

Termodynamika powierzchni, oddziaływania międzycząsteczkowe oraz między cząstkami i powierzchniami makroskopowymi będą przedstawione w rozdziałach 2 i 3, a konsekwencje tych oddziaływań w rozdziałach pozostałych. W rozdziale 4 opisano metody pomiaru napięcia powierzchniowego, podstawowego, oprócz powierzchni, parametru, opisującego stan granicy faz. Omówiono także wpływ na napięcie międzyfazowe parametrów takich, jak: temperatura, ciśnienie, a w przypadku roztworów stężenie. Podstawowym zjawiskiem zachodzącym na granicy faz jest zjawisko adsorpcji. Adsorpcję na granicy faz ciecz/gaz, ciało stałe/gaz, ciało stałe/ciecz i ciecz/ciecz omówiono w rozdziałach 5, 6 i 7, w pozostałych natomiast – układy dyspersyjne zwane układami koloidalnymi.

Ze względu na stany skupienia kontaktujących się faz obszar międzyfazowy może być utworzony przez *ciecz/gaz*, *ciecz/ciecz*, *ciecz/ciało stałe*, *ciało stałe/gaz*, *ciało stałe/ciało stałe* i takie właśnie granice faz będą omówione w niniejszym tomie.

2. Ogólna charakterystyka termodynamiczna i molekularna powierzchni

2.1. Termodynamiczny opis powierzchni

Termodynamika powierzchni jest częścią bardzo ogólnej metody opisu energetycznego stanu układu. W tomie *Podstawy termodynamiki* (H. Buchowski, W. Ufnalski, Warszawa, WNT 1994) przedstawiono szczegółowo metodę termodynamicznego opisu układu. Dzięki termodynamice można przewidywać zachowanie się układu makroskopowego na podstawie eksperymentalnie określonych wielkości makroskopowych.

W termodynamice posługujemy się funkcją stanu, opisującą energię lub zmiany energii za pomocą parametrów zmiennych niezależnych. Energię, a także jej zmiany, przedstawiamy za pomocą iloczynu dwóch parametrów: intensywnego i ekstensywnego. Aby określić zmiany stanu termodynamicznego przyjmujemy, że jeden z parametrów iloczynu jest stały, a drugi zmienny, nie można bowiem określić zmiany stanu układu, zmieniając jednocześnie wszystkie parametry stanu. Rozważmy dla przykładu swobodną entalpię, zwaną także energią Gibbsa G . Zmianę funkcji G w zależności od różnych sposobów przekazywania energii do układu lub przez układ do otoczenia możemy zapisać

$$dG = -SdT + VdP + Qd\psi + BdM + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA + \dots \quad (2.1)$$

gdzie: S – entropia, T – temperatura, V – objętość, P – ciśnienie, Q – ładunek elektryczny, ψ – potencjał elektryczny, M – moment magnetyczny, B – indukcja magnetyczna, μ_i – potencjał chemiczny składnika i , n_i – ilość składnika i (mol), σ – napięcie powierzchniowe, A – powierzchnia.

Wyraz pierwszy równania (2.1) dotyczy transportu ciepła, drugi – pracy objętościowej (np. silników parowych i reakcji chemicznych w fazie gazowej), trzeci – pracy elektrycznej, a czwarty jest związany z pracą magnetyczną. Wyraz piąty opisuje zmianę energii, gdy skład układu ulega zmianie, a szósty, gdy powierzchnia układu zmienia się w procesie kondensacji lub dyspersji (rozdrabniania). Jeżeli skład układu powierzchniowego (adsorpcja, desorpcja) oraz wielkość powierzchni ulegają zmianie, to właśnie za pomocą wyrazu piątego i szóstego opisujemy energetykę fizykochemii powierzchni. Wówczas przez μ_i wyraża się potencjał chemiczny składnika i na granicy faz μ_i^A , który w stanie równowagi termodynamicznej równa się potencjałowi chemicznemu składnika i w fazie objętościowej ($\mu_i^A = \mu_i$). Jeżeli rozważane zmiany dotyczą powierzchni, to muszą być przeliczane na jednostkę powierzchni.

Ze wzoru (2.1) można wnioskować o możliwościach termodynamiki w opisie różnych procesów fizycznych i chemicznych, w których układ może zmieniać na różne sposoby swój stan energetyczny, pochłaniając energię (zmiana ma znak +) lub przekazując energię do otoczenia (zmiana ma znak –).

Zakładając, że T , P , ψ , M są stałe, otrzymujemy równanie (2.1) w postaci

$$dG_i = \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (2.2)$$

W równaniu (2.2) n_i i μ_i odnoszą się do powierzchni (obszar międzyfazowy). Postać całkowita tego równania jest następująca:

$$G_i - G_o = \mu_i (n_i - n_o) + \sigma (A - A_o) \quad (2.3)$$

(indeks o odnosi się do wartości standardowej), a po zróżniczkowaniu otrzymujemy

$$dG_i = n_i d\mu_i + \mu_i dn_i + \sigma dA + A d\sigma \quad (2.4)$$

Wychodząc z warunku równowagi termodynamicznej, zgodnie z którym $dG = 0$, oraz porównując równania (2.2) i (2.4) otrzymamy

$$0 = n_i d\mu_i + A d\sigma \quad (2.5)$$

W równaniu (2.5) zmienna niezależna jest napięcie powierzchniowe i potencjał chemiczny.

Jeżeli zmienną niezależną jest tylko powierzchnia, to z równania (2.1) lub (2.2) otrzymamy

$$dG = \sigma dA \quad (2.6)$$

Całkowitą postać równania (2.6) przedstawia wzór

$$G - G_o = \sigma (A - A_o) \quad (2.7)$$

w którym σ jest energią powierzchniową i ma wymiar energii na jednostkę powierzchni: $J \cdot m^{-2}$. Jak widać, szczególnie w równaniu (2.6), zmiennym niezależnym parametrem termodynamicznym określającym termodynamiczny stan układu jest powierzchnia A , podobnie jak T , P , ψ i \ln . Z obliczeń¹⁾ zmiany powierzchni podczas dyspersji cykloheksanu i przyrostu energii ΔG wynika, że przyrost energii na jednostkę powierzchni wynosi $9,65 J/3,86 m^2 = 2,50 J \cdot m^{-2}$. Taka sama wartość energii będzie oddana w procesie kondensacji.

Przykład 2.1. Przyrost powierzchniowej energii w procesie rozdrabniania.

Obliczyć przyrost energii powierzchniowej ΔG w procesie rozdrabniania substancji stałej o kształcie sześcianu objętości $1 cm^3$. Dla ułatwienia obliczeń założymy, że substancje rozdrabniamy przez tworzenie sześcianów o boku $a = 0,001 cm$. Energia powierzchniowa substancji wynosi $850 mJ \cdot m^{-2}$.

Rozwiązanie: Powierzchnia rozdrobnionego sześcianu o boku $a = 0,001 cm$ równa się $6 \cdot 10^{-6} cm^2$, a objętość $10^{-9} cm^3$. Sumaryczna powierzchnia ΔA otrzymana w procesie rozdrabniania równa się iloczynowi liczby sześcianów i powierzchni rozdrobnionego sześcianu $6a^2$. Liczbę sześcianów otrzymamy, dzieląc objętość nierozdrobnionego sześcianu przez objętość rozdrobnionego sześcianu $l = \frac{1 cm^3}{10^{-9} cm^3} = 10^9$. Zatem

$$\Delta A = l6a^2 = 10^9 \cdot 6 \cdot 10^{-6} cm^2 = 6 \cdot 10^3 cm^2 = 0,6 m^2$$

$$\Delta G = \Delta A \sigma = 0,6 m^2 \cdot 850 mJ \cdot m^{-2} = 510 mJ = 0,51 J$$

Odpowiedź: Przyrost energii w procesie rozdrabniania $1 cm^3$ substancji przez utworzenie sześcianów o boku $0,001 cm$ wynosi $0,51 J$.

Energia powierzchniowa ciał stałych jest na ogół 10-krotnie większa niż energia powierzchniowa cieczy. Wiąże się to z wysoką temperaturą topnienia substancji i energią kohezji (patrz rozdz. 6). Korzystając z zależności między funkcjami termodynamicznymi, możemy wyprowadzić inne

¹⁾ Buchowski H., Ufnalski W.: *Gazy Ciecze Płyny*. Warszawa. WNT 1994.

wyrażenia opisujące stan termodynamiczny obszarów międzyfazowych. Entropię tworzenia nowej powierzchni wyraża wzór

$$S^A = -A \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_A \quad (2.8)$$

Indeks A oznacza, że dana funkcja odnosi się do powierzchni (obszaru międzyfazowego). Entalpię tworzenia powierzchni

$$H^A = G^A + TS^A \quad (2.9)$$

otrzymamy, wychodząc z równań (2.7), (2.8) i (2.9), która wyrazi się wzorem

$$H^A = A \left[\sigma - T \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_A \right] \quad (2.10)$$

lub

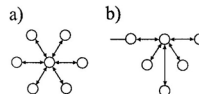
$$\Delta H^A = \Delta A \left[\sigma - T \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_A \right] \quad (2.11)$$

Równania (2.8)–(2.11) wyrażają relacje termodynamiczne związane ze zmianą energii powierzchni. Napięcie powierzchniowe σ , powierzchnia A , gęstość ładunku powierzchniowego q , potencjał elektryczny i stężenie powierzchniowe $\Gamma = n_i/A$ są podstawowymi parametrami określającymi termodynamiczny stan układu międzyfazowego. Ścisła definicja parametrów określających termodynamiczny stan układu powierzchniowego będzie podana w odpowiednich, dalszych rozdziałach.

2.2. Molekularny opis powierzchni

Oprócz termodynamicznego opisu obszar międzyfazowy można przedstawić także w ujęciu molekularnym. Termodynamika jest metodą, w której układ przedstawia się za pomocą makroskopowych parametrów (zmiennych niezależnych) bez uciekania się do modelu, podczas gdy w opisie molekularnym posługujemy się modelem atomów i cząsteczek, i ich wzajemnego oddziaływania. Model ten jest zawsze obciążony uproszczonymi założeniami.

Rozpatrzmy granicę faz ciecz/gaz. Jak pokazano na rys. 2.1 cząsteczki fazy objętościowej (rys. a) podlegają jednakowym siłom oddziaływania ze wszystkich stron, natomiast w fazie powierzchniowej (rys. b) występuje asymetria sił oddziaływania. Cząsteczki powierzchniowe są silnie wciągane do wnętrza fazy objętościowej.

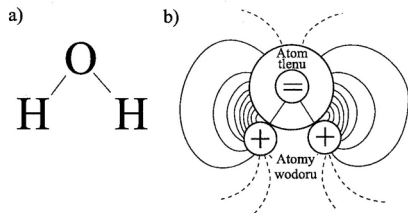


Rys. 2.1. Schemat oddziaływania międzycząsteczkowego: a) w fazie objętościowej, b) w fazie powierzchniowej

W wyniku tego zjawiska występuje napięcie powierzchniowe, którym tłumaczy się przyjmowanie przez małą ilość cieczy, znajdującej się w fazie gazowej, kształtu kropli lub wystąpienie pęcherzyków gazu w cieczy. Kropla (sfera, kula) jest bryłą geometryczną o minimalnej powierzchni dla danej ilości cieczy, a minimum powierzchni odpowiada minimum energii powierzchniowej G^A . Wartość napięcia powierzchniowego σ będzie zależała od energii oddziaływania międzycząsteczkowego. Źródłem napięcia powierzchniowego jest niepełne skompensowanie sił kohezji (rozdz. 4) między cząsteczkami. W rezultacie pojawia się siła skierowana prostopadle do powierzchni, powodująca wystąpienie na granicy faz asymetrii sił oddziaływania międzycząsteczkowego. Na rysunku 2.1 przedstawiono schematycznie rozkład sił działających na cząsteczkę w fazie objętościowej (rys. a) i rozkład sił działających na cząsteczkę warstwy powierzchniowej (rys. b).

Zjawisko wciągania cząsteczek powierzchniowych można także rozważać, uwzględniając elektrostatykę molekularną. Z elementarnej elektrostatyki wiadomo, że wokół ładunku elektrycznego tworzy się pole elektryczne, które można schematycznie przedstawić jako linie sił pola elektrycznego. Pole elektryczne zanika w miarę oddalania się od ładunku. Jeżeli w pobliżu ładunku elektrycznego pojawi się przewodnik elektryczny lub dielektryk o większej przenikalności elektrycznej niż ośrodek, w którym znajduje się ładunek, to pole ładunku będzie starać się przeniknąć do przewodnika lub dielektryka i wystąpi zjawisko przyciągania. Jeżeli natomiast ładunek elektryczny znajduje się w ośrodku o dużej przenikalności elektrycznej, np. jon w wodzie, to będzie on unikał ośrodka o mniejszej przenikalności, np. szklanych ścian naczynia lub powietrza. Podobnie będzie się zachowywał fragment cząsteczki chemicznej o różnej lokalnej

gęstości linii sił pola elektrycznego. Na rysunku 2.2 przedstawiono wzór strukturalny cząsteczki wody (rys. a) i schemat rozkładu natężenia pola elektrycznego (gęstości linii sił pola elektrycznego) (rys. b).



Rys. 2.2. Wzór chemiczny cząsteczki wody: a) rozkład atomów, b) dipol elektryczny cząsteczki wody – rozkład gęstości linii pola elektrycznego

Pole elektryczne wymusza taką orientację cząsteczki wody na swobodnej powierzchni, aby ta cząsteczka swym najsilniejszym polem elektrycznym (fragmentem o największej gęstości linii sił pola elektrycznego) „zanurzyła się” w ośrodku o większej przenikalności elektrycznej. Względna przenikalność elektryczna wody wynosi 78,3 w 25°C, a przenikalność powietrza graniczącego z powierzchnią swobodną wody jest niewiele większa od jedności. Różnica przenikalności elektrycznych, graniczących ze sobą faz jest przyczyną orientacji cząsteczek na granicy faz i wciągania ich do wnętrza fazy.

Orientacja polarnych cząsteczek wody prowadzi do pojawienia się powierzchniowego potencjału elektrycznego. Jeżeli przyjąć, że wartość potencjału na granicy faz wynosi ok. 0,1 V, a średnica cząsteczki wody jest równa $5 \cdot 10^{-8}$ cm, łatwo obliczyć natężenie pola elektrycznego na granicy faz w obszarze monowarstwy powierzchniowej. Natężenie pola elektrycznego E określa się jako zmianę potencjału przypadającą na jednostkę długości, a więc

$$E = \frac{0,1 \text{ V}}{5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} = 2 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

Można oczekiwać, że w tak silnym polu elektrycznym granicy faz, wynoszącym dziesiątki, a nawet setki milionów woltów na metr, mogą występować szczególne zjawiska, inne niż wewnątrz cieczy w fazie

objętościowej. Natężenie pola elektrycznego na granicy faz można zmniejszać, dodając substancji, których cząsteczki (jony) wykazują aktywność powierzchniową przejawiającą się w skali makroskopowej, m.in. zmianą napięcia powierzchniowego.

Fizjologiczne lub farmakodynamiczne działanie wielu substancji (leków) tłumaczy się m.in. zmianą natężenia pola elektrycznego na powierzchni (granicy faz) komórek biologicznych. Efektem pola elektrycznego na granicy faz metal/elektrolit tłumaczy się zjawisko elektrolizy, zjawiska zachodzące w ogniwach, akumulatorach, ogniwach słonecznych.

Wynika z tego, że układ granicy faz jest układem szczególnym, którego właściwości są funkcją struktury cząsteczek i ich właściwości elektrycznych, a co za tym idzie oddziaływań międzycząsteczkowych, którym będzie poświęcony następnym rozdział.