

TERMODINAMIKA POVRŠIN TRDNIH SNOVI

Laila Čakare-Samardžija

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Površine trdnih snovi imajo pomembno vlogo v različnih procesih, kot so difuzija, raztapljanje, mešanje, omočenje, adsorpcija itd. Poznanje termodinamskih lastnosti površin, ki jih največkrat izražamo z Gibbsovo prosto energijo ali kemijskim potencialom, je značilno za različne tehnološke procese, vendar obstaja le malo analizičnih metod za oceno lastnosti površin trdnih snovi. V prispevku so v kratkem opisani nekateri značilni primeri iz termodinamike površin trdnih snovi.

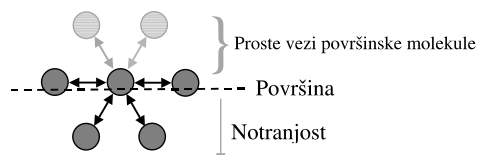
Thermodynamics of solid surfaces

ABSTRACT

The surfaces of solids play a significant role in various processes, for example diffusion, dissolving, wetting, adsorption etc. The knowledge of thermodynamic properties of surfaces, typically described by Gibbs free energy and/or chemical potential, is important for different technological processes. However, still a limited number of analytical methods for determination of thermodynamic surface properties are available. In this paper a short overview of some characteristic examples from the thermodynamics of solid surfaces are described.

1 UVOD

Na prosti površini se okolica posameznega atoma znatno razlikuje od okolice atoma v notranjosti snovi (slika 1). Posamezen atom je obdan z manj sosedi, ki so poleg tega tudi bolj anizotropno razporejeni kot v notranjosti snovi. To se seveda izraža na lastnostih površin.



Slika 1: Molekulske (atomske) vezi na površini so šibkejše v primerjavi z notranjostjo snovi

Atom na prosti površini trdnine ima večjo energijo kot atom v notranjosti kristala zaradi šibkejših vezi. Iz tega izhaja, da je energijsko neugodno prenesti molekulo (atom) iz notranjosti na površino. Tudi ustvarjanje nove površine s spreminjanjem geometrije faze je energijsko neugodno. Prilagodljivi objekti (npr. kapljice tekočine) zato pridobijo obliko z najmanjšo površinsko energijo.

Vsota vseh presežnih energij atomov na površini glede na atome znotraj kristala je enaka površinski energiji γ . Najuporabnejši zapis površinske energije je na osnovi Gibbsove proste energije:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (1)$$

Pri konstantnem tlaku in temperaturi je:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (2)$$

2 POVRŠINSKE ENERGIJE TRDNIH SNOVI

Pri trdnih snoveh je potrebno delo za tvorbo površine (površinska energija) γ odvisno od števila prekinjenih vezi na atom ter od števila atomov na enoto površine. Torej je površinska energija odvisna od kristalografske ravnine.

Vezavna energija atoma trdne snovi je posledica števila kemijskih vezi z najbližjimi sosedi. Tako je energija ene vezi ε naslednja:

$$\varepsilon = \frac{2\Delta H_s}{ZN_A} \quad (3)$$

kjer je ε energija ene vezi (vezavna energija atoma), ΔH_s molska entalpija sublimacije (vse vezi so prekinjene), Z koordinacijsko število in N_A Avogadrovo število. Produkt $ZN_A/2$ pomeni število vezi na mol.

Delo za tvorbo površine na površinski atom (W) je enako produktu vezavne energije atoma in števila prekinjenih vezi na atom (ki je odvisno od kristalne ravnine) deljeno z 2, ker se pri tem tvorijo dve površini.

Tako je površinska energija γ trdne snovi naslednja:

$$\gamma = W(N/A) \quad (4)$$

kjer je N število efektivnih atomov in A površina. N in A sta odvisna od kristalne ravnine.

3 UKRIVLJENOST POVRŠINE

Pri enokomponentnem sistemu si oglejmo fazi 1 in 2, ki sta ločeni s površino S (slika 2).

Če se ta površina premakne od A proti B , se prostornina oz. mase faz 1 in 2 spremenijo: prostornina faze 2 se poveča, faza 1 pa zmanjša. Celotna sprememba Gibbsove proste energije je:

$$dG = G_1^m dm_1 + G_2^m dm_2 + \gamma dA = dW_{rev} \quad (5)$$

V ravnotežju je $dW_{rev} = 0$. V enokomponentnem sistemu je molska Gibbsova prosta energija enaka parcialni molski Gibbsovi prosti energiji (kemijski potencial μ), $\mu = G^m$.



Slika 2: Enokomponentni sistem s fazama 1 in 2

Povečanje mase faze 2 je enako zmanjšanju mase faze 1 ($m_2 + m = m_1 - m$); razliko v masi zapišemo kar z dm :

$$\begin{aligned} -\mu_1 dm + \mu_2 dm + \gamma dA &= 0 \\ (-\mu_1 + \mu_2) dm &= -\gamma dA \\ \mu_1 - \mu_2 &= \frac{\gamma dA}{dm} \end{aligned} \quad (6)$$

Pri ravni površini (neskončno velik polmer) se ploščina površine fazne meje ne spremeni pri gibanju od A do B (sprememba površine $dA = 0$).

Sledi: $\mu_1 - \mu_2 = 0 \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_\infty$

Tako je pri ravni površini kemijski potencial faze 1 enak kemijskemu potencialu faze 2.

Za ukrivljeno površino to ne velja. Ploščina površine se spremeni ($dA \neq 0$), ko se meja med fazama 2 in 1 premakne (slika 3). Z vstavitvijo molske prostornine V_m ($dm = dV/V_m$) v enačbo (6) dobimo:

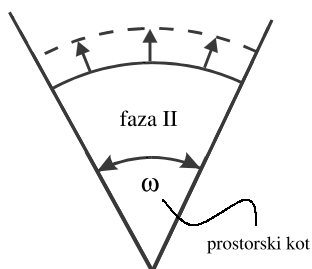
$$\mu_1 - \mu_2 = V_m \gamma \frac{dA}{dV}$$

Za krogelno površino velja:

$$V = \frac{\omega r^3}{3} \quad \text{in} \quad A = \omega r^2$$

kjer je ω prostorski kot izseka trdne snovi, ki obdaja del obravnavane površine. Sledi:

$$dV = \omega r^2 dr \quad \text{in} \quad dA = 2\omega r dr \quad \text{in} \quad \frac{dA}{dV} = \frac{2}{r}$$



Slika 3: Gibanje krogelne površine z določenim polmerom ukrivljenosti

Pri ukrivljenih površinah je:

$$\mu_1 - \mu_2 = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

kjer je V_m molska prostornina in γ medfazna (površinska) energija med fazama 1 in 2.

Tako je kemijski potencial materiala s polmerom ukrivljenosti r večji od kemijskega potenciala istega materiala z neskončnim polmerom.

$$\mu_1 - \mu_2 = \mu_r - \mu_\infty = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (8)$$

Razlika kemijskih potencialov v odvisnosti od srednje ukrivljenosti površine k je enaka:

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

Tako dobi enačba (8) naslednjo obliko:

$$\mu_r - \mu_\infty = 2V_m \gamma k \quad (10)$$

Enačbo (8) lahko izpeljemo tudi z uporabo mehanskega dokaza v kombinaciji s termodinamiko. Za povečanje površine je potrebno delo pV , kjer je za povečanje velikosti milnega mehurčka potreben dodaten pritisk ($\Delta p = p_i - p_o$) (slika 4).

Delo, ki je potrebno za povečanje ploščine površine, je:

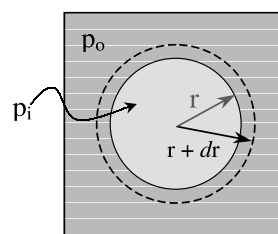
$$dW = \gamma dA = \gamma d(4\pi r^2) = 8\pi \gamma r dr \quad (11)$$

delo pV pa je:

$$\Delta p dV = \Delta p d[(4/3)\pi r^3] = \Delta p (4\pi r^2 dr) \quad (12)$$

Desni strani enačb (11) in (12) sta enaki, iz česar izhaja:

$$\Delta p = 2 \frac{\gamma}{r} \quad (13)$$



Slika 4: Povečanje milnega mehurčka

Ta povečan tlak na kondenzirano fazo je povezan z razliko kemijskih potencialov:

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

pri konstantni temperaturi se izraz poenostavi v $d\mu = V_m dp$.

Po integraciji dobimo:

$$\mu_r - \mu_\infty = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (14)$$

Tako smo še enkrat dokazali, da je kemijski potencial snovi s polmerom ukrivljenosti r večji od kemijskega potenciala iste snovi z neskončnim polmerom.

3.1 Parni tlak

Če je snov v kondenziranem stanju, je v ravnotežju s svojimi parami. Kemijski potencial kondenzirane snovi μ_k pa je enak kemijskemu potencialu njenih par μ_p , torej je: $\mu_k = \mu_p$. To velja za ravno in ukrivljeno površino. Iz enačbe (12) izhaja:

$$\mu_{k,r} - \mu_{k,\infty} = \mu_{p,r} - \mu_{p,\infty} = V_m \frac{2\gamma}{r}$$

Iz definicije za fugativnost izhaja:

$$\mu_{k,r} - \mu_{k,\infty} = \mu_{p,r} - \mu_{p,\infty} = RT \ln \frac{f_r}{f_\infty} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad (15)$$

Zadnji enačaj velja, če se pare obnašajo kot idealni plin.

$$V_m \frac{2\gamma}{r} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad \text{in} \quad \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2V_m \gamma}{RT r} \quad (16)$$

Parni tlak okroglega delca je odvisen od njegovega polmera. Manjši delci z manjšim polmerom ukrivljenosti imajo višje parne tlake, večji pa manjše. Torej: manjši delci lažje izparijo kot večji. Plinske molekule bodo difundirale od manjših k večjim delcem. Večji delci bodo zrasli, manjši pa se bodo skrčili.

3.2 Topnost majhnih delcev

Topnost majhnih okroglih delcev narašča, če se zmanjšuje njihova velikost oz. polmer. To je posledica spremembe kemijskega potenciala, ki je odvisen od polmera ukrivljenosti.

$$\mu_{B,r} - \mu_{B,\infty} = V_m \frac{2\gamma_{\alpha-\beta}}{r} \quad (17)$$

kjer je $\gamma_{\alpha-\beta}$ medfazna energija med čistim B in α -fazo.

Če je vzorec pri visoki temperaturi, kjer je velika gibljivost atomov, se bodo majhni delci nagibali k raztapljanju, večji pa bodo rastle. Proces je znan kot groba rast ali Ostwaldovo zorenje.

3.3 Temperatura taljenja majhnih delcev

Konica ledene sveče se topi prej kot sama ledena sveča. Isti pojav opazimo pri igli. Temperatura taljenja konice igle se razlikuje od tališča same igle. Pomagamo si lahko z analogijo z milnim mehurčkom in upoštevamo, da sta tlaka v trdni snovi in tekočini v podobni medsebojni odvisnosti:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{l-s}}{r}; \quad \Delta p = p_s - p_l \quad \text{in} \quad p_s = p_l + \frac{2\gamma_{l-s}}{r} \quad (18)$$

Ta povečan tlak se prenaša na razliko kemijskih potencialov, ker velja:

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (19)$$

Enačbi ravnotežja sta: $T_s = T_l$ in $\mu_s = \mu_l$. Iz tega izhaja:

$$V_m^l dp_l - S_m^l dT = V_m^s d\left(p_l + \frac{2\gamma_{l-s}}{r}\right) - S_m^s dT$$

Privzamemo, da celotna sprememba tlaka v tekočini ni pomembna ($dp_l = 0$) in da je entropija taljenja enaka izrazu: $S_m^l - S_m^s = \Delta S_m$:

$$\Delta S_m dT = 2S_m^s \gamma_{l-s} \frac{dr}{r^2} \quad (20)$$

Enačbo integriramo od T_∞ do T_r (privzamemo, da je entropija taljenja konstantna v majhnem temperaturnem območju). Upoštevamo še, da je entropija taljenja:

$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$ in dobimo:

$$\Delta T = \frac{2V_m^s \gamma_{l-s} T_m}{\Delta H_m} \cdot \frac{1}{r} \quad (21)$$

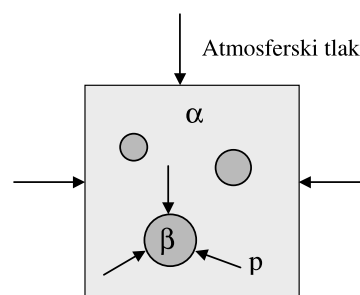
Iz zgornje enačbe je razvidno, da je sprememba temperature taljenja majhnih okroglih delcev obratno sorazmerna njihovem polmeru. Podoben sklep velja tudi za ukrivljene površine. Temperatura taljenja majhnih ukrivljenih delcev je obratno sorazmerna s polmerom ukrivljenosti oz. z vsoto recipročnih vrednosti osnovnih polmerov ukrivljenosti:

$$\Delta T \propto \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

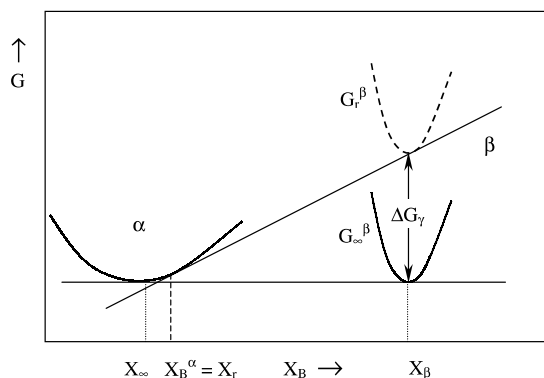
3.4 Vpliv medfazne površine na ravnotežje

Krivulje prostih energij (slika 6) so narisane na osnovi molskih prostih energij neskončno velike količine snovi popolnega monokristala. Površine, meje zrn in medfazne površine so pri tem zanemarjene. Medfazne površine lahko postanejo izredno pomembne v zgodnjih stadijih faznih premen, ko na primer ena faza β nastopa v zelo finih delcih v drugi fazi α , kot prikazuje slika 5.

Če deluje α -faza s tlakom 1 bar, je β -faza izpostavljena dodatnemu tlaku Δp zaradi ukrivljenosti fazne meje α/β , ravno tako kot izvaja milni mehurček



Slika 5: Vpliv medfazne površinske energije na topnost majhnih delcev



Slika 6: Vpliv medfazne površinske energije na topnost majhnih delcev

dodatni tlak Δp na svojo prostornino. Če je γ medfazna (α/β) energija, delčki pa so okrogli z radijem r , je Δp približno:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Gibbsova prosta energija po definiciji vsebuje izraz pV , tako da povečanje tlaka p povzroči povečanje proste energije G . Iz enačbe:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (22)$$

je pri konstantni temperaturi:

$$dG = Vdp \quad \text{oz.} \quad \Delta G = V\Delta p$$

Tako se krivulja β na diagramu (slika 6) premakne za:

$$\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (23)$$

kjer je V_m molska prostornina faze β .

To povečanje proste energije zaradi medfazne energije je poznano kot kapilarni učinek ali Gibbs – Thomsonov učinek. Ta pojem je zelo primeren za okrogle tekoče delce. Manj primeren je za trdne delce, ker so le-ti večinoma nesferični.

Pomembna praktična posledica Gibbs-Thomsonovega učinka je, da je topnost faze β v fazi α odvisna od velikosti delcev β -faze. Zares velike razlike v topnosti lahko nastanejo za delce v območju njihovih polmerov med 1 in 100 nm. Za delce, vidne pod optičnim mikroskopom ($r > 1 \mu\text{m}$), so kapilarni učinki zelo majhni.

Sklenemo lahko, da ukrivljenost površine delcev vpliva na njihov parni tlak, topnost in temperaturo taljenja. V vseh primerih je pomembna reakcijska površina. Ploščina površine s polmerom ukrivljenosti r je večja od ploščine površine z neskončnim polmerom (ravna površina).

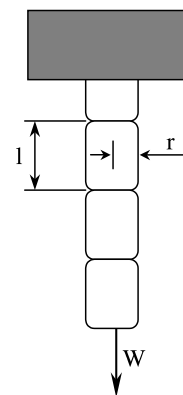
Če imamo površino s polmerom ukrivljenosti r , deluje topilo na veliko površino in majhno maso. Podobno je v primeru taljenja, kjer se delci z veliko površino in majhno maso stalijo hitreje.

4 MERJENJE POVRŠINSKE ENERGIJE TRDNIH SNOVI

Meritve površinske energije trdnih snovi so precej težje kot pri kapljevinah. Najbolj neposredna metoda, ki pa je uporabna le za krhke materiale, je meritev sile, potrebne za napredovanje razcepne razpoke. Pri kovinah je najuporabnejša metoda "ničelnega lezenja", pri kateri merimo silo, ki je potrebna za preprečitev težnje tanke žice ali folije, da bi zaradi površinske napetosti zmanjšala svojo površino. Poleg teh dveh metod, ki sta absolutni, ker merimo le zunanje sile, je še nekaj drugih metod.

4.1 Metoda ničelnega lezenja

Metoda je najprimernejša za materiale, pri katerih površinska energija ni izrazita funkcija kristalnih ravnin (hkl) in ki jih je mogoče pripraviti v obliki tankih folij ali žic s polmerom nekaj stotink mm, kot npr. večino kubičnih kovin. Meritve so možne le pri dovolj visokih temperaturah, ko so gibljivosti atomov dovolj velike. Za meritve uporabljamo žice z bambusno strukturo (z brazdami na presekih horizontalnih mej med zrni s cilindrično površino žice) (slika 7). Pri poskusu izmerimo raztezek ali skrček žice pri visoki temperaturi in pri različnih obremenitvah.



Slika 7: Meritev γ z metodo ničelnega lezenja

V energijskem ravnotežju v žici velja:

$$mgdl = \gamma dA, \quad (24)$$

Površina žice $A = 2\pi rl$ se spreminja zaradi spremembe polmera in dolžine:

$$dA = 2\pi(rdl + ldr) \quad (25)$$

Pri tem je prostornina žice $V = \pi r^2 l$ konstantna. Iz $dV = 0$ izhaja:

$$dr = -\frac{r}{2l} dl \quad (26)$$

S kombinacijo enačb (24), (25) in (26) dobimo:

$$\gamma = \frac{mg}{\pi r} \quad (27)$$

Ko se vzorec raztegne, se spremeni površinska energija meje zrna:

$$-\delta W_{mz} = dG_{mz}$$

$$-(mg)_{mz} dl = \gamma_{mz} d(A_{mz}) \quad (28)$$

kjer je G_{mz} površinska Gibsova prosta energija meje zrna, γ_{mz} površinska energija meje zrna in A_{mz} celotna površina (ploščina) meje zrna. Desna stran enačbe pa je enaka

$$dG_{mz} = \gamma_{mz} d(n\pi r^2), \quad (29)$$

kjer je n število mej zrn na enoto dolžine.

Po preureditvi enačb (28) in (29) ter integraciji dobimo:

$$(mg)_{mz} = \frac{n\pi r^2 \gamma_{mz}}{l} \quad (30)$$

Sila uteži $F = mg$ deluje na površino in na meje zrna:

$$F = mg = (mg)_{\text{površinska energija}} + (mg)_{\text{meje zrna}} \quad (31)$$

in z upoštevanjem enačbe (27) je:

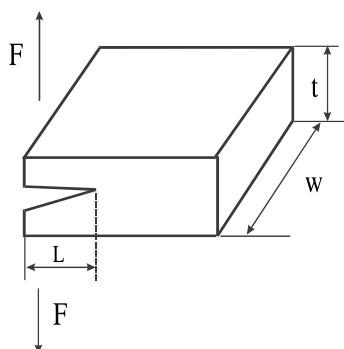
$$mg = \pi\gamma r - \frac{n\pi r^2 \gamma_{mz}}{l} \quad (32)$$

Monokristalne žice pri enakih napetostih ne kažejo opaznega lezenja, torej so meje zrn potrebne za izvedbo takšnih meritev.

S to tehniko merimo površinske energije v primeru kombinacije trdna snov – para (γ) ter površinsko energijo trdne snovi (γ_{mz}), ki je odvisna od izpostavljene kristalografske ravnine.

4.2 Meritve površinske energije iz cepilnih eksperimentov

Zaradi definicije površinske energije kot reverzibilnega dela za formiranje ploskovne enote nove površine je meritev dela, potrebnega za formiranje dveh novih površin, najbližje izhodiščem za teorijski izračun γ . Sistem, prikazan na sliki 8, je med učinkovanjem sile F stabilen, dokler je med širjenjem razpoke zmanjšanje elastične energije, opravljene v kristalu, manjše od odgovarjajočega povečanja proste



Slika 8: Meritev γ s cepljenjem kristala

energije zaradi nastanka dveh novih površin. F počasi povečamo do nastopa nestabilnosti. S približkom, da je nakopičena energija enaka energiji dveh krakov, je:

$$\gamma = \frac{6F^2 L^2}{Ew^2 t^3} \quad (33)$$

kjer je E Youngov modul, L (začetna) dolžina razpoke, w širina in t debelina kristala.

Glavno težavo pri interpretaciji rezultatov teh meritev povzročata ireverzibilna narava procesa cepljenja. Da bi bil proces čim bližje reverzibilnemu, bi moralo cepljenje potekati z ekstremno majhnimi hitrostmi in v okolju, v katerem ni možna absorpcija plinov. Ireverzibilnost povzročajo še disipativni procesi: plastična deformacija, širjenje zvočnega valovanja iz potujočega vrha razpoke, tvorba dislokacij in točkastih napak in toplotni tok v okolico. Metoda daje natančnejše rezultate pri temperaturi tekočega helija in v ultravisokem vakuumu (v teh razmerah je potrebno enačbo (33) modificirati).

5 RELATIVNE POVRŠINSKE ENERGIJE

Relativne površinske energije med trdnimi fazami lahko ugotovimo z merjenjem kotov med njimi (faze v ravnotežju). Relativne površinske energije (slika 9) so:

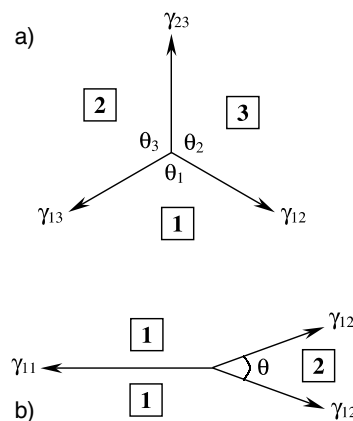
$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\gamma_{13}}{\sin \theta_2} \quad (34)$$

Če sta dve fazi enaki (slika 10), je:

$$\gamma_{11} = 2 \gamma_{12} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (35)$$

kjer je γ_{11} energija meje zrna, γ_{12} površinska energija trdne snovi na meji s svojimi parami in θ kot brazde.

Zadnji primer je pomemben pri ugotavljanju energije meje zrna pri toplotnem jedkanju, kadar se razvijejo brazde, kjer meje zrn prečkajo proste površine.



Slika 9: Trifazno ravnotežje (a) in dvofazno ravnotežje (b)

6 OMOČENJE POVRŠIN

Omočljivost površin trdnih snovi je definirana kot sposobnost tekočine, da se razprostira po površini trdne ali tekoče snovi, ki v njej ni topna oz. se z njo ne meša. Stični kot (θ) je mera za omočljivost trdnih snovi. Kapljica tekočine se na trdni površini pod določenimi pogoji oblikuje v lečo, pri čemer je stični kot tisti, ki ga z osnovno ploskvijo tvori tangenta na površino leče ob stiku kapljevine s trdno površino. Ravnesje sil prikazuje slika 10, opisuje pa ga Youngova enačba:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s,v} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,v}} \quad (36)$$

kjer je $\gamma_{s,v}$ prosta površinska energija trdne snovi na meji s svojimi parami, $\gamma_{s,l}$ medpovršinska energija na mejni površini trdna snov/tekočina in $\gamma_{l,v}$ prosta površinska energija tekočine na mejni površini tekočina/para.

Stični kot lahko zavzame vrednost od 0° do 180° . Če je vrednost manjša od 90° , tekočina omoči trdno snov (slika 10a in c). V tem primeru je kosinus stičnega kota pozitiven. Tekočina popolnoma omoči trdno snov, če se razlije po površini, tako da je $\theta = 0^\circ$ in $\cos \theta = 1$ (slika 10c). Podoben mejni primer je popolno neomočenje, ko je $\theta = 180^\circ$, ker se med trdno površino in tekočino vrine zrak (slika 10d).

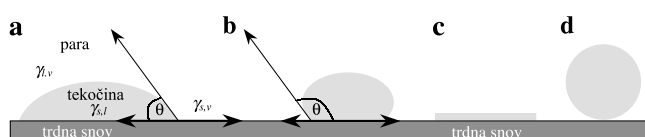
S podobno metodo merimo medfazno energijo med trdno snovjo in talino. Obliko kapljice staljene kovine na ravni površini (v električni peči) se ugotovi s fotografiranjem v talilnem mikroskopu. Kot omočenja se lahko neposredno izmeri, ali pa se izračuna iz dimenzije kapljice.

Fowkes je razvil metodo, s katero iz podakov omočenja lahko izračunamo površinsko energijo trdnih snovi kot vsoto polarnega in nepolarnega prispevka:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (37)$$

kjer je γ^d delež nepolarnih (disperzijskih) sil k prosti površinski energiji tekoče ali trdne snovi, γ^p pa delež polarnih sil prosti površinski energiji tekoče ali trdne snovi.

Za izračun γ_s^d in γ_s^p določene trdne snovi moramo na trdni snovi izmeriti stični kot z najmanj dvema



Slika 10: Kapljica tekočine na trdni snovi in različne stopnje omočenja

različnima tekočinama z znanima γ_l^d in γ_l^p . Pri računanju uporabljamo naslednjo enačbo:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (38)$$

kjer sta γ_l^p in γ_l^d polarni in nepolarni prispevek k prosti površinski energiji tekočine, γ_s^p in γ_s^d pa polarni in nepolarni prispevek k prosti površinski energiji trdne snovi.

Bolj kompleksno razčlenitev proste površinske energije prinaša teorija neaditivnih komponent – van Ossova metoda. Prosto površinsko energijo tudi pri tej metodi delimo na nepolarne in polarne prispevke. Polarni prispevki k prosti površinski energiji so združeni še v kislinosko-bazični komponenti.

7 ADSORPCIJA

Na prosti površini je posamezen atom obdan z manj sosedi, ki so poleg tega tudi bolj anizotropno razporejeni kot v notranjosti snovi (slika 11). Atom na prosti površini trdnine ima večjo energijo kot atom v notranjosti kristala zaradi šibkejše vezi. Površinska energija se zmanjšuje z adsorpcijo.

7.1 Gibbsova adsorpcijska izoterma

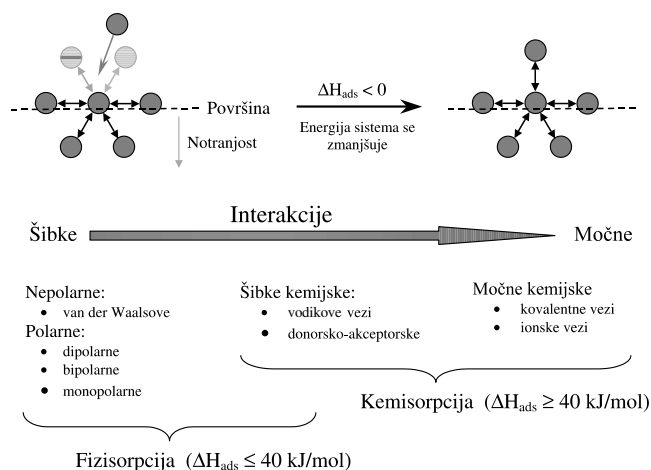
Gibbsova adsorpcijska izoterma obravnava adsorpcijsko vedenje komponente oz. njen vpliv na površinsko energijo trdne snovi, kjer se le-ta adsorbira.

Gibbs je definiral adsorpcijo komponente i na fazni mejni površini (y):

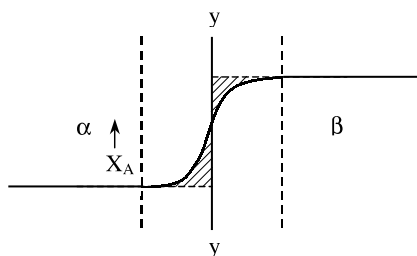
$$\Gamma_i = n_i/A \quad (39)$$

kjer je n_i količina komponente i in A fazna mejna površina (slika 12).

Za dvokomponentni sistem, kjer sta temperatura in tlak konstantna, je Gibbsova prosta energija na fazni mejni površini (y):



Slika 11: Shematski prikaz adsorpcije



Slika 12: Dve fazi α in β , ki sta ločeni z medfazno mejno površino y

$$dG^y = -S^y dT + V^y dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (40)$$

Diferencial Gibbsove proste energije lahko tudi zapišemo kot:

$$dG^y = \gamma dA + A d\gamma + \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (41)$$

Enačbi (40) in (41) izenačimo ($T = \text{konst}$, $p = \text{konst}$) in dobimo:

$$\sum n_i d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (42)$$

S preureditvijo in upoštevanjem enačbe (39) dobimo pomembno enačbo Gibbsove površinske energije:

$$d\gamma = -\sum \frac{n_i}{A} d\mu_i = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (43)$$

kjer je Γ_i površinska koncentracija [mol/m^2]

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right) \quad (44)$$

Za raztopino iz dveh komponent [topilo(1) – topljenec(2)] velja:

$$d\gamma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2 \quad (45)$$

Gibbs je vpeljal pojem relativne adsorpcije. Privzamemo, da je adsorpcija ene od komponent, npr. komponente 1, na mejni površini (y), enaka nič ($\Gamma_1 = 0$). V tem primeru je adsorpcija druge komponente na tej površini relativna glede na komponento 1. Privzeli smo, da je $\Gamma_1 = 0$, in iz enačbe (45) izhaja

$$d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2, \text{ ali } \Gamma_2 = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T \quad (46)$$

Kemijski potencial topljenca je $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$. V območjih, kjer je koeficient aktivnosti komponente 2 konstanten, lahko pišemo:

$$d\mu_2 = RT d \ln X_2 \quad (47)$$

Tako je:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial X_2}\right)_T$$

in odtod sledi: $d\gamma = -RT \Gamma_2 dX_2$ (48)

Iz enačbe (48) lahko ugotovimo, da z dodatkom topljenca (tj. X_2) v sistem zmanjšamo površinsko ener-

gijo medfazne mejne površine $\alpha - \beta$, topljenec pa se bo izločal (segregacija) predvsem na medfazni mejni površini.

7.2 Langmuirjeva adsorpcijska izoterma

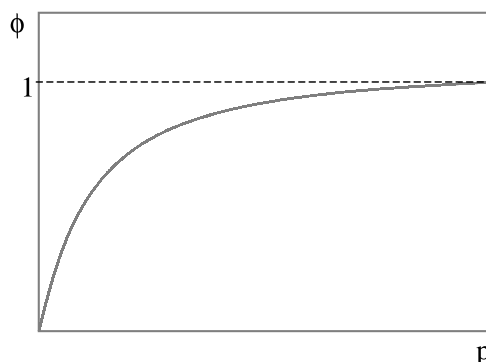
Langmuir je kot prvi (leta 1916) izpeljal kvantitativno teorijo adsorpcije plina. Privzel je, da trdna površina vsebuje določeno število adsorpcijskih površinskih mest. Stopnja prekritosti površine ϕ je enaka kvocientu med številom zasedenih površinskih mest N_o in celotnim številom površinskih mest N_c . Hitrost desorpcije s površine je

$$\dot{m}_d = k_d \phi \quad (49)$$

in hitrost adsorpcije je

$$\dot{m}_a = k_a p(1 - \phi) \quad (50)$$

kjer je k_d konstanta hitrosti adsorpcije in k_a konstanta hitrosti desorpcije.



Slika 13: Langmuirjeva adsorpcijska izoterma

Ob ravnotežju je

$$\dot{m}_d = \dot{m}_a \text{ in } k_d \phi = k_a p(1 - \phi) \quad (51)$$

Iz tega izhaja (slika 13):

$$\phi = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{Kp}{Kp + 1} \quad (52)$$

kjer je $K = \frac{k_a}{k_d}$ adsorpcijski koeficient. (53)

Langmuireva adsorpcijska izoterma prikazuje zvezo med deležem prekrute površine in tlakom adsorpcijskega plina.

Metode plinske adsorpcije so gravimetrične, kalorimetrične ali kromatografske. V eksperimentih adsorpcije lahko uporabimo vodno oziroma katerokoli drugo dobro definirano paro ali plin. S kombinacijo mikrokolorimetra in vakuumske tehtnice lahko danes spremljamo tudi zelo majhne spremembe na površini.

8 SKLEPI

V zahtevnih tehnoloških procesih se snovi zaradi prisotnosti nečistoč, npr. vlage, lahko vedejo drugače, kot pričakujemo. Od lastnosti površin trdnih snovi in tekočin je odvisen potek različnih procesov raztapljanja, mešanja, oblaganja, omočenja, adsorpcije vlage itd. O lastnostih površine trdne snovi nam največ pove prosta površinska energija. Kljub pomembnosti in veliki praktični uporabnosti poznanja lastnosti površin obstaja le še malo analiznih metod, s katerimi lahko ocenimo lastnosti površine trdne snovi.

9 LITERATURA

- ¹V. Gontarev. Termodinamika materialov. Učbenik, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, 2000
- ²W. J. Moore. Physical chemistry. Fifth Edition. Longman Group Limited, London, 1996
- ³A. Moračevski, N. A. Smirnova, I. M. Balaševa, I. B. Pukinski, Termodinamika razbavljenih raztopov neelktrolitov, Himija, Leningradskoje odelenije, 1982
- ⁴O. Redlich. Thermodynamics: Fundamentals, Applications. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976
- ⁵D. A. Porter, K. E. Easterling. Phase transformations in metals and alloys. Molly Millars Lane, Wokingham, Berkshire, Anglija, 1988
- ⁶V. Marinković. Mejne površine. Učbenik, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1997
- ⁷A. Trojak, O. Planinšek, S. Srčič. Uporabnost parametra proste površinske energije v farmacevtsko tehnoloških procesih. Farm. Vestn. 51 (2000), 277-288

NOVA KNJIGA

Dr. Jože Gasperič, NASVETI ZA UPORABNIKE VAKUUMSKE TEHNIKE, založilo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2002

Pred kratkim je Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije izdalo knjigo "Nasveti za uporabnike vakuumske tehnike", ki jo je napisal dr. Jože Gasperič. Osnova za to knjigo so bili njegovi članki, ki jih je v zadnjih dvanajstih letih napisal za rubriko "Nasveti" v Vakuumistu. Od leta 1991 je dr. Gasperič v tej rubriki objavil več kot 38 prispevkov, ki obsegajo vsa področja vakuumske tehnike, tj. od črpalk do merilnikov tlaka. Prispevki so zaokrožena celota, zato smo se v Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije odločili, da jih objavimo v knjižni obliki. Povod za izdajo knjige je bila počastitev sedemdesetletnice dr. Gasperiča.

Avtor knjige dr. Jože Gasperič se že več kot štirideset let ukvarja z vakuumsko tehniko in najrazličnejšimi vakuumskimi tehnologijami (vakuumska impregnacija, vakuumski merilniki, vakuumski transport, vakuumske črpalke za odzemanje materinega mleka, inhalatorji, vakuumsko sušenje, vakuumske tanke plasti). Pri tem delu si je pridobil dragocene izkušnje, ki jih je kot izvrsten pedagog doslej nesebično prenašal na svoje mlajše sodelavce. Knjiga ima več kot trideset poglavij. V vsakem od njih avtor obravnava specifičen problem s področja vakuumske tehnike in bralcu ponudi konkreten nasvet, kako naj tak problem razreši. S problemi, ki jih obravnava, se uporabniki vakuumske tehnike v raziskovalnih ustanovah in v industriji vsak dan srečujemo, zato ima knjiga toliko večji praktičen pomen. V času, ko so uporabnikom vakuumske tehnike na voljo revija Vakuumist, nekateri tečaji, knjižice iz osnov vakuuma,

iskanja netesnosti in pregleda vakuumskih črpalk, bo pričujoča knjiga zapolnila vrzel obvladovanja zapletenih dogajanj in nepredvidenih situacij v vakuumskem okolju.

Knjiga je napisana v lepem in sočnem jeziku, saj je dr. Gasperič izvrsten poznavalec in ljubitelj slovenskega jezika. Knjiga je bogata zakladnica novih strokovnih izrazov s področja vakuumske tehnike. Avtor knjige je v posebnem poglavju zbral nekatere angleške strokovne izraze s področja vakuumske tehnike in predložil primerene slovenske.

Prepričan sem, da bo knjižica dragocena pomoč številnim uporabnikom vakuumske tehnike v Sloveniji in da bo marsikomu pregnala nočne more, ki jih nepoznavalcem tega področja povzročijo že najmanjše okvare vakuumskega sistema.

Knjiga s takšno vsebino je nedvoumno unikat v svetovnem merilu, zato pisec in urednik nista imela možnosti, da bi se pri zasnovi le-te lahko zgledovala. Zato bomo veseli vsake kritične pripombe bralcev, ki jo bomo pri naslednji izdaji knjige z veseljem upoštevali.

Izdajo knjige je finančno podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport. Kot sponzor sta sodelovali podjetji Pfeiffer in Scan, 21 podjetij pa se je odločilo za objavo oglasa.

Knjigo lahko dobite ali jo naročite pri Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana. Cena je 5000 SIT.

Dr. Peter Panjan, urednik