



Лекція 2

**Тема: Поверхнева енергія
високодисперсних матеріалів**

План лекції

1. Фізичний зміст поверхневої енергії.

2. Вплив адсорбованих молекул на поверхневу енергію твердого тіла.

3. Залежність температури плавлення матеріалу від ступеня його дисперсності.

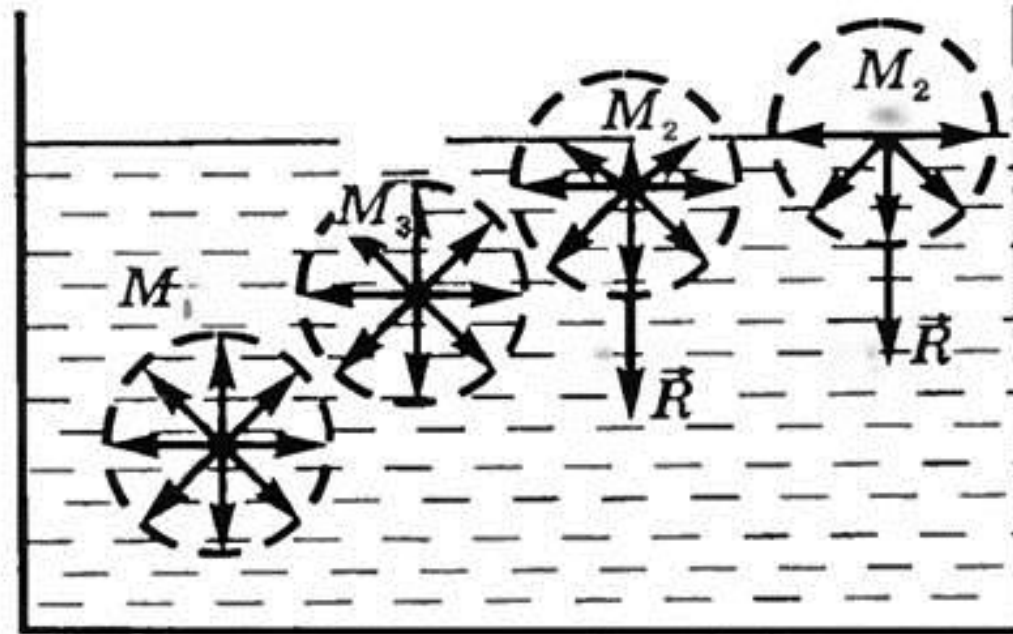
Вступ

Термін «поверхня речовини» слід використовувати, коли конденсована речовина межує з вакуумом. У більшості випадків мають на увазі тверде тіло або рідину, що знаходяться у рівновазі з власним газом або газом, який не розчиняється у даній речовині.

У всіх інших випадках слід говорити про поверхню розділу фаз або міжфазну поверхню.

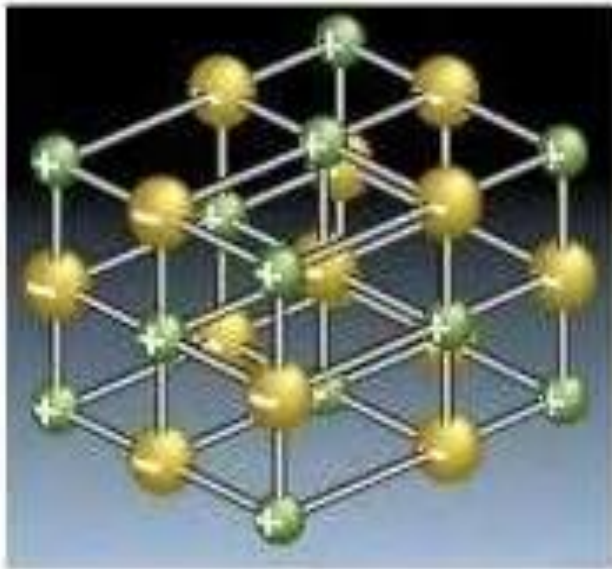
1. Фізичний зміст поверхневої енергії

Молекули в поверхневому шарі за своїм енергетичним станом відрізняються від молекул в об'ємі речовини.



Рівнодіюча молекулярних сил в об'ємі фази рівна нулю. Рівнодіюча молекулярних сил притягання на поверхні розділу фаз не рівна нулю, причому вона направлена всередину об'єму фази нормально до її поверхні.

Подрібнення твердої речовини приводить до утворення нової поверхні розділу. При цьому частина молекул із об'єму переходить у поверхневий шар.



При цьому виконується певна робота. Це значить, що в поверхневому шарі речовини енергія атомів чи молекул стане вищою, ніж в об'ємі.

Математичний вираз першого закону термодинаміки для ізобарно-ізотермічного збільшення площі поверхні речовини:

$$dW = dU^S + dq \quad (2.1),$$

де dW – витрата роботи;

dU^S – підвищення внутрішньої енергії;

dq – теплота, яка виділяється в зовнішнє середовище.

Величина dU^S пропорційна до приросту площі поверхні dS :

$$dU^S = \sigma \cdot dS \quad (2.2).$$

Коефіцієнт пропорційності σ - **питома поверхнева енергія**.

Фізичний зміст : σ показує наскільки зростає надлишок внутрішньої енергії U^S у поверхні одного моля речовини, якщо площу її поверхні збільшити на 1 м^2 .

$$\sigma = \left[\frac{\delta U^S}{\delta S} \right]_{P,T} \quad (2.3),$$

Розмірність $[\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}]$.

Поділивши ліву і праву частини рівняння (2.1) на dS за сталого тиску і температури, отримаємо:

$$\left[\frac{\delta W}{\delta S} \right]_{P,T} = \left[\frac{\delta U^S}{\delta S} \right]_{P,T} + \left[\frac{\delta q}{\delta S} \right]_{P,T} \quad (2.4).$$

Введемо позначення

$$\sigma_w = \left[\frac{\delta W}{\delta S} \right]_{P,T} ; \quad \sigma_q = \left[\frac{\delta q}{\delta S} \right]_{P,T}$$

і перепишемо рівняння (2.4) наступним чином:

$$\sigma_w = \sigma + \sigma_q \quad (2.5).$$

Величина σ_w - **поверхневий натяг**.

σ_w характеризує роботу зростання поверхні і *не є властивістю речовини*. Водночас питома поверхнева енергія σ *є властивістю речовини*.

$$\sigma_w = \sigma \quad (2.6).$$

Питома поверхнева енергія при зростанні температури речовин зменшується:

$$\frac{\delta\sigma}{\delta t} < 0,$$

тому в неізотермічних умовах повна поверхнева енергія одиниці площі поверхні більша від її питомої поверхневої енергії σ на величину

$$T \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta T} = q:$$

$$U^S = \sigma - T \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta T} \quad (2.7).$$

2. Вплив адсорбованих молекул на поверхневу енергію твердого тіла

Вчені дослідили, що внаслідок дегідратації поверхні SiO_2 поверхнева енергія матеріалу збільшується. Очевидно, що властивості поверхні високодисперсних твердих тіл повинні залежати від розміру частинок.

Структурні мотиви ґратки твердого тіла стають рухливими при так званій температурі Таммана

$$T_T = 0,3-0,5 T_{пл}$$

Температура плавлення твердих частинок зменшується в міру зростання ступеня дисперсності, тому перебудова поверхневих тетраедрів SiO_2 і, як наслідок, дегідратація поверхні малих частинок будуть здійснюватися при більш низьких температурах. Таким чином величина $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ для малих частинок буде меншою, ніж для великих.

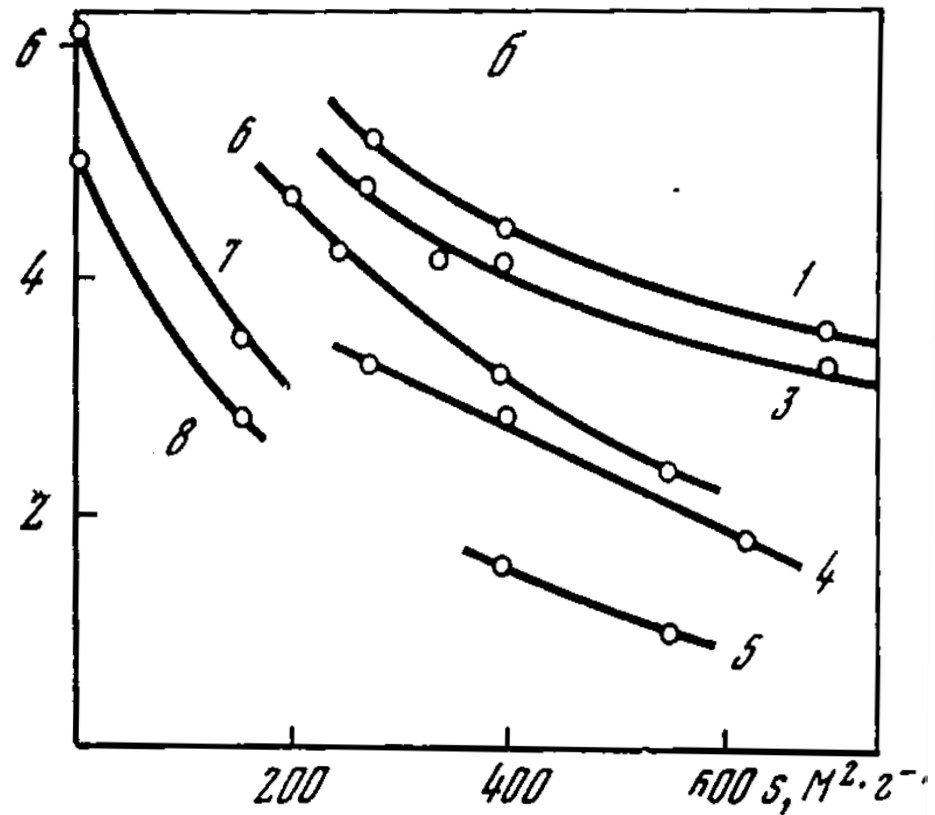
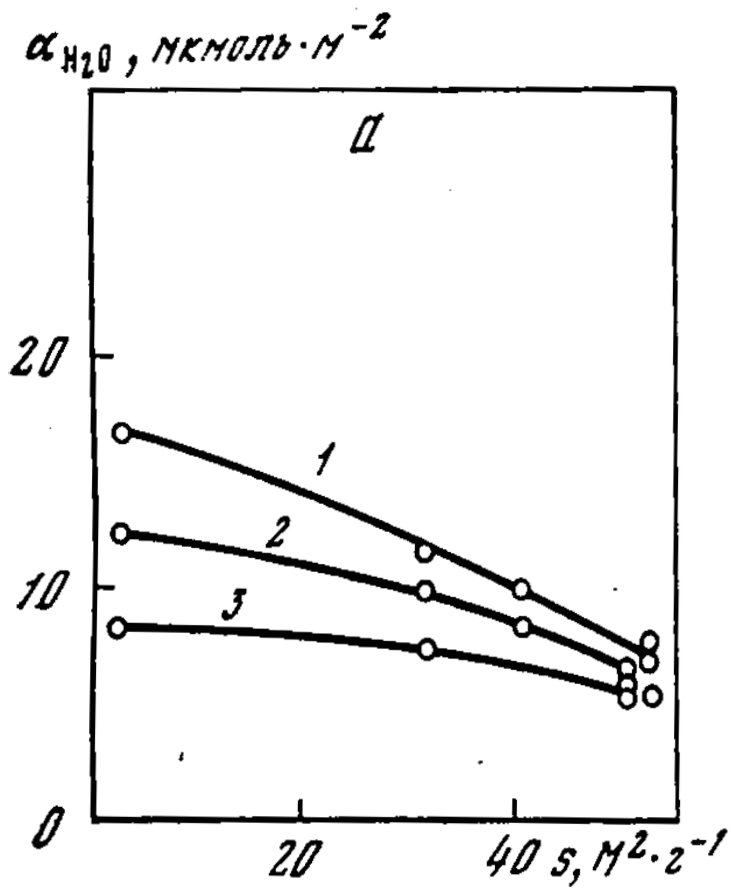


Рис. 2.1. Залежність ступеня гідратації поверхні порошкового кварцу (а) і силікагелів (б) α_{H_2O} від величини питомої поверхні. Дослідні зразки попередньо були дегідратовані у вакуумі за температури 300К (1), 500К (2), 600К (3), 700К (4), 800К (5), 1000К (6), 1200К (7,8)

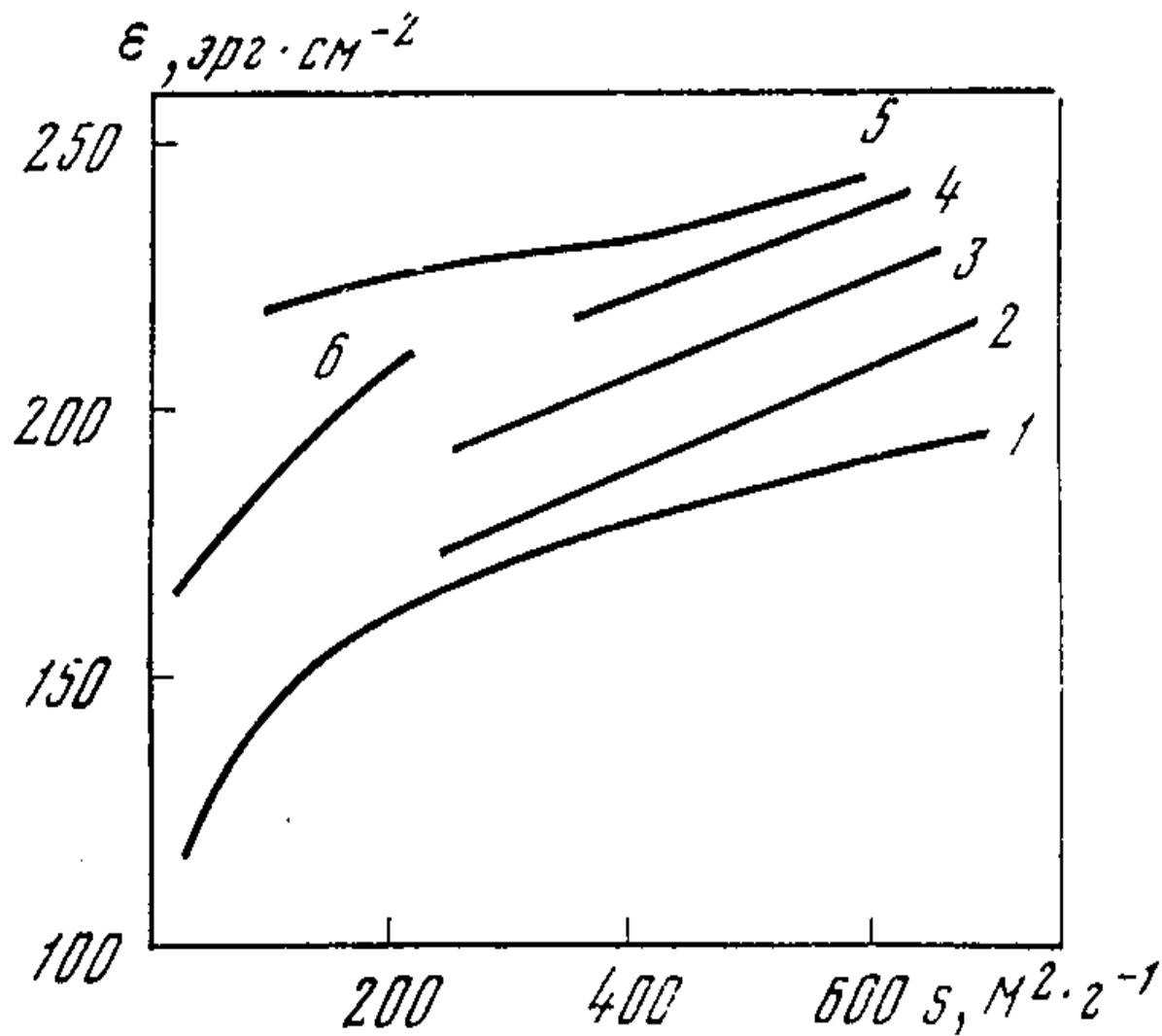


Рис. 2.2. Залежність поверхневої енергії дослідних зразків діоксиду кремнію від величини їх питомої поверхні

3. Залежність температури плавлення матеріалу від ступеня його дисперсності

У неметалів найбільший вклад у їх теплоємність дає енергія теплових коливань атомів, що знаходяться у вузлах кристалічних ґраток. Для металів враховують ще теплоємність електронного газу.

Важливим параметром кристалу є характеристична температура, яку ще називають *температурою Дебая* (T_D):

$$T_D = \frac{h\nu_{max}}{k} \quad (2.9),$$

де k – стала Больцмана;

h – стала Планка;

ν_{max} – максимальна частота пружної хвилі.

В усіх випадках теорія засвідчує, що середній квадрат амплітуди коливань атомів на поверхні $\langle X_S^2 \rangle$ більший, ніж в об'ємі $\langle X_V^2 \rangle$.

Вимірювання значень квадрату амплітуди для ряду металів показали, що нормальні компоненти амплітуд атомних коливань $\langle X_{S_\perp}^2 \rangle$ у два рази більші від об'ємних амплітуд $\langle X_V^2 \rangle$. Відповідно відношення дебаївських температур для поверхні

$$\text{та об'єму } \frac{T_D^S}{T_D^V} \sim \frac{1}{2}.$$

У кремнію для грані [111] величина $\langle X_{S_\perp}^2 \rangle \sim 6 \langle X_V^2 \rangle$.

У 1910 році Ліндеман висловив думку, що тверде тіло починає плавитися, коли середньоквадратична амплітуда коливань його атомів досягає деякої критичної величини:

$$\sqrt{\langle X_V^2 \rangle} \sim \alpha d \quad (2.11),$$

де d – середня відстань між сусідніми атомами.

У залежності від типу ґратки α може приймати значення від 0,1 до 0,2.

Для частинки нанометрового масштабу розміром <5 нм доля атомів у поверхневому шарі товщиною $0,2$ нм становить $70-80\%$ від загальної кількості атомів. Вони фактично втрачають кристалічну структуру.

Цей ефект проявляється в наночастинках металів та оксидів металів.

У випадку малих частинок основний вклад у зниження температури плавлення вносить *аморфізований шар*, у якому рухливість структурних мотивів суттєво вища, ніж в об'ємі.

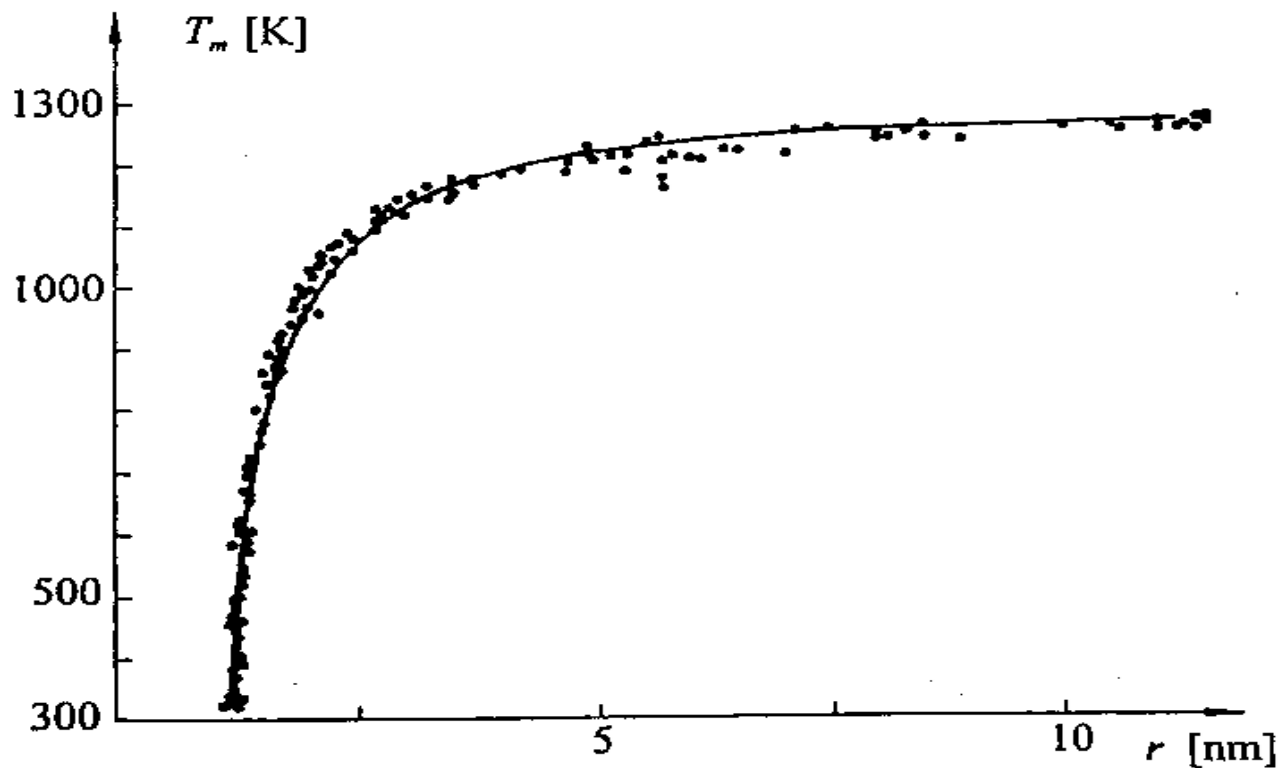


Рис. 2.3. Залежність температури плавлення наночастинок золота від їх радіуса

При зменшенні розміру наночастинок від 10 до 2,5 нм температура плавлення металу знижується з 1260К до 320К.

Молярна поверхня твердих тіл:

сферичної форми

$$S^M = \frac{3V}{r} \quad ;$$

циліндричної форми

$$S^M = \frac{2V}{r} \quad ,$$

де V – молекулярний об'єм матеріалу,
 r – радіус частинок.

Для наночастинок золота:

Радіус r , нм	Поверхнева енергія U^S , Дж·моль ⁻¹	Загальна внутрішня енергія U , Дж·моль ⁻¹	Доля поверхневої енергії U^S / U^V
50	802	6481	0,12
5	8010	13690	0,58
0,5	80106	85786	0,93

Зі зменшенням радіуса наночастинок Au від 50 до 0,5 нм доля поверхневої енергії збільшується від 11,7 до 93,4%

Висновки

1. Атоми та молекули в поверхневому шарі твердого тіла за своїм енергетичним станом відрізняються від атомів та молекул в його об'ємі.

2. У неізотермічних умовах повна поверхнева енергія одиниці площі поверхні більша від її питомої поверхневої енергії на величину $T \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta T}$.

3. Властивості поверхні високодисперсних твердих тіл, в тому числі й питома поверхнева енергія, залежить від розміру частинок. В міру зростання ступеня дисперсності матеріалу його поверхнева енергія збільшується.

Висновки

4. Для малих частинок твердого тіла основний вклад у зниження їх температури плавлення вносить аморфізований шар поверхні, в якому рухливість структурних мотивів суттєво вища, ніж в об'ємі.

5. При зменшенні розміру наночастинок золота від 10 до 2,5 нм температура плавлення металу знижується з 1260К до 320К.

Література

1. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Киселев В.Ф., Крылов О.В. – М: Наука, 1978. – 156 с.
2. Петер Булер. Нанотермодинаміка. – СПб: Янус, 2004. – 172 с.
3. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ефимов А.И. и др. – Л.: Химия, 1983.
4. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений. Учеб. пособие для институтов. – М.: Всш. школа, 1973. – 208 с.