

Лекція 2

Тема: Поверхнева енергія високодисперсних матеріалів

Вступ

У наукових публікаціях вживається термін «поверхня речовини». По суті використовувати цей термін слід, коли конденсована речовина межує з вакуумом. На практиці така ситуація реалізується дуже рідко, тому в 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.

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.

Зміст лекції

1. Фізичний зміст поверхневої енергії

Поверхнева енергія відіграє важливу роль при різних фізико-хімічних процесах, зокрема випаровуванні, сублімації або конденсації речовин; переході речовини із однієї фази в другу, адсорбції, дифузії та хімічних реакціях в гетерогенних системах.

Молекули в поверхневому шарі за своїм енергетичним станом відрізняються від молекул в об'ємі речовини. В об'ємі молекули відчувають однакове притягання зі сторони сусідів, внаслідок чого рівнодіюча молекулярних сил в об'ємі фази рівна нулю. Інший результат спостерігається щодо молекул, які знаходяться на поверхні розділу фаз. У даному випадку рівнодіюча молекулярних сил притягання не рівна нулю, причому вона направлена всередину об'єму фази нормально до її поверхні. Отже, молекули на поверхні розділу фаз відрізняються від молекул в об'ємі за енергетичним станом.

Подрібнення твердої речовини приводить до утворення нової поверхні розділу. При цьому частина молекул із об'єму переходить у поверхневий шар. Із досвіду відомо, що для збільшення площі поверхні конденсованої речовини необхідно виконати певну роботу. Це значить, що в поверхневому шарі речовини енергія атомів чи молекул стане вищою, ніж в об'ємі.

Позначимо через U^s надлишок внутрішньої енергії одного моля речовини в її поверхні в порівнянні з внутрішньою енергією U масивного зразка. На збільшення площі поверхні зразка на величину dS треба здійснити певну роботу dW . Із першого закону термодинаміки відомо, що робота dW витрачається не

тільки на підвищення внутрішньої енергії dU^S , але й на теплоту dq , яка виділяється в зовнішнє середовище.

Баланс енергій dW , dU^S , dq є математичним виразом першого закону термодинаміки для зазначеного ізобарно-ізотермічного збільшення площі поверхні речовини:

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

Величина dU^S в даному рівнянні пропорційна до приросту площі поверхні dS :

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

Коефіцієнт пропорційності σ в даному рівнянні показує наскільки зростає надлишок внутрішньої енергії U^S у поверхні одного моля речовини, якщо площу її поверхні збільшити на 1 м^2 . Тому величину σ згідно з рівнянням

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

називають **питомою поверхневою енергією**. Розмірність питомої поверхневої енергії $[\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}]$.

Поділимо ліву і праву частини рівняння (2.1) на dS . За умови сталого тиску і температури отримаємо рівняння:

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

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:

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

Величину σ_w в класичній термодинаміці називають **поверхневим натягом**. Це визначення не узгоджується з розмірністю σ_w $[\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}]$. Крім цього σ_w характеризує роботу зростання поверхні і не є властивістю речовини. Водночас питома поверхнева енергія σ є властивістю речовини.

Дослідним шляхом величину σ_w вимірюють тільки для рідин. Враховуючи те, що значення σ_q є малим порівняно з σ , ним у рівнянні (2.5) можна знехтувати. Тому:

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

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

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

Щоб визначити U^S , необхідно знати питому поверхневу енергію і температурний коефіцієнт $\frac{\delta\sigma}{\delta T}$.

2. Вплив адсорбованих молекул на поверхневу енергію твердого тіла

Експериментальні методи дослідження дозволяють визначити, власне, не енергію геометричної поверхні твердого тіла, а енергію поверхневого деструктованого шару. Адсорбція приводить до зменшення U^S і не витікає з розгляду термодинаміки явища адсорбції. Брунауер, Кантро і Вайзе розраховували зниження поверхневої енергії аморфного SiO_2 за даними теплоти розчинення частково гідратованого силікагелю в флуоритній кислоті. У своїх розрахунках вони вважали, що поверхнева енергія силанольної поверхні U_1^S рівна енергії дегідратованої поверхні U_2^S з віднісанням енергії її гідратації q_r , тобто $U_1^S = U_2^S - q_r$. Тоді поверхнева енергія частково гідратованого оскиду рівна:

$$U^S = U_2^S - q_r \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.8).$$

Допускаючи, що процеси гідратації і дегідратації повністю оборотні, Брунауер визначив значення ентальпії силосканової поверхні $U_2^S = 0,259 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ та значення ентальпії силанольної (гідроксильованої) поверхні $U_1^S = 0,129 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$. Питома теплота гідратації $q_r = 20,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}$. Результати експерименту показали, що внаслідок дегідратації поверхні SiO_2 поверхнева енергія матеріалу збільшувалась. Очевидно, що властивості поверхні високодисперсних твердих тіл, в тому числі й питома поверхнева енергія, повинні залежати від розміру частинок. І це насправді є реальністю, оскільки процеси дегідратації пов'язані зі структурною перебудовою поверхневих тетрадрів. Прийнято вважати, що 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 тетрадрів 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, що підтверджується експериментальними даними. На рис. 2.1 приведені залежності ступеня гідратованості кварцу і силікагелів від питомої поверхні матеріалів.

Для всіх зразків SiO_2 бачимо явну тенденцію до зниження $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ в міру зростання S , тобто зменшення розміру частинок. Залежність $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(S)$ засвідчує зв'язок деформації поверхні, зміну міжатомних відстаней і валентних кутів силосанових містків зі зміною розмірів глобул силікагелю.

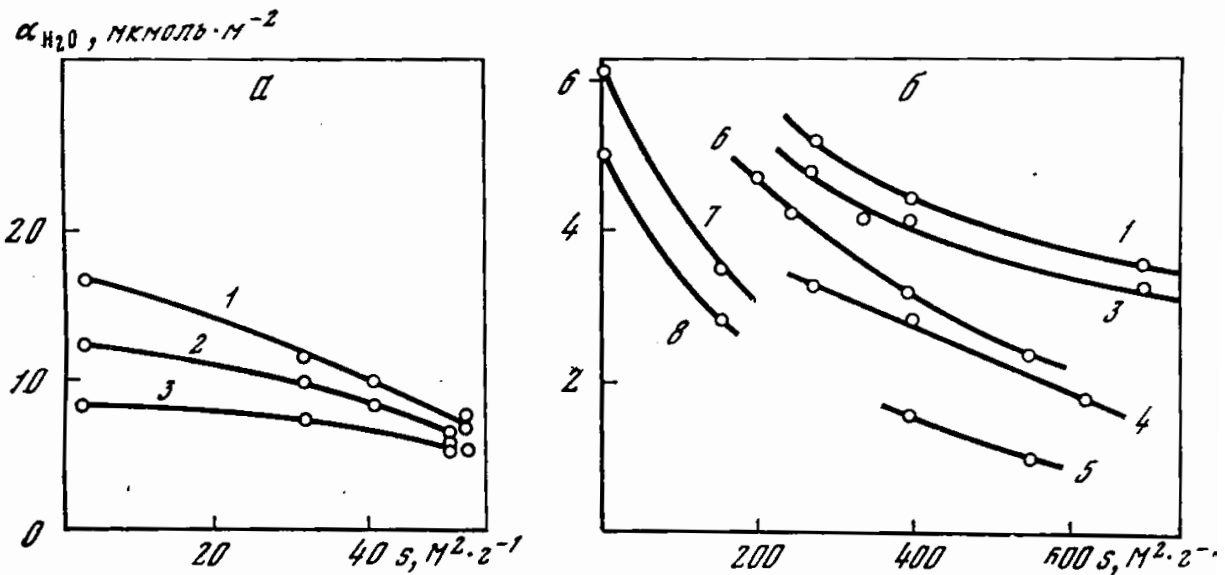


Рис. 2.1. Залежність ступеня гідратації поверхні порошкового кварцу (а) і силікагелів (б) α_{H_2O} від величини питомої поверхні. Дослідні зразки попередньо були дегідратовані у вакуумі за температури 300K (1), 500K (2), 600K (3), 700K (4), 800K (5), 1000K (6), 1200K (7,8)

Оскільки поверхнева енергія згідно з рівнянням (2.8) залежить від концентрації адсорбованої води α_{H_2O} , а вона в свою чергу пов'язана з дисперсністю, тому слід очікувати й залежність U^S від величини питомої поверхні матеріалу. На рис. 2.2 приведені залежності $U^S = f(S)$ для дослідних зразків SiO_2 . Для кожної групи зразків умови температурного прожарювання або їх регідратації були однаковими. Експериментальні дані засвідчують збільшення поверхневої енергії по мірі зростання ступеня дисперсності частинок.

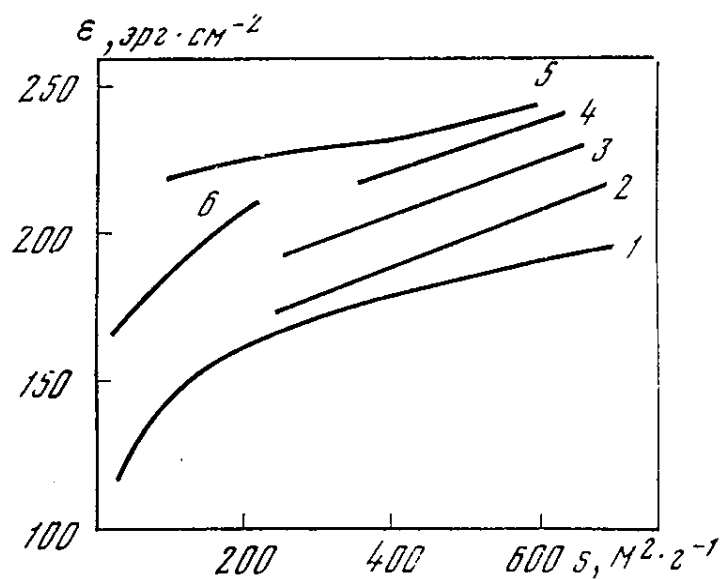


Рис. 2.2. Залежність поверхневої енергії дослідних зразків діоксиду кремнію від величини їх питомої поверхні

3. Залежність температури плавлення матеріалу від ступеня його дисперсності

Релей, досліджуючи пружні властивості континууму (суцільного тіла), дійшов висновку, що виникнення границі розділу спричиняє утворення локалізованих коливних мод, які пізніше були названі релеєвськими поверхневими хвилями. Дослідники Ліфшиц і Розенцвейг на основі мікроскопічної динамічної теорії твердого тіла показали, що при врахуванні поверхні відбувається відщеплення локалізованих поверхневих мод від дозволених для об'єму акустичних та оптичних віток коливань. Низькочастотна мода переходить у релеєвські хвилі, високочастотна – в оптичні моди поверхневого фотонного спектру.

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. В теорії теплоємності твердих тіл не обходяться без уявлень про пружні хвилі в кристалі. У цій теорії 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 $\langle X_V^2 \rangle$, і якщо навіть атоми в об'ємі здійснювати ізотропні коливання, то на поверхні вони можуть бути анізотропними. 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 та об'єму $T_D^S / T_D^V \sim \frac{1}{2}$. У кремнію для грані

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

Збільшення амплітуди коливань поверхневих атомів впливає на їх поверхневу дифузію, самодифузію, а також на температуру плавлення матеріалу.

Відомо, що коефіцієнт поверхневої дифузії:

$$D_S = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2.10),$$

де $E_a = E_0 + E_D$. У випадку атомарно чистої поверхні величина E_0 характеризує енергію активації рухомого атома або вакансії, а E_D – енергію

активації дифузії цієї частинки вздовж поверхні. Для визначення D_s використовували метод радіоактивних міток. Виявилося, що для металів величина енергії активації поверхневої дифузії E_a на порядок менша, ніж для об'єму кристалу.

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.

Екстремальний прояв динамічних властивостей поверхневої фази буде спостерігатися при переході до дисперсних частинок твердого тіла, коли різко збільшується відношення числа поверхневих атомів до числа атомів у об'ємі частинок. Для частинки нанометрового масштабу розміром <5 нм доля атомів у поверхневому шарі товщиною 0,2 нм становить 70-80% від загальної кількості атомів. Фактично частинки даного розміру 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.

На рис. 2.3 наведена графічна 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. Для грубодисперсних частинок золота вона рівна 1336,4К. Цікаво, що наночастинки радіусом $\sim 2,5$ нм практично отримати неможливо, оскільки вони плавляться вже при кімнатній температурі.

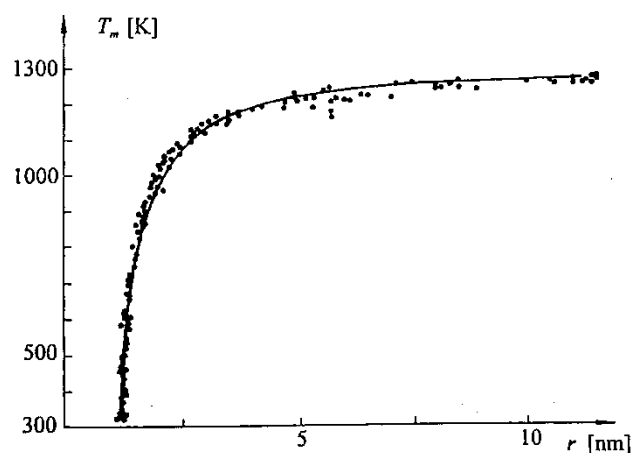


Рис. 2.3. Залежність температури плавлення наночастинок золота від їх радіуса

Булер розрахував поверхневу енергію одного моля золота у формі сфери і сферичних наночастинок. Площа поверхні 1М Au у формі сфери з об'ємом $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ рівна $2,28 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. На цій площі можуть розміститися $3,16 \cdot 10^{16}$ атомів золота. Доля атомів у поверхневому шарі становить $0,525 \cdot 10^{-7}$. За температури 298К внутрішня енергія золота U^V рівна $5680 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оскільки питома поверхнева енергія золота за температури 298К рівна $1,307 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, то його поверхнева енергія рівна $2,98 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а її доля щодо внутрішньої енергії (U^S/U^V) становить $5,34 \cdot 10^{-7}$.

Молярну поверхню сферичних частинок твердих тіл (S^M) розраховують за формулою:

$$S^M = \frac{3V}{r} \quad (2.12),$$

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

У випадку циліндричних частинок молярну поверхню частинок визначають на формулою:

$$S^M = \frac{2V}{r} \quad (2.13).$$

Для наночастинок золота радіусом 50; 5; 0,5 нм величина U^S становить, відповідно, 802; 8010 і 80106 Дж·моль⁻¹. Загальна внутрішня енергія золота для вказаних величин r рівна, відповідно, 6481; 13690; 85786 Дж·моль⁻¹, а доля поверхневої енергії енергії (U^S/U^V) рівна, відповідно, 0,12; 0,58 і 0,93. Отож, 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.
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.

Контрольні запитання

1. У чому полягає фізичний зміст поверхневої енергії?
2. Чи є питома поверхнева енергія σ індивідуальною характеристикою речовини?
3. Чому властивості поверхні твердого тіла, в тому числі й питома поверхнева енергія залежить від ступеня диспергованості матеріалу.
4. Чому дебаївські температури поверхні та об'єму твердого тіла є різними?
5. Суть теорії Ліндемана.
6. У чому полягає ефект амосфізації наночастинок металів та оксидів металів?
7. Запишіть формули для розрахунку молярної поверхні і питомої поверхні сферичних частинок матеріалів.

Тести до лекції 2 «Поверхнева енергія високодисперсних матеріалів»

1. Енергетичний стан молекул у поверхневому шарі та молекул в об'ємі речовини...

- а) однаковий;
- б) різний;
- в) у різних речовинах по-різному;
- г) неможливо визначити.

2. Рівнодіюча молекулярних сил, що діють на молекулу, яка знаходиться в об'ємі фази, рівна:

- а) 1;
- б) 0;
- в) відмінна від нуля;
- г) 22,4.

3. Рівнодіюча молекулярних сил, що діють на молекулу, яка знаходиться на поверхні розділу фаз, рівна:

- а) 0;
- б) 8,31;
- в) 1;
- г) відмінна від нуля.

4. Надлишок внутрішньої енергії одного моля речовини в її поверхні позначається:

- а) W ;
- б) U^S ;
- в) U ;
- г) σ .

5. Математичний вираз першого закону термодинаміки для ізобарно-ізотермічного збільшення площі поверхні речовини має вигляд:

- а) $dW = dU^S + dq$;
- б) $dU^S = dW + dq$;
- в) $dW = dq - dU^S$;
- г) $dW = dU^S - dq$.

6. Питома поверхнева енергія позначається:

- а) W ;
- б) σ ;
- в) U^S ;
- г) U .

7. Фізичний зміст σ :

- а) показує наскільки збільшується надлишок внутрішньої енергії U^S у поверхні одного моля речовини, якщо площу її поверхні збільшити на 1 м^2 ;

- б) показує наскільки збільшується надлишок внутрішньої енергії U^S у поверхні одного моля речовини, якщо площу її поверхні зменшити на 1 м^2 ;
в) показує наскільки зменшується надлишок внутрішньої енергії U^S у поверхні одного моля речовини, якщо площу її поверхні збільшити на 1 м^2 ;
г) жодної правильної відповіді.

8. Вкажіть розмірність питомої поверхневої енергії.

- а) Дж;
б) Дж·моль⁻¹·К⁻¹;
в) Дж·м⁻²;
г) Дж·м.

9. Які термодинамічні параметри мають бути сталими при визначенні питомої поверхневої енергії?

- а) V, T;
б) p, T;
в) p, V;
г) p, V, T.

10. Як позначається поверхневий натяг?

- а) σ ;
б) q ;
в) σ_w ;
г) δ .

11. Які з величин σ і σ_w є властивостями речовини?

- а) тільки σ ;
б) тільки σ_w ;
в) і σ , і σ_w ;
г) жодна.

12. Питома поверхнева енергія при зростанні температури речовин...

- а) залишається сталою;
б) збільшується;
в) зменшується;
г) спочатку збільшується, а потім повільно зменшується.

13. У неізотермічних умовах формула для визначення повної поверхневої енергії має вигляд:

- а) $U^S = \sigma + T \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta T}$;
б) $U^S = \sigma - T \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta T}$;
в) $U^S = T \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta T}$;
г) $U^S = \sigma - \frac{\delta\sigma}{\delta T}$.

14. В міру зростання ступеня дисперсності матеріалу його поверхнева енергія...

- а) зростає;
- б) зменшується;
- в) залишається сталою;
- г) жодної правильної відповіді.

15. Температура Таммана визначається за формулою:

- а) $T_T = 0,5 + 0,3 T_{пл}$;
- б) $T_T = 0,3 - 0,5 T_{пл}$;
- в) $T_T = 0,3 + 0,5 T_{пл}$;
- г) $T_T = 0,5 - 0,3 T_{пл}$.

16. Температура Дебая:

- а) $T_D = \frac{k}{h\nu_{min}}$;
- б) $T_D = \frac{\nu_{max}}{k}$;
- в) $T_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$;
- г) $T_D = \frac{h\nu_{min}}{k}$.

17. Порівняйте середні квадратичні амплітуди коливань атомів на поверхні $\langle X_S^2 \rangle$ і в об'ємі речовини $\langle X_V^2 \rangle$:

- а) $\langle X_S^2 \rangle > \langle X_V^2 \rangle$;
- б) $\langle X_S^2 \rangle < \langle X_V^2 \rangle$;
- в) $\langle X_S^2 \rangle = \langle X_V^2 \rangle$;
- г) різні для кожної речовини.

18. Коефіцієнт поверхневої дифузії визначається за формулою:

- а) $D_S = D_0 \exp(E_a/kT)$;
- б) $D_S = \exp(-E_a/kT)$;
- в) $D_S = D_0 \exp(-E_a/kT)$;
- г) $D_S = -D_0 \exp(E_a/kT)$.

19. У випадку малих частинок основний вклад у зниження температури плавлення вносить:

- а) ступінь гідратації;
- б) поверхневий натяг;
- в) поверхнева енергія;
- г) аморфізований шар.

20. При зменшенні розміру наночастинок золота від 10 до 2,5 нм температура плавлення матеріалу...

- а) зростає з 320К до 1260К;
- б) зменшується з 1260К до 320К;

- в) залишається на рівні 320К;
г) залишається на рівні 1260К.

21. Молекулярну поверхню сферичних частинок твердих тіл розраховують за формулою:

- а) $S^M = \frac{3V}{r}$;
б) $S^M = \frac{2V}{r}$;
в) $S^M = \frac{5V}{r}$;
г) $S^M = \frac{6,2V}{r}$.

22. Молекулярну поверхню циліндричних частинок твердих тіл розраховують за формулою:

- а) $S^M = 3V \cdot r$;
б) $S^M = \frac{2V}{r}$;
в) $S^M = \frac{3r}{V}$;
г) $S^M = V \cdot r^2$.

Відповіді до тестів:

- | | | |
|-------|-------|-------|
| 1. б | 11. а | 21. а |
| 2. б | 12. в | 22. б |
| 3. г | 13. б | |
| 4. б | 14. а | |
| 5. а | 15. б | |
| 6. б | 16. в | |
| 7. а | 17. а | |
| 8. в | 18. в | |
| 9. б | 19. г | |
| 10. в | 20. б | |