VELOCITÀ DI CIRCA **12 km/h**. AFFINCHÉ UN ESSERE UMANO POSSA FARE LA STESSA COSA, DOVREBBERO CORRERE A CIRCA 100 km/h E CONSUMARE 15 VOLTE PIÙ ENERGIA DI QUANTA NE POSSA PRODURRE.

C'È CHI CI HA PROVATO...

<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0037300>

<https://www.youtube.com/watch?v=xClfZ-VHgWw>

Ig® NOBEL PRIZES (2013)

PHYSICS PRIZE: ALBERTO MINETTI, YURI IVANENKO, GERMANA CAPPELLINI, NADIA DOMINICI,, AND FRANCESCO LACQUANITI **FOR DISCOVERING THAT SOME PEOPLE WOULD BE PHYSICALLY CAPABLE OF RUNNING ACROSS THE SURFACE OF A POND - IF THOSE PEOPLE AND THAT POND WERE ON THE MOON.**



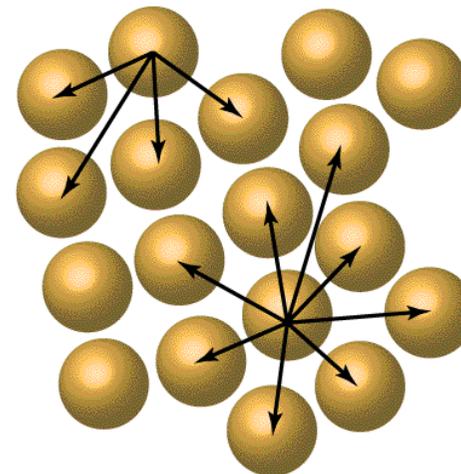
REFERENCE: "HUMANS RUNNING IN PLACE ON WATER AT SIMULATED REDUCED GRAVITY," ALBERTO E. MINETTI, YURI P. IVANENKO, GERMANA CAPPELLINI, NADIA DOMINICI, FRANCESCO LACQUANITI, PLOS ONE, VOL. 7, NO. 7, 2012, E37300.

SEE MORE AT: <http://www.improbable.com/ig/winners/#sthash.fr1id4w7.dpuf>

TENSIONE SUPERFICIALE

OGNI MOLECOLA CHE SI TROVA NELL'INTERNO DI UN LIQUIDO O DI UN SOLIDO, È SOGGETTA A FORZE DI ATTRAZIONE BILANCIATE ESERCITATE DALLE ALTRE MOLECOLE CHE LA CIRCONDANO; MENTRE OGNI MOLECOLA CHE SI TROVA SULLA SUPERFICIE LIBERA DI UN LIQUIDO O DI UN SOLIDO, È SOGGETTA A **FORZE DI ATTRAZIONE NON BILANCIATE LA CUI RISULTANTE È DIRETTA VERSO IL CENTRO DELLA MASSA DEL LIQUIDO O DEL SOLIDO.**

QUESTO PERCHÉ OGNI MOLECOLA SULLA SUPERFICIE È CIRCONDATA DA UN NUMERO DI MOLECOLE CHE NELLA FASE CONDENSATA SOTTOSTANTE È MAGGIORE DI QUELLO NELLA FASE AERIFORME SOVRASTANTE.



TENSIONE SUPERFICIALE

L'ENERGIA SUPERFICIALE DI UNA SUPERFICIE O LA TENSIONE SUPERFICIALE È IL LAVORO RICHIESTO PER FORMARE UNA AREA UNITARIA DI SUPERFICIE NUOVA.

$$\gamma = [\text{Joule/m}^2 \text{ o N/m}]$$

TENSIONE SUPERFICIALE = ENERGIA SUPERFICIALE (PER UNITA DI AREA) = TENSIONE DI INTERFACCIA = ENERGIA DI INTERFACCIA

LA TENSIONE SUPERFICIALE ESISTE OVUNQUE VI SIA UNA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE TRA DUE O PIÙ FASI DIVERSE, E LA SUA INTENSITÀ DIPENDE DALLA NATURA DELLE FASI A CONTATTO.

NEI **LIQUIDI** LA TENSIONE SUPERFICIALE È **ISOTROPICA**, CIOÈ NON DIPENDERÀ DALLA DIREZIONE LUNGO CUI È CALCOLATA (PERCHÉ LE PARTICELLE SONO MOBILI E DAL BULK POSSONO SEMPRE RISALIRE IN SUPERFICIE).

NEI **SOLIDI** INVECE LA TENSIONE SUPERFICIALE DIPENDERÀ DALL'ORIENTAZIONE DEI PIANI CRISTALLOGRAFICI ESPOSTI (**ANISOTROPICA**).

DETERMINAZIONE DIREZIONE TENSIONE SUPERFICIALE (LIQUIDI)

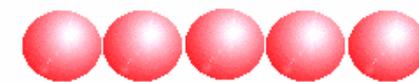
COME DETERMINARE SPERIMENTALMENTE LA DIREZIONE IN CUI AGISCONO LE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE.

Con del filo di ferro abbastanza rigido, si realizza un anello del diametro di una trentina di cm; a questo anello si annoda un filo di cotone con un cappio.

Dopo aver immerso l'insieme in una soluzione di acqua saponata, si otterrà una lamina che è contenuta all'interno del cappio e dell'anello.

Bucando la membrana interna al cappio di cotone, lo si vedrà assumere una forma... circolare!!!



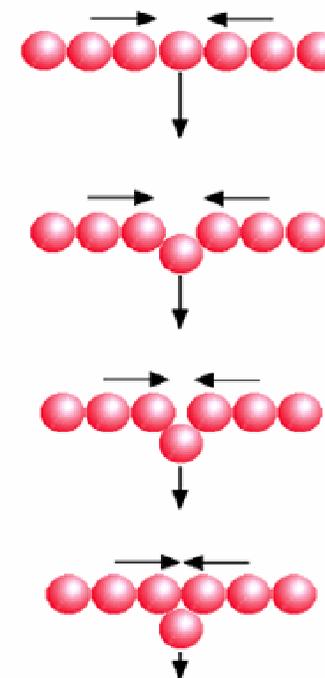


DETERMINAZIONE DIREZIONE TENSIONE SUPERFICIALE

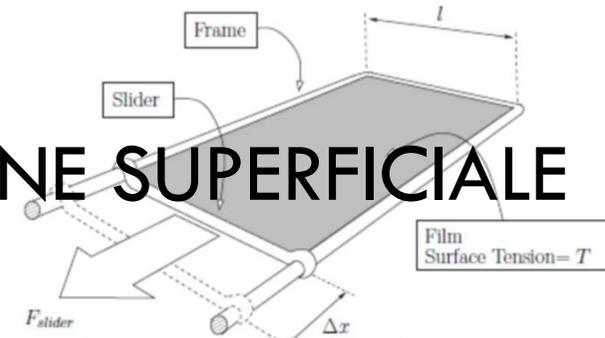
IL FATTO CHE LA MOLECOLA CENTRALE SIA ATTIRATA VERSO L'INTERNO DEL LIQUIDO, COMPORTA UN'ATTRAZIONE TANGENZIALE TRA LE MOLECOLE AD ESSA ADIACENTI A SINISTRA E A DESTRA.

LE FORZE DI COESIONE VERSO L'INTERNO PRODUCONO UNA TENSIONE TANGENZIALE.

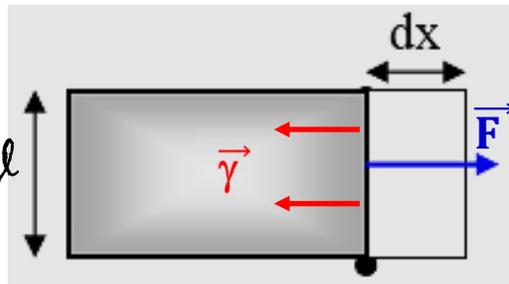
OVVIAMENTE LE MOLECOLE SUPERFICIALI NON POSSONO REALMENTE "CADERE" VERSO L'INTERNO IN QUANTO QUESTO SPAZIO È GIÀ OCCUPATO DALLE MOLECOLE SOTTOSTANTI, ED ECCO QUINDI CHE **LA LAMINA SUPERFICIALE È SOGGETTA AD UNA CONTINUA TENSIONE CHE TENDE A MANTENERE UNITO LO STRATO DI MOLECOLE IN SUPERFICIE.**



DETERMINAZIONE OPERATIVA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE (LIQUIDI)



CONSIDERIAMO UN TELAIO CON UN LATO SCORREVOLE IMMERSO IN UN LIQUIDO (ACQUA SAPONATA), CHE SPOSTANDOSI FORMA UN SOTTILE STRATO DI LIQUIDO CON DUE INTERFACCE LIQUIDO/ARIA.



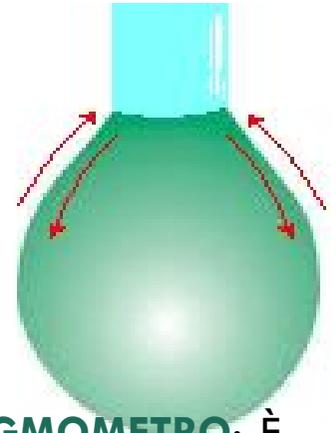
$$dA = \text{variazione della superficie del liquido} = 2 l dx$$

(2 perché entrambe le facce del film liquido aumentano della quantità dx).

$$dW = F dx = F dA / 2 l = \gamma dA \quad \text{da cui:} \quad \gamma = F / 2l$$

IL RISULTATO È QUINDI UNA FORZA CHE AGISCE SULLE MOLECOLE PRESENTI SUL BORDO, DIRETTA PERPENDICOLARMENTE ALLA LINEA DI BORDO, CHE TENDERÀ A CONTRARRE LA SUPERFICIE LIBERA (SI OPPONE ALL'AUMENTO DI SUPERFICIE).

STALAGMOMETRO



PER **DETERMINARE LA TENSIONE SUPERFICIALE DI UN LIQUIDO** SI RICORRE ALLO **STALAGMOMETRO**: È COSTITUITO DA UN TUBICINO CONTENENTE IL LIQUIDO DI CUI SI VUOLE DETERMINARE LA TENSIONE SUPERFICIALE.

IL LIQUIDO FUORIESCE MOLTO LENTAMENTE IN QUANTO LA TENSIONE SUPERFICIALE È SUFFICIENTE AD EQUILIBRARE IL PICCOLO PESO DI OGNI GOCCIA FIN QUANDO QUESTA RAGGIUNGE UN **VOLUME CRITICO**.

LE GOCCE CHE SI FORMANO ALLA BOCCA DEL TUBICINO, HANNO UNA CURVATURA TALE CHE LE COMPONENTI VERTICALI DELLE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE (TANGENTI ALLA SUPERFICIE DELLA GOCCIA), SONO PUNTATE VERSO L'ALTO E PARALLELE ALLA GENERATRICE DEL TUBICINO.

STALAGMOMETRO

IL LIQUIDO VIENE FATTO GOCCIOLARE ATTRAVERSO UN TUBICINO DI RAGGIO r

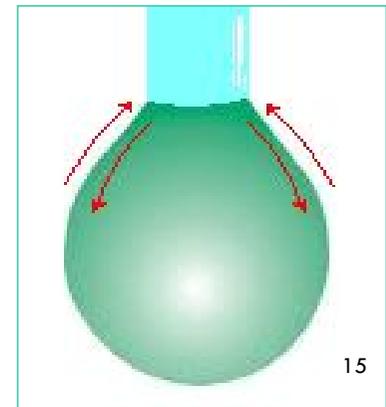
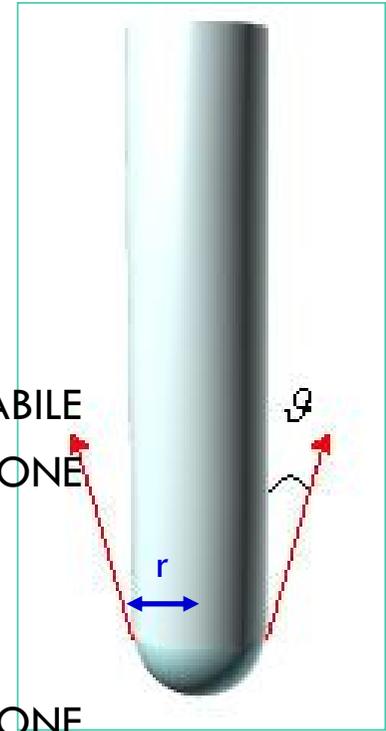
LA GOCCIA ALL'USCITA DEL TUBICINO CADE QUANDO IL PESO DELLA GOCCIA (MISURABILE RACCOGLIENDO LA GOCCIA STESSA) RAGGIUNGE LA FORZA DOVUTA ALLA TENSIONE SUPERFICIALE SUL COLLO DEL TUBICINO STESSO, CIOÈ (CONDIZIONE DI EQUILIBRIO):

$$m g = 2 \pi r \gamma \theta$$

DOVE: $m g$ = PESO DELLA GOCCIA DI LIQUIDO; $2 \pi r$ = PERIMETRO DEL TUBICINO; γ = TENSIONE SUPERFICIALE DEL LIQUIDO; θ = ANGOLO FORMATO DALLE FORZE DI TENSIONE SUPERFICIALE E LA SUPERFICIE VERTICALE DEL TUBICINO

$$\gamma = m g / 2 \pi r \theta$$

Nota: nella determinazione della tensione superficiale, non è necessario conoscere l'angolo θ , in quanto via via che la goccia si avvicina al volume critico, $\theta \rightarrow 0^\circ$ e dunque $\cos 0^\circ = 1$.



LA TENSIONE SUPERFICIALE DEI LIQUIDI

TENSIONE SUPERFICIALE DI LIQUIDI PURI

- VIENE RIPORTATA LA **TENSIONE SUPERFICIALE DEI LIQUIDI PURI, IN EQUILIBRIO CON I PROPRI VAPORI** (VARIA IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA).
- LA MAGGIOR PARTE DEI LIQUIDI ORGANICI HANNO UNA **TENSIONE SUPERFICIALE DI 20-40 mN/m** (AL DI SOTTO DELLA LORO TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE).
- L'**ACQUA** HA UNA TENSIONE SUPERFICIALE DI CIRCA **72 mN/m** (a 20°C).
- A TEMPERATURA AMBIENTE GLI UNICI LIQUIDI CHE HANNO UNA TENSIONE SUPERFICIALE INFERIORE AI 20 mN/m SONO GLI OLI DI SILICONE E I FLUOROCARBURI.

Liquido	Tensione superficiale	Temperatura (°C)
Alcool etilico	0.0223	20
Olio di oliva	0.0320	20
Glicerina	0.0631	20
Acqua	0.0728	20
Mercurio	0.465	20
Argento	0.800	970
Oro	1.000	1070
Rame	1.100	1130
Ossigeno	0.0157	-193
Neon	0.0515	-247

TENSIONE SUPERFICIALE DEI LIQUIDI

CON L'**AUMENTARE DELLA TEMPERATURA LA TENSIONE SUPERFICIALE DEI LIQUIDI DIMINUISCE**, FINO AD ANNULARSI ALLA TEMPERATURA CRITICA DEL LIQUIDO CONSIDERATO, OLTRE LA QUALE, COME NOTO, ESSO PUÒ ESISTERE SOLO ALLO STATO GASSOSO (AL DI SOTTO DI QUESTA TEMPERATURA ESISTE INVECE IL VAPORE, AERIFORME CONDENSABILE PER SEMPLICE AUMENTO DI PRESSIONE).

DECREMENTO LINEARE

$$d\gamma / dT = - 0.1 \text{ mN/m K}$$

(REGOLA VALIDA PER PICCOLI INCREMENTI DI TEMPERATURA)

LEGGE EÖTVÖS

RELAZIONE EMPIRICA PER CALCOLARE LA TENSIONE SUPERFICIALE DI UN LIQUIDO.

$$(PM V_s)^{2/3} \gamma = k_E (T_c - T)$$

- PM = PESO MOLECOLARE
- V_s = VOLUME SPECIFICO
- $(PM V_s)$ = VOLUME MOLARE DEL LIQUIDO
- K_E = COSTANTE DI EOTVOS ($0.25 \cdot 10^{-3}$ J/K PER LIQUIDI APOLARI)
- T_C = TEMPERATURA CRITICA (K)
- T = TEMPERATURA DELL'ESPERIENZA (K)

NOTA: SE LA TEMPERATURA DELL'ESPERIENZA EQUIVALE ALLA TEMPERATURA CRITICA DEL LIQUIDO LA TENSIONE SUPERFICIALE È NULLA.

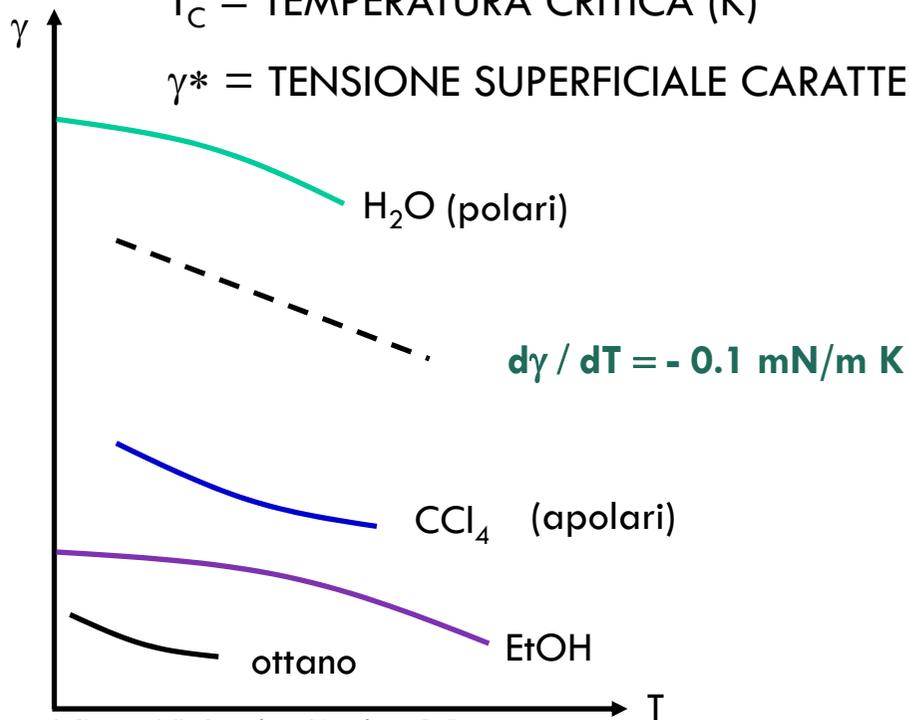
ANDAMENTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DI LIQUIDI PURI

LEGGE DI GUGGHENHEIM

$$\gamma = \gamma^* (1 - T/T_c)^{11/9}$$

T_c = TEMPERATURA CRITICA (K)

γ^* = TENSIONE SUPERFICIALE CARATTERISTICA $f(V_c, T_c)$



Corso di Chimica delle Superfici ed Interfasi - G. Fioravanti

Substance	Temp.	γ
	°C	mN /m
Acetic acid	20	27.59
Acetone	20	23.46
Aniline	20	42.67
Benzene	20	28.88
n-Butanol	20	25.39
Carbon disulphide	20	32.32
Carbon tetrachloride	20	27.04
Chloroform	20	27.32
Di-ethyl ether	20	17.10
Ethanol	20	22.39
Ethyl acetate	20	23.97
Glycerol	20	63.4
n-Hexane	20	18.40
n-Octane	20	21.62
Methanol	20	22.50
Methyl acetate	20	25.37
Phenol	40	39.27
n-Propanol	20	23.71
Toluene	20	28.52

ANDAMENTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE CON LA T

TENSIONE SUPERFICIALE DELL'ACQUA IN ARIA

Temp/ °C	0	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	100
$\gamma/(\text{mN m}^{-1})$	75.7	74.2	73.5	72.75	72.0	71.2	69.6	67.9	66.2	64.4	62.6	58.8

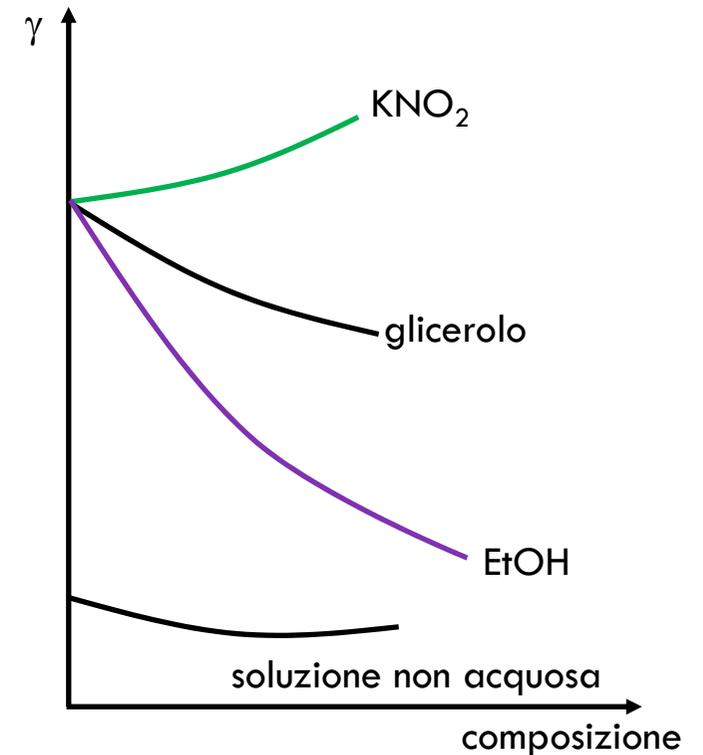
http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_2/2_2_5.html

ANDAMENTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DI SOLUZIONI

LA **TENSIONE SUPERFICIALE DI SOLUZIONI** (SISTEMI BINARI) DIPENDERÀ SIA DALLA **TEMPERATURA**, MA ANCHE DALLA **COMPOSIZIONE DEL SISTEMA**.

IN SOLUZIONI ACQUOSE I **SALI INORGANICI PORTERANNO AD UN AUMENTO DELLA TENSIONE SUPERFICIALE** CON LA TEMPERATURA, MENTRE I **COMPOSTI ORGANICI UNA DIMINUIZIONE**.

SE CONSIDERO SOLUZIONI NON ACQUOSE, GLI EFFETTI SULLA TENSIONE SUPERFICIALE SARANNO MINIMI.



EQUAZIONE DI GIBBS

L'**AGGIUNTA DI UN SOLUTO AD UN LIQUIDO** NE PUÒ VARIARE, IN MISURA PIÙ O MENO SIGNIFICATIVA, LA TENSIONE SUPERFICIALE.

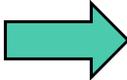
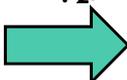
L'**EQUAZIONE DI GIBBS** (VALIDA PER SOLUZIONI DILUITE) QUANTIFICA LA **DIPENDENZA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DALLA CONCENTRAZIONE, c , DEL SOLUTO.**

$$\Delta c = \frac{1}{RT \ln c} (\gamma_1 - \gamma_2)$$

Dove Δc = differenza di concentrazione del soluto tra interfase e massa del liquido;
 γ_1 = tensione superficiale iniziale; γ_2 = tensione superficiale finale

EQUAZIONE DI GIBBS

$$\Delta c = \frac{1}{R T \ln c} (\gamma_1 - \gamma_2)$$

- **SOSTANZE TENSIOATTIVE:** SI DISPONGONO PREVALENTEMENTE ALL'INTERFASE. QUESTO COMPORTA CHE $\Delta c > 0$, ossia $\gamma_1 > \gamma_2$, E QUINDI LA TENSIONE SUPERFICIALE FINALE, γ_2 (DOPO L'AGGIUNTA DEL SOLUTO), È MINORE DI QUELLA INIZIALE.
 **DIMINUISCE γ**
- **SOSTANZE INDIFFERENTI NEI CONFRONTI DEL LIQUIDO:** LE INTERAZIONI TRA SOLUTO E LIQUIDO SONO EQUIVALENTI, NEI LIMITI DELLE MISURE SPERIMENTALI, ALLE INTERAZIONI TRA LE MOLECOLE DI LIQUIDO. QUESTO COMPORTA CHE $\Delta c = 0$, OSSIA $\gamma_1 = \gamma_2$.
- **SOSTANZE TENSIO "INATTIVE":** IL SOLUTO SI DISPONE PREVALENTEMENTE ALL'INTERNO DEL LIQUIDO. QUESTO COMPORTA CHE $\Delta c < 0$, OSSIA $\gamma_1 < \gamma_2$, E QUINDI LA TENSIONE SUPERFICIALE AUMENTA LEGGERMENTE CON LA CONCENTRAZIONE.
 **AUMENTA γ**

EQUAZIONE DI GIBBS

POSSIAMO DARE RAGIONE DEL COMPORTAMENTO DI **SOSTANTE TENSIO «INATTIVE»** (TIPICO DI SOLUZIONI CON NaCl O CON ZUCCHERI), CONSIDERANDO CHE LE MOLECOLE DI SOLUTO CONTENUTE NELLO STRATO IMMEDIATAMENTE SOTTOSTANTE LE MOLECOLE ALL'INTERFACCIA, INTERAGENDO CON QUEST'ULTIMA, NE AUMENTANO LA COESIONE E QUINDI LA TENSIONE SUPERFICIALE.

CONSIDERIAMO IL CASO IN CUI UNA SOSTANZA È SOLUBILE NEL LIQUIDO. ABBIAMO VISTO CHE LA TENSIONE SUPERFICIALE PUÒ ESSERE ABBASSATA PER LA PRESENZA DI UN SOLUTO (AD ES., ACIDO ACETICO IN ACQUA), O AUMENTATA (AD ES., NaCl IN ACQUA).

QUESTE VARIAZIONI DI TENSIONE SUPERFICIALE SONO PROPORZIONALI ALLA CONCENTRAZIONE DELLA SOLUZIONE. SI DEVE PERÒ SPIEGARE IL FATTO CHE PER QUESTE SOLUZIONI SI PUÒ ORIGINARE UNA DISSIMMETRIA, COMPORTANTE UNA CONCENTRAZIONE NELLO STRATO SUPERFICIALE DIFFERENTE DA QUELLA INTERNA ALLA MASSA, COME SE LE MOLECOLE DELLA SOSTANZA DISCIOLTA VENISSERO RICHIAMATE NELLO STRATO SUPERFICIALE O DA ESSO RESPINTE.

TENSIONE SUPERFICIALE DEI SOLIDI

DETERMINAZIONE TENSIONE SUPERFICIALE (SOLIDI)

METODO APPROSSIMATO (VALIDO PER I METALLI)

SI CONSIDERA L'ENERGIA DI LEGAME DI UN ATOMO, IN UN RETICOLO CRISTALLINO, DOVUTA AL RISULTATO DEI **LEGAMI CON I PRIMI ATOMI VICINI**.

DATO CHE PER SUBLIMAZIONE DI UN SOLIDO SI CREANO NUOVE SUPERFICI, LA TENSIONE SUPERFICIALE VIENE CONSIDERATA DELLO **STESSO ORDINE DI GRANDEZZA DELL'ENTALPIA DI SUBLIMAZIONE**, CONSIDERANDO LA ROTTURA DI TUTTI I LEGAMI.

$$\gamma \approx \overline{\Delta H}_{\text{subl}} / (0.5 Z N_A) \approx 0.167 \overline{\Delta H}_{\text{subl}} \quad (\text{valido per solidi fcc dove } Z = 12)$$

Dove: $\overline{\Delta H}_{\text{subl}}$ è l'entalpia di sublimazione molare, Z il numero di coordinazione dell'atomo nel solido cristallino e N_A il numero di Avogadro (atomi/mol). Il fattore 0.5 tiene conto del fatto che ci sono $\frac{1}{2} Z N_A$ legami per mole.

DETERMINAZIONE TENSIONE SUPERFICIALE (SOLIDI)

QUESTA VALUTAZIONE NON TIENE CONTO DEI **FENOMENI SUPERFICIALI DI RILASSAMENTO** (GLI ATOMI SI CONTRAGGONO VERSO L'INTERNO PER MASSIMIZZARE I LEGAMI, E QUESTO ABBASSA LA TENSIONE SUPERFICIALE), E DEL FATTO CHE IN REALTÀ PER AUMENTARE LA SUPERFICIE DI UN UNITÀ NON DEVO ROMPERE TUTTI I LEGAMI PRESENTI NEL SOLIDO (COME NELLA SUBLIMAZIONE).

ESEMPIO: Cu

$$\overline{\Delta H}_{\text{subl}} (\text{Cu}) = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/mol } (/N_A \text{ atomi/mol}) = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J/atomo}$$

$$\Sigma \approx 10^{19} \text{ atomi/m}^2 = 10^{15} \text{ atomi/cm}^2$$

$$\text{SI AVRÀ } \gamma = 0.167 \Sigma \overline{\Delta H}_{\text{subl}} = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2 = \mathbf{0.83 \text{ J/m}^2}$$

In realtà si ha $\gamma (\text{Cu}) = 1.1 \text{ J/m}^2$ (alla $T = 1130^\circ\text{C}$!!!!)

DETERMINAZIONE TENSIONE SUPERFICIALE (SOLIDI)

BISOGNA RICORDARSI CHE LA **TENSIONE SUPERFICIALE NEI SOLIDI** DIPENDERÀ FORTEMENTE DALLA DIREZIONE IN CUI È MISURATA, ESSENDO **ANISOTROPICA**.

DIPENDERÀ QUINDI DALLA ORIENTAZIONE DELLE **FACCE CRISTALLOGRAFICHE**.

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b E_b \Sigma$$

Dove:

N_b = numero di legami,

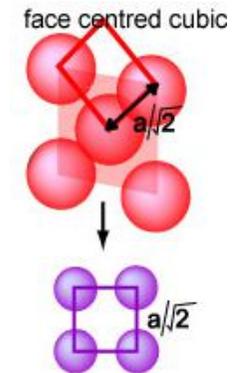
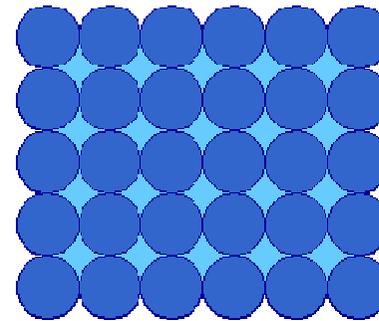
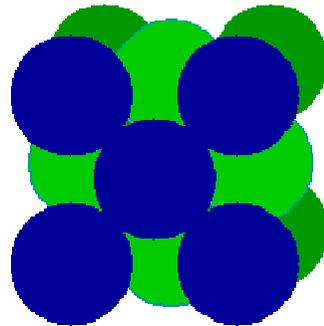
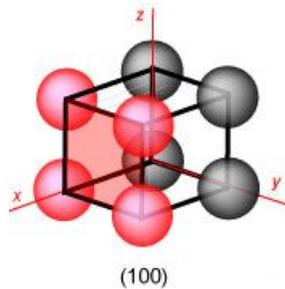
E_b = energia di legame,

Σ = densità atomica superficiale (numero di atomi per unità di superficie).

La densità planare è pari al rapporto tra il numero di atomi i cui centri sono tagliati dall'area in esame e l'area selezionata.

SOLIDI METALLICI FCC

IL PIANO (100) È QUELLO OTTENUTO TAGLIANDO LA CELLA UNITARIA CUBICA FCC DEL METALLO PARALLELAMAMENTE ALLA SUPERFICIE ANTERIORE DELLA CELLA STESSA.



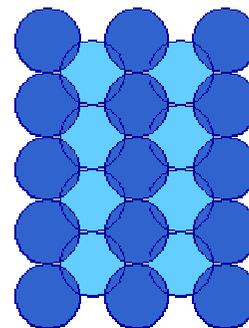
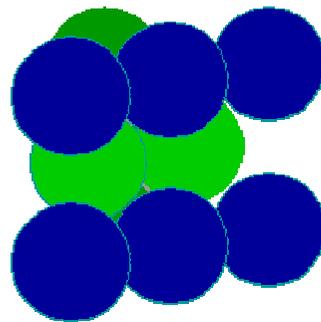
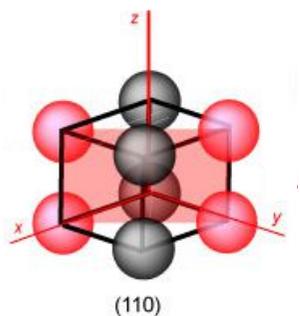
$$\Sigma = 2/a^2$$

PIANO (100): SI AVRANNO 4 LEGAMI ROTTI

$$\gamma (100) = \frac{1}{2} N_b E_b \Sigma = \frac{1}{2} 4 E_b 2/a^2 = 4 E_b / a^2$$

SOLIDI METALLICI FCC

IL PIANO (1 1 0) È OTTENUTO TAGLIANDO LA CELLA ELEMENTARE FCC IN MODO CHE INTERSECHI GLI ASSI X ED Y, MA NON L'ASSE Z.



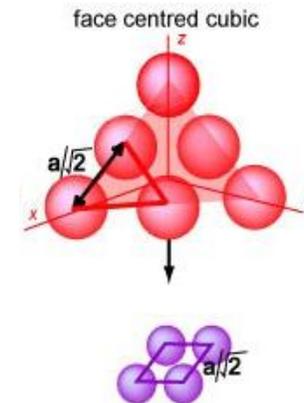
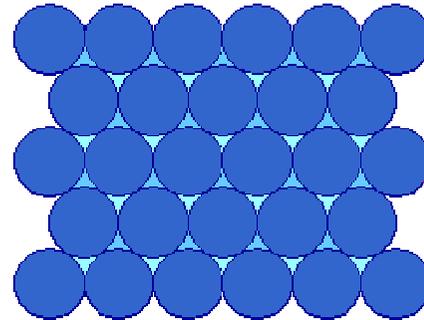
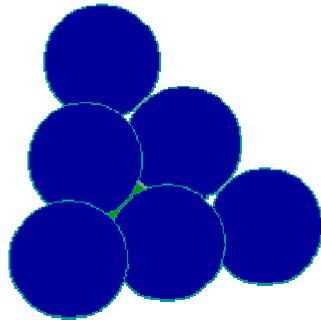
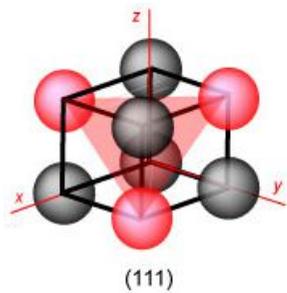
$$\Sigma = 2/\sqrt{2} \alpha^2$$

PIANO (1 1 0): SI AVRANNO 5 LEGAMI ROTTI

$$\gamma (100) = \frac{1}{2} N_b E_b \Sigma = \frac{1}{2} 5 E_b \frac{2}{\sqrt{2}} \alpha^2 = 5 E_b / \sqrt{2} \alpha^2$$

SOLIDI METALLICI FCC

IL PIANO (1 1 1) È OTTENUTO TAGLIANDO IL METALLO FCC IN MODO TALE CHE LA SUPERFICIE INTERSECHI GLI ASSI X Y E Z ALLO STESSO VALORE.



$$\Sigma = 4/\sqrt{3} a^2$$

PIANO (1 1 1): SI AVRANNO 3 LEGAMI ROTTI

$$\gamma (100) = \frac{1}{2} N_b E_b \Sigma = \frac{1}{2} 3 E_b \frac{4}{\sqrt{3} a^2} = 2 \sqrt{3} E_b / a^2$$

SOLIDI METALLICI FCC

Se considero $a = 1$ si avrà:

$$\gamma (100) = 4 E_b / a^2 = 4 E_b$$

$$\Sigma = 2 / a^2 = 2,00$$

$$\gamma (110) = 5 / \sqrt{2} E_b / a^2 = 3.54 E_b \text{ (meno densa)}$$

$$\Sigma = 2 / (\sqrt{2} a^2) = 1,41$$

$$\gamma (111) = 2 \sqrt{3} E_b / a^2 = 3.46 E_b \text{ (più densa)}$$

$$\Sigma = 4 / (\sqrt{3} a) = 2,31$$

Quindi:

$$\gamma (111) < \gamma (110) < \gamma (100)$$

SI HA UNA CERTA CORRISPONDENZA TRA NUMERO DI COORDINAZIONE/DENSITÀ ATOMICA SUPERFICIALE E LA STABILITÀ DELLE SUPERFICI SOLIDE.

LE FACCE CON INDICI MINORI AVRANNO MAGGIORE ENERGIA SUPERFICIALE.

ESEMPIO: DIAMANTE

$$E_b = 376 \text{ kJ/mol}, \Sigma = 1.83 \cdot 10^{19} \text{ atomi/m}^2 \text{ e quindi } \gamma (111) = (376 \cdot 1.83 \cdot 10^{19}) / (2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}) = 6 \text{ N/m}$$

STABILITÀ SUPERFICI

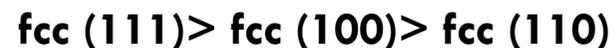
VI È UNA CORRISPONDENZA DIRETTA TRA I CONCETTI DI "**STABILITÀ SUPERFICIALE**" E "**ENERGIA LIBERA DI SUPERFICIE**" CIOÈ SUPERFICI A BASSA ENERGIA SUPERFICIALE LIBERA SARANNO PIÙ STABILI E VICEVERSA.

UNA **REGOLA EMPIRICA**, È CHE LE SUPERFICI SOLIDE PIÙ STABILI SONO QUELLE CON:

- **UNA ELEVATA DENSITÀ SUPERFICIALE DI ATOMI**
- **ATOMI SUPERFICIALI CON ELEVATO NUMERO DI COORDINAZIONE**

(NOTA - I DUE FATTORI NON SONO OVVIAMENTE INDIPENDENTI, MA SONO INEVITABILMENTE FORTEMENTE CORRELATI).

SE SI CONSIDERANO I SINGOLI PIANI SUPERFICIALI DI UN METALLO fcc, ALLORA CI ASPETTEREMMO CHE LA STABILITÀ DIMINUIRÀ NELL'ORDINE

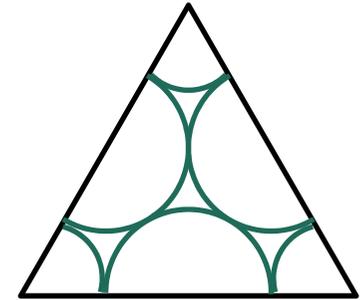
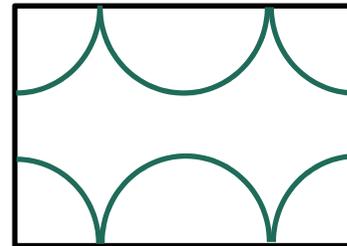
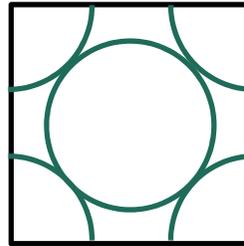


$$\gamma (111) < \gamma (110) < \gamma (100)$$

$$d (111) > d (100) > d (110)$$

tensione superficiale
densità planare (area occupata/area totale)

$$a \sqrt{2} = 4 r$$



fcc	100	110	111
N_b	4	5	3
Σ	$2 / a^2 = 2,00$	$2 / (\sqrt{2} a^2) = 1,41$	$4 / (\sqrt{3} a^2) = 2,31$
$\gamma = \frac{1}{2} N_b E_b \Sigma$	$4 E_b / a^2 = 4 E_b$	$5 / \sqrt{2} E_b / a^2 = 3.54 E_b$	$2 \sqrt{3} E_b / a^2 = 3.46 E_b$
Area occupata	$2\pi r^2$	$2\pi r^2$	$2\pi r^2$
Area totale	$a^2 = 8 r^2$	$\sqrt{2} a^2 = 8 \sqrt{2} r^2$	$\sqrt{3}/2 a^2 = 4\sqrt{3} r^2$
d planare	$\pi / 4 = 0.785$	$\sqrt{2} / 8 \pi = 0.555$	$\pi / (2 \sqrt{3}) = 0.907$
d lineare	$2r / (4/\sqrt{2} r) = 0.71$	$4r / 4r = 1$	$4r / 4r = 1$

MODULO ELASTICO

DIREZIONI DIVERSE IN UN CRISTALLO HANNO **DIVERSO IMPACCHETTAMENTO**.

PER ESEMPIO GLI ATOMI LUNGO GLI SPIGOLI DELLA CELLA ELEMENTARE FCC SONO PIÙ LONTANI DI QUELLI LUNGO LA DIAGONALE DELLE FACCE. QUESTO CAUSA **ANISOTROPIA** NELLE PROPRIETÀ DEL CRISTALLO.

AD ESEMPIO LA **DEFORMAZIONE** DIPENDE DALLA DIREZIONE IN CUI LO SFORZO È APPLICATO.

Metallo	fcc (100)	fcc (110)	fcc (111)
Al	63.7	72.6	76.1
Cu	66.7	130.3	191.1
Fe	125.0	210.5	272.7

ENERGIA DI SUPERFICIE

NELLA FISICA DEI SOLIDI PER ENERGIA DI SUPERFICIE SI INTENDE L'ENERGIA IN ECCESSO CHE SI HA ALLA SUPERFICIE DI UN SOLIDO RISPETTO AL BULK.

- **SUPERFICI AD ALTA ENERGIA:** I LEGAMI CHE TENGONO INSIEME GLI ATOMI SONO DI TIPO CHIMICO (COVALENTI, IONICI, METALLICI) E MOLTO FORTI. VENGONO BAGNATE DA LIQUIDI POLARI (VETRI, METALLI, CERAMICHE).
- **SUPERFICI A BASSA ENERGIA:** LE MOLECOLE SONO TENUTE INSIEME DA FORZE SECONDARIE (VAN DER WAALS E LEGAMI IDROGENO), FACILMENTE SCINDIBILI. SI PUÒ AVERE BAGNABILITÀ A SECONDA DEL TIPO DI LIQUIDO (SOLIDI MOLECOLARI, GHIACCIO)

ENERGIA DI SUPERFICIE

L'ENERGIA SUPERFICIALE TOTALE AUMENTA CON LA SUPERFICIE TOTALE DEL MATERIALE, CHE DIPENDERÀ FORTEMENTE DALLE SUE DIMENSIONI.

CONSIDERO UNA FASE CONTENUTA IN 1 cm³ E DIVIDO IN CUBI SEMPRE PIÙ PICCOLI.

Numero Particelle [N]	Particelle/unità volume [N/m ³]	Lunghezza dello spigolo del cubo [m]	Superficie totale [m ²]
1	10 ⁻⁶	10 ⁻²	6 · 10 ⁻⁴
10 ³	10 ⁻⁹	10 ⁻³	6 · 10 ⁻³
10 ⁶	10 ⁻¹²	10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻²
10 ⁹	10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻¹
10 ¹²	10 ⁻¹⁸	10 ⁻⁶ (1 μm)	6
10 ¹⁵	10 ⁻²¹	10 ⁻⁷	6 · 10 ¹
10 ¹⁸	10 ⁻²⁴	10 ⁻⁸ (10 nm)	6 · 10 ²