

## **Лекція 2**

### **Тема лекції: “Вплив дисперсності твердих тіл на їх фізико-хімічні властивості”**

Тема даної лекції стосується впливу дисперсності твердих тіл на їх фізико-хімічні властивості. У ній звертається увага на те, що із зростанням ступеня дисперсності матеріалу збільшується його поверхнева енергія. Дисперсність речовини не тільки знижує температуру фазових перетворень першого роду, але й призводить до зміни механічних, хімічних та інших її властивостей. На даний час дисперсність розглядають як самостійний термодинамічний параметр системи, який впливає на число її ступенів вільності.

#### **План лекції:**

- 1. Фазові перетворення першого роду.**
- 2. Залежність температури фазового перетворення твердих тіл від ступеня їх дисперсності**
- 3. Правило фаз Гіббса для високодисперсних систем.**

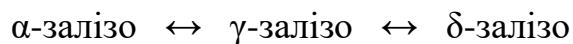
#### **Зміст лекції**

##### **1. Фазові перетворення першого роду**

Деякі речовини можуть існувати в декількох кристалічних фазах, які відрізняються за симетрією структури і за фізико-хімічними властивостями. Дане явище називається поліморфізмом. Кожна з фаз стабільна в певній області температур і тиску. Відносна стійкість різних фаз визначається величиною їх вільної енергії і зовнішніми умовами. Зміна зовнішніх умов приводить до поліморфного перетворення. Під час поліморфного перетворення I роду матеріал виділяє або поглинає теплову енергію, скачком змінює структуру, внутрішню енергію і ентропію. Це в свою чергу спричинює зміну густини матеріалу, його питому теплоємність, електропровідність тощо. До таких перетворень відноситься зміна агрегатного стану речовин – випаровування,

конденсація і плавлення. Поліморфізм матеріалів, що утворені з одного елемента прийнято називати алотропією. Поняття алотропії стосується також некристалічних фаз – кисень і озон, орто- і параводень.

Більшість простих речовин існують в декількох алотропних модифікаціях:



Відомий приклад існування двох модифікацій олова: сіре  $\alpha$ -олово – напівпровідник із структурою типу алмазу і біле  $\beta$ -олово – типовий метал. Біле олово може переохолоджуватися нижче температури фазового перетворення  $13,2^{\circ}\text{C}$  та існувати у вигляді металу достатньо довго. Однак його стан при  $T < 13,2^{\circ}\text{C}$  нестійкий, тому зовнішні фактори можуть спричинити скачкоподібний фазовий перехід, який отримав назву «олов'яна чума». Коефіцієнт хімічного розширення сірого олова в 4 рази більший, ніж у білого, тому біле олово, перетворюючись у сіре, розсипаючись у порошок.

Алотропний перехід графіт  $\leftrightarrow$  алмаз також супроводжується перебудовою кристалічної структури. Алмаз – кристал кубічної структури  $Fd\bar{3}m$ , прозорий, найтвердіший із всіх відомих матеріалів, може бути діелектриком або напівпровідником. Графіт – м'який мінерал чорного кольору, має гексагональну структуру  $S_6 / mmc$ , добре проводить електричний струм. Порівнюючи інші характеристики цих матеріалів можна виявити, що алмаз має більшу питому густину ніж графіт. При фазовому перетворенні алмазу в графіт його об'єм збільшується на 36%.

## 2. Залежність температури фазового перетворення твердих тіл від ступеня їх дисперсності

Ми зазначили, що до фазових перетворень конденсованих речовин відносяться алотропні чи поліморфні перетворення, а також перехід твердих тіл у флюїд (явище плавлення).

Позначимо через  $G_1^d$  і  $G_2^d$  вільну енергію високодисперсних фаз 1 і 2 даної речовини, які мають молярну площу поверхні  $S_1^M$  і  $S_2^M$ . При температурі  $T_{tr}$

фазового перетворення фаза 1 переходить (трансформується) в фазу 2. Даний перехід характеризується рівністю:

$$G_1^d = G_2^d \quad (2.1)$$

Якщо збільшити площу поверхні фази 1 на величину  $dS_1^M$ , то температура фазового перетворення зміниться на величину  $dT_{mp}$ , площа поверхні фази 2 зміниться на  $dS_2^M$ , а вільні енергії  $G_1^d$  і  $G_2^d$  - на  $dG_1^d = dG_1^S$  і  $dG_2^d = dG_2^S$ . Для фазового перетворення речовини за температури  $T_{mp} + dT_{mp}$  справедлива рівність:

$$G_1^d + dG_1^S = G_2^d + dG_2^S \quad (2.2)$$

Віднімемо з даного рівняння (1) і одержимо для фазового перетворення за температури  $T_{mp} + dT_{mp}$  рівність

$$dG_1^S = dG_2^S \quad (2.3)$$

Врахуємо при фазовому перетворенні зміну ентропії матеріалу і питомої поверхневої енергії:

$$dG_1^S = -S_1^S dT_{mp} - \sigma_1 dS_1^M \quad (2.4)$$

$$dG_2^S = -S_2^S dT_{mp} - \sigma_2 dS_2^M \quad (2.5)$$

Врахувавши те, що  $dS_1^M = dS_2^M = dS$  отримуємо вираз

$$\frac{dT_{mp}}{dS} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{S_1^S - S_2^S} \quad (2.6)$$

В даному рівнянні  $S_1^S$  і  $S_2^S$ ,  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  - поверхневі ентропії і питомі поверхневі енергії фаз 1 і 2.

У випадку плавлення речовини рівняння (2.6) можна записати наступним чином:

$$\frac{dT_{mp}}{dS} = \frac{\sigma_L - \sigma_S}{S_L^S - S_S^S} \quad (2.7)$$

Експериментальні дані засвідчують, що при зростанні площі матеріалу температури плавлення οποї речовини зменшується, тобто

$$\left(\frac{dT_{mp}}{dS}\right)_p < 0 \quad (2.8)$$

Це значить, що для речовин в яких  $\sigma_S > \sigma_L$  (наприклад Au, Ag, Cu), буде спостерігатися нерівність  $S_S^S > S_L^S$ , а для речовин в яких  $\sigma_S < \sigma_L$  (наприклад Si, Bi), буде спостерігатися нерівність  $S_S^S < S_L^S$ .

Для сферичних частинок зміна молярної поверхні пов'язана з радіусом частинок  $r$  залежністю:

$$dS = \frac{3V}{r^2} dr \quad (2.9)$$

де  $V$  – молярний об'єм речовини.

Після підстановки даного рівняння в (2.7) отримаємо:

$$\frac{dT_{nl}}{dr} = \frac{3V(\sigma_L - \sigma_S)}{(S_L^S - S_S^S)r^2} \quad (2.10)$$

Для нитковидних частинок залежність  $dS = f(r)$  має вигляд

$$dS = \frac{2V}{r^2} dr \quad (2.11)$$

Введемо позначення

$$\mathcal{L}_m = \frac{\sigma_L - \sigma_S}{S_L^S - S_S^S} = \frac{\Delta\phi_l \sigma}{\Delta\phi_l S^S} \quad (2.12),$$

яке містить тільки термодинамічні характеристики процесу плавлення і тому назвемо величину  $\mathcal{L}_m$  термодинамічним коефіцієнтом плавлення. Із врахуванням цього рівняння (2.10) набувають вигляду:

$$\frac{dT_{nl}}{dr} = \mathcal{L}_m \frac{3V}{r^2} \quad (2.13)$$

Використовуючи графічну залежність  $T_{nl} = f(r)$  (Рис 2.1) і рівняння (2.12) розрахуємо коефіцієнт  $\mathcal{L}_m$  при різних значеннях  $r$  для наночастинок золота.

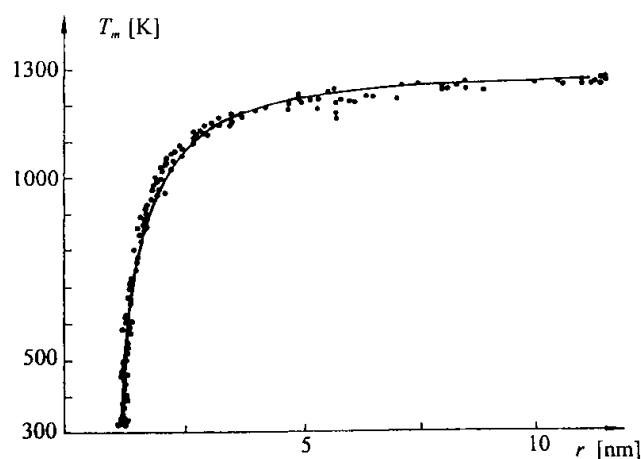


Рис.2.1. Залежність температури плавлення золота від радіусу його частинок [ 1 ]

Значення коефіцієнта  $\mathcal{L}_m$  і величини  $\Delta_{\text{фл}}S^S$  для золота

$r \cdot 10^{-9}$ [м]	$T_m$ [К]	$(dT_m/dr) \cdot 10^{-9}$ [К·м <sup>-1</sup> ]	$\alpha_m$ [К·моль·м <sup>-2</sup> ]	$\Delta_{\text{fus}}\sigma$ [Дж·м <sup>-2</sup> ]	$\Delta_{\text{fus}}S^S$ [Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> ]
1.122	400	1821	0.0746	-0.033	-0.442
1.163	500	1363	0.0592	-0.034	-0.574
1.203	600	1091	0.0499	-0.035	-0.701
1.326	700	857	0.0470	-0.036	-0.766
1.488	800	633	0.0432	-0.036	-0.833
1.692	900	393	0.0342	-0.037	-1.082
2.081	1000	235	0.0307	-0.038	-1.238
2.961	1100	99	0.0256	-0.039	-1.523
4.160	1200	46	0.0234	-0.039	-1.667
6.700	1250	12.5	0.0164	-0.039	-2.378

Дальше з допомогою відомих значень  $\Delta_{\text{фл}}\sigma$  і рівняння (2.12) розрахуємо величину  $\Delta_{\text{фл}}S^S$ . Одержані результати приведені у таблиці 2.1. Із таблиці бачимо, що коефіцієнт  $\mathcal{L}_m$  збільшується при зменшенні радіуса капель і температури плавлення Au. Це пов'язано в основному з зменшенням абсолютного значення  $\Delta_{\text{фл}}S^S$ .

При нагріванні високодисперсного матеріалу, атоми, що знаходяться на поверхні коливаються з більшою амплітудою, ніж атоми в об'ємі частинок. Прийнято вважати, що плавлення матеріалу відбувається тоді, коли середньоквадратичне зміщення атомів  $\langle \Delta x^2 \rangle$  досягає критичної величини. Атоми на поверхні частинок коливаються більш активно, оскільки їх рух не обмежується сусідніми атомами, тому вони першими набувають стану плавлення.

Характерно, що в наночастинках металічного марганцю за нормальних умов присутня кубічна  $\beta$ -фаза, яка в масивних зразках існує тільки при температурі  $> 700$  °С. Дане явище пояснюється тим, що в умовах, які обумовлюють утворення високодисперсного матеріалу, малі частинки знижують свою поверхневу енергію, формуючи фазу з більшою питомою поверхнею, оскільки питома поверхня частинок  $S_n$ , їх радіус  $r$  і густина матеріалу  $\rho$  взаємопов'язані:

$$S = \frac{3}{\rho r} \quad (2.14).$$

Утворення фаз із більшою питомою густиною спостерігається для наночастинок Nb, Mo, W та інших металів.

### 3. Правило фаз Гіббса для високодисперсних систем.

Збільшення числа поверхневих атомів із зростанням дисперсності частинок приводить до підвищення теплоємності речовини. *Питомою теплоємністю даної речовини* називають кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 г речовини на 1°C. Якщо  $Q$  – кількість теплоти передана тілу масою  $m$  при нагріванні його від температури  $T_1$  до  $T_2$ , то питомою теплоємністю в даному інтервалі температур

$$C = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \quad (2.15).$$

Отож зростання дисперсності речовини приводить до зміни її термодинамічного стану – збільшення хімічного потенціалу, вільної енергії тощо. Із цього можна зробити висновок, що дисперсність є самостійним термодинамічним параметром стану системи. Однак наявність у системі нових параметрів стану зумовлює зростання її варіантності, тобто числа ступенів вільності. За визначенням число ступенів вільності дорівнює числу інтенсивних термодинамічних параметрів стану (тиск, температура та концентрація компонентів), які можна довільно змінювати, але в певних межах, не змінюючи числа та виду фаз, що перебувають у рівновазі. Рівняння, яке пов'язує число ступенів вільності системи ( $C$ ) з кількістю компонентів ( $K$ ) і числом зовнішніх параметрів ( $N$ ) називається правилом фаз Гіббса або основним законом фазової рівноваги.

У загальному вигляді правило фаз записується рівнянням:

$$C + \Phi = K + N \quad (2.16).$$

Воно формулюється таким чином: сума числа ступенів вільності системи і числа її фаз рівна сумі числа незалежних компонентів і числа зовнішніх факторів, що впливають на рівновагу цієї системи.

У випадку, коли на рівноважну термодинамічної системи впливають лише температура і тиск, число ступенів вільності дорівнює числу компонентів мінус число фаз плюс два:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.17).$$

Правило фаз дозволяє визначити, яке число незалежних змінних (температура, тиск, концентрація) можна змінити, щоб не порушити рівноважний стан системи. Наприклад, для однокомпонентної системи, при числі фаз рівному трьом, число ступенів вільності дорівнює нулю.

*Компонентами* називають речовини, які необхідні для складання даної системи, або є незалежними її складовими частинами. При впливі дисперсності на рівновагу системи рівняння (16) набуває вигляду:

$$C = K - \Phi + 3 \quad (2.18).$$

У системі вода – водяна пара,  $K=1$  (вода), а  $\Phi=2$  (рідина і пара). Якщо не враховувати дисперсність капель води, то згідно правила фаз Гіббса система моноваріантна ( $C=1$ ). Однак, відповідно рівняння Кельвіна, тиск насиченої пари задається не лише температурою, але й радіусом капель ( $r$ ). На поверхні дрібних капель пара конденсується при тиску ( $P$ ) більшому за тиск насиченої пари над рівною поверхнею ( $P_s$ ):

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{2\sigma V_M}{rTR} \quad (2.19),$$

тому в даному разі система двоваріантна ( $C=2$ ).

### **Висновки**

1. Зростання ступеня дисперсності матеріалу, а саме зменшення розміру його частинок до нанометрового масштабу і відповідно збільшення їх питомої поверхні, приводить також і до зростання питомої поверхневої енергії, яка у свою чергу зумовлює зміну температури фазових перетворень та інших характеристик речовини.
2. Дисперсність є самостійним термодинамічним параметром системи і впливає на число її ступенів вільності.

## Література

1. Булер П. Нанотермодинамика. СПб: Янус, 2004. – 171 с.
2. Мчедлов–Петросян М.О. Колоїдна хімія: підручник / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В.Лебідь; за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2010. – 500 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

## Контрольні запитання

1. Чому фазове перетворення першого роду супроводжується виділенням або поглинанням теплової енергії? В чому полягає фізичний зміст ентропії?
2. Які ви знаєте поліморфні модифікації Карбону?
3. Чому на даний час дисперсність розглядають як самостійний термодинамічний параметр?
4. Поясніть, чим зумовлена присутність у порошкових матеріалах Mn, Nb, Mo та N за нормальних умов відповідних високотемпературних фаз?
5. Сформулюйте та проаналізуйте правило фаз Гіббса. Запишіть рівняння рівноваги системи, на яку впливають три зовнішні фактори: тиск, температура і дисперсність.





