

CIKËL LEKSIONESH NË

“KIMI E DUKURIVE

SIPËRFAQSORE”

2019

KAPITULLI I

HYRJE

1. OBJEKTI I KIMISË KOLOIDALE

Kimia koloidale është një nga të paktat degë të shkencës të cilës emri nuk i përputhet me përmbajtjen e materialit shkencor që ajo trajton. Ky emër vjen nga greqishtja *χολλα* (*kolla*) që do të thotë ngjitës dhe është përdorur përpara se sa kimia koloidale të dilte si shkencë e pavarur. Kjo ka lidhje me faktin se disa sisteme që studioheshin nga kimia koloidale në fazën e saj fillestare kishin konsistencë si të ngjitësve. Në ditët tona, kimi koloidale quhet shkencë e dukurive sipërfaqësore dhe e sistemeve disperse. Dukuri sipërfaqësore janë proceset që zhvillohen në kufirin e ndarjes së fazave, në shtresën sipërfaqësore ndërfazore dhe që lindin si rrjedhojë e bashkëveprimit të fazave, që takohen apo pleksen me njëra-tjetrën. Dukuritë sipërfaqësore shfaqen për arsye se shtresat sipërfaqësore dhe kufijtë ndërfazorë formohen nga takimi i fazave, që kanë përbërje dhe ndërtim të ndryshëm nga njëra-tjetra. Për rrjedhojë, duke qenë se atomet dhe molekulat sipërfaqësore të fazave dallohen nga njëra-tjetra nga fortësia e lidhjes, atëherë, në vendin e takimit të fazave, nga ana e njëres fazë ose tjetrës, lind një fushë e pangapur forcash të bashkëveprimit atomik ose molekular.

Për këtë arsye atomet dhe molekulat, në shtresat sipërfaqësore formojnë një strukturë të veçantë dhe lënda fiton një gjendje të veçantë, me veti të ndryshme nga ato që ka në brendësi të fazës. Kështu p.sh. ajo ka tjetër temperaturë shkrirjeje, temperaturë vlimi, aftësi reaguese etj. Në disa vende Kimia koloidale quhet “Kimia fizike e sipërfaqeve” ose “Dukuritë sipërfaqësore dhe koloidet” etj. Gjendja e veçantë që fiton lënda, duke u ndodhur në shtresat sipërfaqësore, sjell si rrjedhojë edhe shfaqjen e vetive të veçanta. Kjo gjendje quhet gjendje koloidale në kuptimin më të përgjithshëm të fjalës. Përfytyrimi i gjendjes koloidale të lëndës, në kuptimin e gjerë të kësaj fjale, na lejon gjithashtu të përcaktohet kimia koloidale si shkencë e gjendjes koloidale të lëndës.

Çdo trup është i kufizuar nga një sipërfaqe, në të cilën mund të zhvillohen dukuritë sipërfaqësore, prandaj si objekt i kimisë koloidale mund të jenë trupat me çfarëdo përmase. Megjithatë dukuritë sipërfaqësore shfaqen më fort te trupat me sipërfaqe të zhvilluar (te trupat e thërrmuar, sepse gjatë thërrmimit vëllimi i trupit zvogëlohet në përpjesëtim të drejtë me përmasat e tij të ngritura në fuqi të tretë, kurse sipërfaqja zvogëlohet në përpjesëtim të drejtë me përmasat, në fuqi të dytë), e cila u jep atyre veti të reja të rëndësishme.

Në trupa të tillë një pjesë e madhe e lëndës ndodhet në gjendje koloidale. Në trupat me sipërfaqe shumë të zhvilluar hyjnë cipat, fjetet, kapilarët dhe thërrmijat e imëta. Tërësia e këtyre dispersiteteve bashkë me mjedisin, në të cilin ato janë shpërndarë përbëjnë sistemin dispers. Sistemet disperse janë objektet më tipike dhe njëkohësisht më të ndërlikuara të kimisë koloidale, sepse në to shfaqet e tërë larmia e dukurive sipërfaqësore, të këtyre sistemeve. Shumica e trupave që na rrethojnë janë sisteme disperse, prandaj kemi të drejtë që shkencën e dukurive sipërfaqësore dhe të sistemeve ta quajmë fizikë dhe kimi të trupave realë. Si rregull të gjithë trupat janë polikristalinë, fibrorë, shtresorë, porozë, të shkrifët, që përbëhen nga mbushësi dhe lidhësi dhe që ndodhen në formën e suspensionëve, pastave, emulsioneve, shkumave, pluhurave etj. Toka, trupat e botës bimore dhe shtazore, retë dhe mjegullat, një shumicë produktesh industriale si materialet e ndërtimit, metalet, polimerët, letra, lëkura, stofrat, produktet ushqimore etj. janë sisteme disperse, vetitë e të cilëve i studion kimia koloidale. Në këtë mënyrë kimia koloidale studion gjendjen që takohet më shpesh në natyrë, gjendjen disperse dhe shndërrimet e saj. Duke pasur si objekt kryesor studimi lëndët reale dhe

materialët, kimia koloidale jep një formim kimik të gjerë. Njëkohësisht ajo është një shkencë kufitare që bashkon kiminë fizike dhe fizikën e dukurive sipërfaqësore dhe të sistemeve disperse. Kështu ajo studion shumë dukuri të veçanta të natyrës, të cilave më parë nuk u është kushtuar vëmendja e duhur.

2. KARAKTERISTIKAT E OBJEKTEVE TË KIMISË KOLOIDALE

Për objektet e kimisë koloidale janë karakteristike dy tipare të përgjithshme: *heterogjeniteti dhe dispersiteti*. Gjithë vetitë e tjera të veçanta që karakterizojnë objektet e kimisë koloidale, janë funksion ose rrjedhojë e heterogjenitetit dhe dispersitetit. Heterogjeniteti është tipari që tregon praninë e sipërfaqes ndërfaqëzore, d.m.th të shtresës sipërfaqësore, e cila është objekti bazë i kimisë koloidale. Shkenca koloidale, në radhë të parë e përqendron vëmendjen te proceset dhe dukuritë që ndodhin në kufijtë ndërfaqëzore dhe në shtresat kufitare, sepse ato përfaqësojnë gjendjen koloidale të lëndës. Heterogjeniteti është tipari më i rëndësishëm i objekteve të kimisë koloidale. Pikërisht ky tipar që përcakton dhe praninë e sipërfaqeve ndarëse, kushtëzon edhe vetitë karakteristike të këtyre objekteve. Dispersiteti (ose thërrmimi) është tipari i dytë i objekteve të shkencës koloidale. Ai përcaktohet nga gjeometria dhe përmasat e trupave. Thërrmijat mund të kenë formë nga më të ndryshmet si sferike, cilindrike etj. dhe që shpesh është formë e çrregullt. Figura 1.1 ilustron formimin e disperseve të ndryshme kur zvogëlohen përmasat e kubit sipas tri boshteve koordinative. Kur zvogëlohet në mënyrë të dukshme përmasa sipas një boshti (p.sh sipas y) përfitohet cipë ose shtresë sipërfaqësore, kur zvogëlohen dy përmasa (x dhe y) formohen fije ose kapilarë, kurse kur zvogëlohen të trija përmasat (x,y dhe z), formohen thërrmija të imëta. Në këtë rast shkallë dispersiteti (thërrmimi) do të quhet përmasa më e vogël a që përfton trupi në drejtimin që i bëhet thërrmimi. Ky drejtim mund të jetë njëri, dy ose të trija boshtet koordinative.. Shpesh shkalla e dispersitetit jepet nga e anasjella e përmasës a, d.m.th. nga $\frac{1}{a}$. Ky quhet dispersitet dhe shenohet zakonisht me D ($D = \frac{1}{a}$). Shkalla e dispersitetit mund të shprehet edhe me sipërfaqen specifike S_{sp} . Sipërfaqja specifike është sipërfaqja ndërfaqëzore S_{12} që i takon njësisë së vëllimit të fazës disperse V_1 , d.m.th.

$$S_{sp} = \frac{S_{12}}{V_1}$$

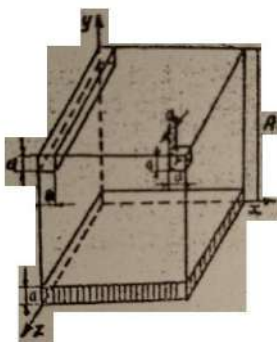


Fig.1.1: Forma e elementeve të trupit në varësi nga përmasat sipas tri boshteve koordinative

Të tre këto karakteristika janë të lidhura ndërmjet tyre. Me zvogëlimin e përmasës a rritet dispersiteti D dhe sipërfaqja specifike S_{sp} .

Dispersiteti është tipari më themelor i sistemeve koloidale. Ai i jep veti të reja sistemit. Me rritjen e dispersitetit rritet edhe roli i dukurive sipërfaqësore në sistem, sepse rritet pjesa e

molekulave sipërfaqësore e si rrjedhojë edhe pjesa e lëndës që ndodhet në gjendje koloidale. Kjo do të thotë që shfaqen edhe më fort vetitë specifike të sistemeve disperse heterogjene. Meqenëse heterogjeniteti është tipar i përgjithshëm i sistemeve koloidale, (sepse në parim çdo sistem shumëfazor mund të jetë objekt i kimisë koloidale) atëherë vetëm dispersiteti pa heterogjenitetin nuk përcakton dot nëse një objekt i dhënë i takon apo jo kimisë koloidale. P.sh tretësirat e vërteta janë sisteme disperse të cilat faza disperse është e copëtuar deri në molekula të veçanta të substancës së tretur, të shpërndara në tretës, duke formuar sistem homogjen, i cili nuk e ka më vetinë e të qenit shumëfazor, pra nuk ka as heterogjenitet të brendshëm. Sipërfaqja ndarëse ndërfazore është veti makroskopike, prandaj atë nuk e kanë molekulat e veçanta dhe jonet. Për rrjedhojë këto të fundit, në dallim nga grimcat e sistemit koloidal nuk formojnë agregate, prandaj dhe tretësirat e vërteta nuk janë sisteme heterogjene disperse. Megjithatë, një vëllim i caktuar i një tretësire të vërtetë ka sadopak një sipërfaqe të jashtme, p.sh. sipërfaqen në kufirin me ajrin ose me faqet e anës dhe në qoftë se merren në studim vetitë e shtresës sipërfaqësore ndërfazore, sistemi në tërësi mund të jetë objekt studimi i kimisë koloidale.

Duke krahasuar dy tiparet bazë të objekteve të kimisë koloidale, heterogjenitetin dhe dispersitetin, mund të themi se dispersiteti është një parametër thjesht sasior që karakterizon shkallën e copëtimit, pra edhe përmasën e sipërfaqes ndarëse ndërfazore, kurse heterogjeniteti, në rradhë të parë, tregon karakteristikën cilësore të objekteve, gjë që është më e rëndësishme kur përcaktohen veçoritë dalluese të objekteve të kësaj apo asaj shkence. Pa dyshim që ndryshimi i dispersitetit, si karakteristikë sasimore, mund të çojë në ndryshimin e shumë karakteristikave të tjera cilësore. Megjithatë objektet e kimisë koloidale dallohen cilësisht nga objektet e shkencave të tjera, pikërisht nga heterogjeniteti, d.m.th. prania e sipërfaqes ndarëse ndërfazore. Dispersiteti përcakton sasinë e kësaj sipërfaqeje. Po që se ekziston heterogjeniteti, ekziston edhe dispersiteti, i cili mund të jetë i madh ose i vogël, por, pavarësisht nga kjo objekti i takon kimisë koloidale. Të gjithë trupat kanë sipërfaqe, në të cilën zhvillohen proceset që studiohen nga kimia koloidale. Këtu qëndron karakteri themelor dhe i përgjithshëm i kimisë koloidale. Po të kemi parasysh tiparet bazë të objekteve që studiohen nga kimia koloidale, d.m.th. heterogjenitetin dhe dispersitetin, del se këto objekte kanë edhe një karakteristikë tjetër të veçantë, zotërojnë një lloj të caktuar energjie, energjinë sipërfaqësore. **Si masë sasimore e heterogjenitetit shërben tensioni sipërfaqësor i cili tregon energjinë që i takon njësisë së sipërfaqes ndarëse ndërfazore dhe që është një faktor intensiv.**

Ai përcakton shkallën e heterogjenitetit, mprehtësinë e kalimit nga njëra fazë në tjetrën, dallimin që ekziston ndërmjet fazave që takohen. Sa më me fort të shprehet heterogjeniteti dhe sa më shumë të dallohen fazat që pleksen me njëra-tjetrën, përse i përket natyrës së tyre, aq më i madh është edhe tensioni sipërfaqësor. Mungesa e heterogjenitetit është e barasvlefshme me mungesën e tensionit sipërfaqësor.

Tipari i dytë, dispersiteti, sikurse e kemi thënë edhe më lart, përcaktohet nga madhësia e sipërfaqes dhe është faktor ekstensiv. Produkti i tensionit sipërfaqësor σ me madhësinë e sipërfaqes S , jep energjinë sipërfaqësore:

$$G^S = \sigma \times S \quad (1.1)$$

Në këtë mënyrë, në sajë të heterogjenitetit dhe dispersitetit, objektet që studion kimia koloidale, zotërojnë energjinë sipërfaqësore. Dukuritë sipërfaqësore lidhen me shndërrimin e energjisë sipërfaqësore në lloje të tjera të energjisë. Këtu një rol të veçantë luan ndërtimi dhe vetitë e shtresës sipërfaqësore. Idetë dhe ligjshmëritë kryesore, që nxirren prej këtej, përdoren gjerësisht në studimin e sistemeve disperse për të cilat energjia sipërfaqësore ka një rol të madh në përcaktimin e vetive vëllimore të trupave. Kjo është edhe arsyeja që në mjaft raste, nga pikëpamja metodike në fillim studiohen dukuritë sipërfaqësore dhe mandej përdoren njohuritë e këtyre dukurive në sistemet disperse. Kjo rrugë do të ndiqet edhe në kursin tonë.

3. KLASIFIKIMI I DUKURIVE SIPËRFAQËSORE

Gjatë zhvillimit të dukurive të ndryshme sipërfaqësore bëhet shndërrimi i energjisë sipërfaqësore në lloje të tjera energjie. Prandaj, duke u nisur nga fakti se në çfarë lloj energjie shndërrohet energjia sipërfaqësore, mund të bëhet një klasifikim i dukurive sipërfaqësore. Për këtë nisemi nga ekuacioni që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës. Po të merren në konsideratë llojet kryesore të energjisë, ky ekuacion do të shkruhet në trajtën:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (1.2)$$

Ku G është potenciali izobar-izotermik (energja e Gibbsit), S është entropia; T është temperatura, V është vëllimi, p është shtypja, σ është *tensioni sipërfaqësor*, s është syprina e sipërfaqes, μ_i është potenciali kimik i komponentit i , n_i është numri i moleve të komponentit i , φ është potenciali elektrik, q është sasia e elektricitetit.

Ekuacioni (1.2) tregon ndryshimin e energjisë së Gibbsit, të sistemit, në trajtën e shumës algjebrike të ndryshimit të llojeve të tjera të energjisë. Shigjetat tregojnë pesë lloje të mundshme procesesh të shndërrimit të energjisë sipërfaqësore:

- a) *Në energji të Gibbsit*
- b) *Në nxehtësi*
- c) *Në energji mekanike*
- d) *Në energji kimike*
- e) *Në energji elektrike*

Çdo shndërrim i energjisë sipërfaqësore, në njërën nga këto lloje energjie i përgjigjet një dukurie sipërfaqësore të caktuar, si ndajthithja, kapilariteti, dukuritë elektrike, ndryshimi i aftësisë reaguese me ndryshimin e dispersitetit, adezioni dhe lagia. Në këtë mënyrë dukuritë sipërfaqësore klasifikohen sipas llojit të shndërrimit të energjisë, gjatë zhvillimit të këtyre dukurive.

4. KLASIFIKIMI I SISTEMEVE DISPERSE

Sistemet disperse, që studion kimia koloidale janë sistemet heterogjene, prandaj përbëhen të paktën nga dy faza. Njëra prej tyre formon një tërësi të vazhduar dhe quhet mjedis dispers. Faza tjetër është e copëtuar dhe e shpërndarë në të parën: ajo quhet fazë disperse. Klasifikimi më i përshtatshëm i sistemeve disperse dhe që përdoret më shumë, është ai që bazohet në

gjendjen agregate të fazës disperse dhe të mjedisit dispers. Duke pasur parasysh tri gjendjet agregate (e ngurtë, e lëngët dhe e gaztë), nga kombinimi i tyre përftohen nëntë tipe sistemesh disperse (tab. 1.1). Shkurtimisht këto sisteme shënohen me thyes, ku numëruesi tregon gjendjen agregate të fazës disperse, kurse emëruesi mjedisin dispers. P.sh. shënimi N^g/L tregon që sistemi e ka fazën disperse të ngurtë, kurse mjedisin dispers të lëngët (pra i ngurtë në lëng). Njëri nga të nëntë kombinimet, nuk formon sistem koloidal, sepse gazet, në kushte të zakonshme, për çfarëdo lloj përqendrimi japin tretësira të vërteta (për shtypje shumë të larta disa sisteme gazore formojnë sisteme heterogjene). Megjithatë përzierjet gazore mund të shfaqin veti të veçanta të sistemeve heterogjenodisperse në sajë të fluktuacioneve të vazhdueshme të dendësisë dhe të përqendrimit, të cilët shkaktajnë heterogjenitete në sistem. Duke i parë tretësirat e lëngëta me syrin e dispersiteteve të shkallës molekulare, tretësirat e substancave, që asocijohen fort dhe të polimerëve, mund të konsiderohen si sisteme heterogjeno-dispersë, të cilat për kushte të caktuara, mund të formojnë sisteme disperse heterogjene, të tipave asociativë dhe makromolekulare. Përmasat e makromolekulave ose asociateve, mund të jenë më të mëdha se sa të thërmijave koloidale të zakonshme. Këto sisteme kanë shumë veti karakteristike të sistemeve heterogjene disperse. Në këtë mënyrë ato lidhin në një të vetme të gjitha sistemet disperse (të çdo shkalle dispersiteti qofshin) duke treguar që kalimi nga tretësirat e vërteta molekulare në sistemet disperse heterogjene ka karakter të vazhdueshëm. Nga klasifikimi i mësipërm del se të gjitha sistemet disperse, duke u nisur nga vetitë kinetike të fazës disperse, mund të ndahen në dy klasa: në sistemet me dispersitet të lirë, të cilët faza disperse është e lëvizshme dhe në sisteme me dispersitet të lidhur, të cilët thërmijet e fazës disperse nuk mund të zhvendosen lirisht. Nga ana tjetër, këto sisteme klasifikohen edhe sipas shkallës së dispersitetit. Për sistemet me dispersitet të lirë dhe ato me dispersitet të lidhur klasifikimet sipas dispersitetit kanë dallime thelbësore.

Sistemet me dispersitet të lirë ndahen në ultramikroheterogjene, që i kanë përmasat e thërmijave 10^{-7} - 10^{-5} cm (1-100nm ose mμ), në mikroheterogjenë me përmasa të thërmijave 10^{-5} - 10^{-3} cm (0.1-10 mkm) dhe në sisteme me dispersitet të trashë, që i kanë thërmijat më të mëdha se 10^{-3} cm.

Sistemet ultramikroheterogjenë shpesh quhen sisteme koloidale të vërteta ose thjesht koloidale, sepse, më parë, vetëm sisteme të tilla konsideroheshin objekt i kimit koloidal. Thërmijat në këto sisteme janë aq të vogla, sa që lënda nga e cila ato përbëhen ndodhet pothuajse tërësisht në gjendje koloidale d.m.th. përmban praktikisht vetëm atome dhe molekula sipërfaqësore. Në dallim nga molekulat e veçanta, këto thërmija kanë një gjendje agregate të caktuar, gjë që nuk e ka molekula e veçantë. Me rritjen e numrit të molekulave në thërmijë, kjo e fundit gradualisht fiton të gjitha vetitë e fazës. Në literaturën bashkëkohore, sistemet ultramikroheterogjene shpesh quhen sole. Midis tyre dallohen solet e ngurta (sistemet N/N, të tilla janë shumica e trupave të ngurtë), aerosolet, që e kanë mjedisin dispers gaz dhe liosolet, që e kanë mjedisin dispers lëng (nga greqishtja lios-lëng). Në varësi nga natyra e mjedisit liosolet quhen hidrosol (ujë) dhe organosol (mjedis organik) ose në mënyrë më konkrete alkosolet (alkoole) eterosol (etere) etj. Në sistemet mikroheterogjene hyjnë suspensionet (N/L), emulsionet (L/L), shkumat (G/L), pluhurat (N/G). Nga sistemet me dispersitet të trashë më të përhapur janë sistemet N/G (rëra) etj. Sistemet me dispersitet të lidhur ose më saktë, trupat porozë, sipas Dubinit klasifikohen në mikroporozë me përmasa të poreve deri në 2 nm, me porozitet mesatar, nga 2 deri 200 μm dhe makroporozë me përmasa mbi 200 μm.

Sistemet N/N shpesh është më e përshtatshme të klasifikohen sipas dispersitetit sikurse edhe sistemet me dispersitet të lirë.

Tabela 1.1: Klasifikimi i sistemeve disperse sipas gjendjes agregate të fazave.

<i>Mjedisi dispers</i>	<i>Faza disperse</i>	<i>Simboli</i>	<i>Emërtimi i sistemit dhe shembuj</i>
E ngurtë	E ngurtë	N/N	Sisteme heterogjene të ngurta: minerale, aliazhe, beton, material kompozicionale.
	E lëngët	L/N	Sisteme kapilare: lëng në trupat porozë, në ndajthithësat, toka.
	E gaztë	G/N	Trupat porozë: Ndajthithësat dhe katalizatorët në gazet, shkumat e ngurta (betonet e lehtësuar)
E lëngët	E ngurtë	N/L	Solet dhe suspensionet: solet tipike suspensionet industriale, pulpat pezullitë, pastat.
	E lëngët	L/L	Emulsionet: nafta natyrale, kremërat, qumështi.
	E gaztë	G/L	Emulsionet e gazta dhe shkumat; shkumat e flotimit, shkumat zjarrfikëse, shkumat e sapunit.
E gaztë	E ngurtë	N/G	Aerosolet (pluhurat)
	E lëngët	L/G	Aerosolet (mjegullat, mjegullat industrial, retë)
	E gaztë	G/G	Nuk formohet sistem koloidal.

Examples of colloidal systems from daily life



5. RËNDËSIA E KIMISË KOLOIDALE

Objektet dhe dukuritë që studion kimia koloidale janë të shumta. Praktikisht të gjitha lëndët dhe materialet, me të cilat kemi të bëjmë në jetën e përditshme, janë objekte të kimit koloidal. Mbi këtë bazë themi se gjendja heterogjene disperse ka karakter të përgjithshëm. Përhapja e gjerë që kanë vetitë koloido-kimike të trupave realë, sjell si rrjedhojë edhe larminë e madhe të problemeve teorike dhe praktike që zgjidh kimia koloidale. Pikëpamjet e kimit koloidal përdoren në astronomi, meteorologji, në pedologji, biologji, agrokimi e në fusha të tjera të shkencës. Metodat koloido-kimike përdoren në shumicën e fushave të industrisë si të asaj ushqimore, tekstile, të lëkurëve, të gomës, farmaceutike, të nxjerrjes dhe përpunimit të naftës, metalurgjike, koksokimike, fijeve sintetike, plasmasave, lëndëve eksplozive, material ndërtimit, sapunit etj.

Dukuritë koloido-kimike, si: lagia, kapilariteti, adsorbimi, sedimentimi, koagulimi etj. janë të përhapura gjerësisht në teknologjinë kimike dhe janë të lidhura me një sërë procesesh, si: bluarja, pasurimi (duke përfshirë edhe flotimin) filtrimi, kondesimi, kristalizimi, pjekja etj.

Një përhapje të madhe në teknologjinë kimike kanë marrë adsorbentët dhe katalizatorët, të cilët janë sisteme disperse me mjedis dispers të ngurtë. Adsorbimi ka një rëndësi të veçantë për pastrimin dhe ndarjen e lëndëve, nxjerrjen e komponentëve të dobishëm, në kromatografi etj.

Si rregull, në të gjitha proceset heterogjene të teknologjisë kimike, për të rritur shpejtësinë e zhvillimit të tyre, rritet sipërfaqja e kontaktit të fazave. Kjo do të thotë që sistemet në reaktor ndodhen në gjendje suspensioni, pulpe, emulsion, shkume, mjegulle, pluhuri etj.

Ligjshmëritë e zhvillimit të dukurive sipërfaqësore e në veçanti ato të strukturoformimit, shërbejnë si bazë teorike për përfitim të materialeve me veti të caktuara, si: qeramikat, çimentot, aliazhet, sorbentët dhe katalizatorët, ngjitësit e ndryshëm, polimeret, barutat, lëndët larëse, lëndët djegëse, produktet ushqimore etj. Vetitë funksionale të këtyre materialeve varen nga dispersiteti i tyre, natyra e sipërfaqes dhe bashkëveprimet ndërfaqore.

KAPITULLI II

TERMODINAMIKA DHE NDËRTIMI I SHITESËS SIPËRFAQËSORE

A. PARAMETRAT TERMODINAMIKË THEMELORE TË SHITESËS SIPËRFAQËSORE

1. PARAMETRAT GJEOMETRIKE TË SIPËRFAQES

Sipërfaqe ndërfaqore mund të ketë vetëm, në qoftë se sistemi përmban fazë të lëngët ose të ngurtë. Pikërisht këto faza përcaktojnë formën dhe ndërtimin e shtresës sipërfaqësore, që është zonë kalimi nga njëra fazë në tjetrën. Vetitë e shtresës sipërfaqësore kanë lidhje të drejtpërdrejtë me ndërtimin vëllimor të fazës së lëngët ose të ngurtë. Këtu duhet të vihet në dukje ndikimi thelbësor që ushtron mbi vetitë e sipërfaqeve të trupave të ngurtë dhe të lëngët fakti që molekulat e lëngjeve kanë lëvizshmëri të madhe ndërkohë që molekulat dhe atomet e trupave

të ngurtë, praktikisht nuk zhvendosen kundrejt njëra-tjetrës. Shtresa sipërfaqësore e lëngut, përtërihet vazhdimisht, si rrjedhojë e lëvizjes së molekulave në brendësi të vëllimit, si dhe si rrjedhojë e proceseve të pandërprera të avullimit dhe të kondesimit. Kështu, koha mesatare e qëndrimit të molekulave të ujit në sipërfaqe është rreth 10^{-7} s. Dendësia e shtresës kufitare ndërmjet fazës ujore dhe avujve të ngopur të saj ndryshon në mënyrë të vazhdueshme që nga dendësia e ujit në gjendje të lëngët deri në dendësinë e avujve të tij. Trashësia e shtresës sipërfaqësore të lëngut, zakonisht, varet shumë nga temperatura. Po ashtu, trashësia e shtresës sipërfaqësore të lëngut përcaktohet edhe nga forcat e bashkëveprimit ndërmolekular. Sa më të mëdha të jenë forcat e bashkëveprimit ndërmolekular, aq më e vogël do të jetë largësia në të cilën molekulat difuzojnë nga sipërfaqja në brendësi të vëllimit, d.m.th. aq më e vogël do të jetë trashësia e shtresës sipërfaqësore. Kufiri i brendshëm i shtresës sipërfaqësore fillon aty ku fillon ndryshimi i strukturës, që ka lëngu në brendësi të vëllimit. Në sajë të lëvizshmërisë së molekulave lëngjet kanë sipërfaqe të lëmuar ose ekuipotenciale. Kjo do të thotë se nga pikëpamja termodinamike (makrogjendja) të gjitha pikat e sipërfaqes së lëngut janë energjitikisht të barasvlershme. Sipërfaqja e trupit të ngurtë, ndryshe nga sipërfaqja e lëngut, mund të mbetet për një kohë të gjatë e pandryshuar, ashtu sikurse ka qenë në çastin e formimit të saj. Krahas kësaj shumë trupa të ngurtë kanë edhe veti plastike dhe në kushte të caktuara mund të rrjedhin. Në këtë mënyrë ata mund të shikohen edhe si lëngje me lëvizshmëri vëllimore dhe sipërfaqësore. Koha e qëndrimit të atomeve dhe të molekulave në sipërfaqe të trupave të ngurtë ndryshon shumë nga trupat që kanë pikë shkrirjeje të ulët tek ata që kanë pikë shkrirjeje të lartë. Për volframin, në temperaturën e dhomës koha e qëndrimit të atomeve të sipërfaqes është rreth 10^{32} s. Duke qenë se atomet dhe molekulat e trupave me pikë shkrirjeje të lartë janë praktikisht të palëvizshëm (megjithëse lëkundën rreth pozicioneve të ekuilibrit), ata nuk e ndryshojnë formën e sipërfaqes me kalimin e kohës. Sipërfaqja e trupit të ngurtë rrallëherë është ekuipotenciale. Është e qartë që sipërfaqen ndërfaqore trup i ngurtë lëng e përcakton profili i sipërfaqes së trupit të ngurtë. Shtresa sipërfaqësore në kufijtë ndërfaqorë, një pjesë e ka në fazën e parë kurse pjesa tjetër në fazën e dytë. Në ekuacionin (1.1) energjia sipërfaqësore është dhënë si prodhim i tensionit sipërfaqësor me syprinën e sipërfaqes, d.m.th. si prodhim, përkatësisht, i faktorit intensiv me faktorin ekstensiv. Le të shikojmë pak më hollësisht parametrat gjeometrikë të sipërfaqes. Sipërfaqja specifike e trupit jepet nga raporti i syprinës së sipërfaqes së tij S_{12} (ndërmjet fazave 1 dhe 2) me vëllimin V të trupit:

$$S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{V} \quad (2.1)$$

Ky raport përcakton edhe sipërfaqen specifike të sistemit dispers. Zakonisht, kur përcaktohet sipërfaqja specifike e sistemit dispers, i referohemi vëllimit V_1 të fazës disperse. Sistemet disperse që i kanë thërrmijat e fazës disperse me përmasa të njëjta quhen *monodisperse*, kurse ato që i kanë me përmasa të ndryshme quhen *polidisperse*. Sistemet reale, si rregull, janë polidisperse.

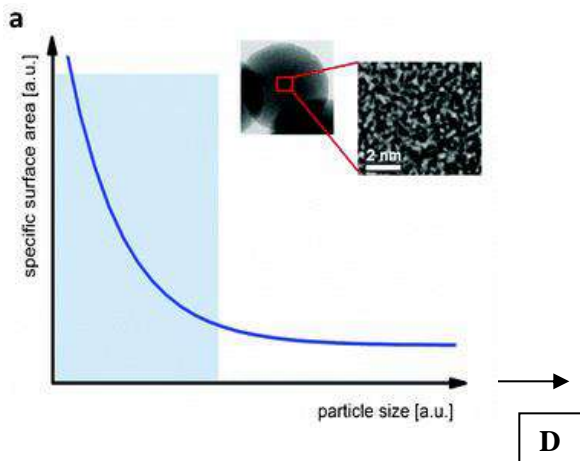


Fig.2.1 Varësia e sipërfaqes specifike S_{sp} të sistemeve disperse nga përmasa e thërmijave dhe nga shkalla e dispersitetit D .

Kur dimë formën dhe përmasën e thërmijave mund të llogaritim sipërfaqen specifike S_{sp} të sistemit. Kështu, për thërmijat kubike, me përmasë të brinjës l dhe për thërmijat sferike me diametër d kemi:

$$S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

$$S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{\pi d^2}{\left(\frac{1}{6}\pi d^3\right)} = \frac{6}{d} \quad (2.2)$$

ose në trajtë të përgjithshme:

$$S_{sp} = \frac{k}{a} = kD \quad (2.3)$$

ku k është koeficienti i formës së thërmijës.

Nga ekuacioni (2.3) duket që sipërfaqja specifike e sistemit dispers është në përpjesëtim të zhdrejtë me përmasën a të thërmijës dhe në përpjesëtim të drejtë me dispersitetin D (fig.2.1). Shpesh sipërfaqen specifike ja referojmë masës m të fazës disperse (ose mjedisit dispers) dhe atëherë duhet marrë parasysh edhe dendësia ρ e lëndës:

$$S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{m} = \frac{S_{1,2}}{V \cdot \rho} \quad (2.4)$$

Për thërmijat sferike $S_{sp} = \frac{6}{d\rho}$

Ndryshimi i sipërfaqes specifike me ndryshimin e shkallës së dispersitetit (ose përmasës) varet shumë nga forma e thërmijave. Nga shembujt e treguar në figurën 2.1, për $A \gg a$ (A-përmasat e tjera) kemi:

$$\text{Për cipën: } S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{2A^2}{(A^2 * a)} = \frac{2}{a}$$

$$\text{Për fijen paralelopipede: } S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{4Aa}{(Aa^2)} = \frac{4}{a}$$

$$\text{Për kubin: } S_{sp} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} \quad (2.5)$$

Sipas rradhës së mësipërme varësia shkon me rritje: rritet koeficienti k i formës. Një karakteristikë më konkrete e dispersitetit është kurbëzimi (lakueshmëria) e sipërfaqes që përkufizohet si derivat i syprinës së sipërfaqes me vëllimin:

$$H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV} \quad (2.6)$$

Kjo madhësi është e përshtatshme për t'u përdorur kur karakterizohen sipërfaqet me formë të çrregullt. Ky derivat për thërmijat sferike me rreze r është:

$$S = 4\pi r^2, \quad dS = 8\pi r dr$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad dV = 4\pi r^2 dr$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2}{r}, \quad H = \frac{1}{r} \quad (2.7)$$

Për fijet me formë cilindrike me gjatësi l kemi:

$$S = 2\pi r l \quad dS = 2\pi l dr$$

$$V = \pi r^2 l \quad dV = 2\pi l r dr \quad (2.8)$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2\pi l dr}{2\pi l r dr} = \frac{1}{r}; \quad H = \frac{1}{2r}$$

Në qoftë se thërmija ka formë të çrregullt, atëherë për të përcaktuar kurbëzimin e sipërfaqes së saj në pikën e dhënë përdoret ekuacioni:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.9)$$

ku r_1 dhe r_2 janë rrezet e rrahëve të përfutur kur sipërfaqja pritet në pikën e dhënë me dy plane pingule me njëri-tjetrin dhe me sipërfaqen e dhënë. Kurbëzimi mund të jetë negativ ose pozitiv. Në qoftë se qendra e rrethit ndodhet brenda trupit, që i përcaktohet kurbëzimi, atëherë kurbëzimi është pozitiv dhe në qoftë se ndodhet jashtë trupit, kurbëzimi është negativ. Kur trupat thyhen dhe copëtohen, sipërfaqet specifike të tyre rriten dhe mund të arrijnë në vlera shumë të mëdha. Këtë e ilustron edhe të dhënat e tabelës (2.1). Sikurse shihet nga tabela,

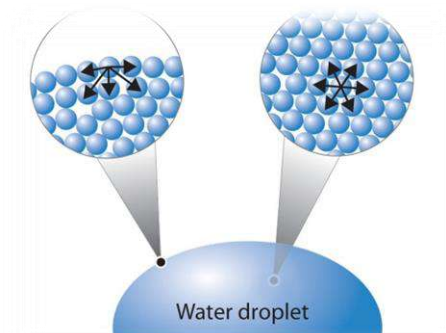
sipërfaqja specifike rritet në mënyrë të theksuar kur përmasat e thërmijave arrijnë 10^{-5} - 10^{-7} cm. Për këto përmasa sipërfaqja specifike shkon nga $60 \frac{m^2}{cm^3}$ në $6000 \frac{m^2}{cm^3}$, pra arrin vlerat më të mëdha të saj, dhe si rrjedhojë edhe dukuritë sipërfaqësore zënë peshë të madhe në përcaktimin e vetive të sistemit. Për shkallë më të lartë copëtimi ($a < 10^{-7}$ cm) arrihen përmasat molekulare dhe vetë koncepti i sipërfaqes specifike, si makrokoncepti e humbet kuptimin, pra shuhet edhe roli i dukurive sipërfaqësore në përcaktimin e vetive të sistemit. Për shkallë të ulët copëtimi ($a > 10^{-5}$ cm) sipërfaqja specifike ka vlera të vogla, si rrjedhojë edhe dukuritë sipërfaqësore zënë një pozicion ndërmjetës nga pikëpamja e përmasave të thërmijave ($a = 10^{-5} - 10^{-7}$ cm).

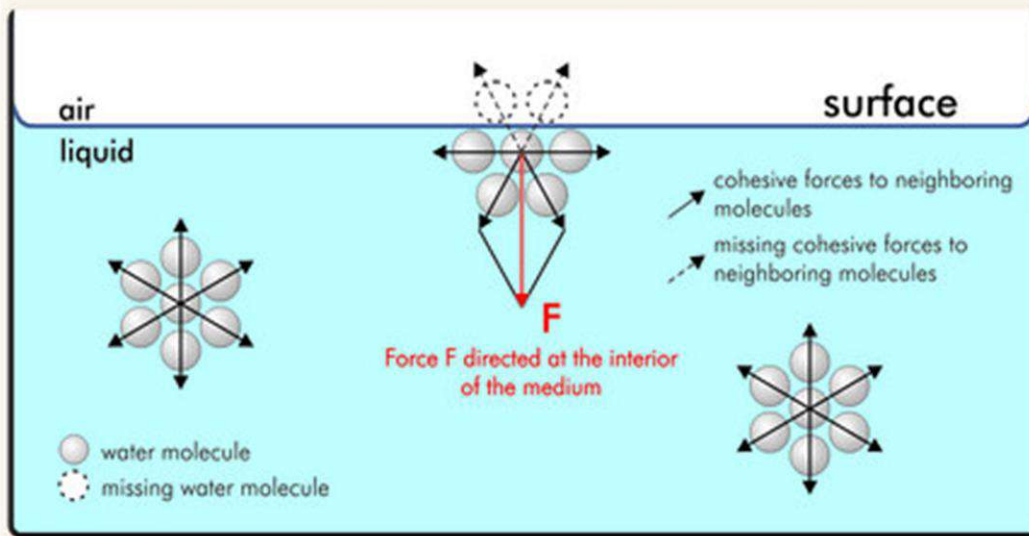
Tabela 2.1 Sipërfaqja specifike e trupave kubikë në varësi nga shkalla e copëtimit.

<i>Përmasa e brinjëve të kubit l, cm</i>	<i>Numri i thërmijave</i>	<i>Sipërfaqja specifike cm^2/cm^3</i>
1	1	6
10^{-1} (1mm)	10^3	$6 \cdot 10$
10^{-4} (1mkm)	10^{12}	$6 \cdot 10^4$ ($6m^2/cm^3$)
10^{-5} (0.1mkm)	10^{15}	$6 \cdot 10^5$ ($60m^2/cm^3$)
10^{-7} (1nm)	10^{21}	$6 \cdot 10^7$ ($6000m^2/cm^3$)

Ky pozicion lidhet me sipërfaqen ndarëse ndërfazore shumë të madhe që ato kanë e që sjell si rrjedhojë intensifikimin maksimal të dukurive sipërfaqësore, të cilat u japin këtyre, veti plotësisht specifike. Vetitë e sistemeve molekulare dhe të atyre me shkallë të ulët dispersiteti përcaktohen kryesisht prej vetive të vëllimit.

2.TENSIONI SIPËRFAQËSOR





Tensioni sipërfaqësor është faktor *intensiv* i energjisë sipërfaqësore. Ai shfaqet nga që fusha e forcave të bashkëveprimit ndërmolekular, në sipërfaqen ndërmjet fazave është e pakompensuar në mënyrë të barabartë nga të dyja fazat. Përkufizimi termodinamik i tensionit sipërfaqësor bëhet duke u nisur nga ekuacioni që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës. Po qe se për sistemin heterogjen shkruhet ky ekuacion, në lidhje me ndryshimin e energjisë së Gibbsit G dhe të energjisë së brendshme U , ai do të marrë përkatësisht trajtën:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq$$

$$dU = Tds - pdV + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq$$

Për vlera konstante përkatësisht të T, P, n_i dhe q dhe të S, V, n_i dhe q do të kemi:

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta s} \right)_{T, p, n_i, q} = \left(\frac{\delta U}{\delta s} \right)_{S, V, n_i, q} \quad (2.10)$$

d.m.th. tensioni sipërfaqësor është derivat i pjesshëm i energjisë së Gibbsit në lidhje me sipërfaqen ndarëse ndërfazore ose i energjisë së brendshme në lidhje me sipërfaqen ndarëse ndërfazore kur ndryshoret e tjera përkatëse mbahen konstante.

Ekuacioni që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës mund të shprehet edhe në lidhje me potencialet e tjera termodinamike. Prandaj, në mënyrë të ngjashme, sikurse për energjinë e Gibbsit edhe për energjinë e brendshme tensioni sipërfaqësor mund të shprehet si derivat i pjesshëm i potencialeve të tjera në lidhje me sipërfaqen ndarëse ndërfazore, duke mbajtur konstante parametrat përkatës:

$$\sigma = \left(\frac{\delta U}{\delta s} \right)_{S, V, n_i, q} = \left(\frac{\delta H}{\delta s} \right)_{S, p, n_i, q} = \left(\frac{\delta A}{\delta s} \right)_{T, V, n_i, q} = \left(\frac{\delta G}{\delta s} \right)_{T, p, n_i, q} \quad (2.11)$$

Në këtë mënyrë tensioni sipërfaqësor është derivat i pjesshëm i secilit nga potencialet termodinamike në lidhje me sipërfaqen ndarëse ndërfazore, kur parametrat e tjerë përkatës mbahen konstantë.

Më shpesh tensioni sipërfaqësor shprehet si derivat i pjesshëm i energjisë së Gibbsit, sepse kushtet kur T dhe p janë konstante, realizohen më lehtë eksperimentalisht. Ndryshimi i energjisë së Gibbsit, të sipërfaqes mund të shprehet edhe nëpërmjet energjisë së Gibbsit G_s , që i takon njësisë së syprinës të sipërfaqes, d.m.th:

$$G = G_s * s \text{ ose } dG = d(G_s * s)$$

atëherë:

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta s} \right) = G_s + s \left(\frac{\delta G_s}{\delta s} \right) \quad (2.12)$$

Potencialet termodinamike të njësisë së sipërfaqes nuk ndryshojnë me ndryshimin e syprinës së sipërfaqes së lëndëve të pastra individuale ($\delta G_s / \delta s = 0$.) Kjo do të thotë se tensioni sipërfaqësor i lëndëve të pastra individuale është njëkohësisht edhe energjia e Gibbsit specifike e sipërfaqes (d.m.th. energjia e Gibbsit që i takon njësisë së syprinës së sipërfaqes). Prandaj për këto lëndë energjia e Gibbsit, e përgjithshme e sipërfaqes është në varësi lineare me syprinën e sipërfaqes dhe e tillë edhe për sipërfaqe specifike shumë të mëdha. Për tretësirat energjia e Gibbsit specifike e sipërfaqes varet nga sipërfaqja specifike ($\delta G_s / \delta s \neq 0$), sepse me ndryshimin e sipërfaqes specifike ndryshon edhe përbërja e shtresës sipërfaqësore. Prandaj sikurse shihet edhe nga ekuacioni (2.12), energjia e Gibbsit specifike e sipërfaqes për tretësirat nuk mund të jetë e barabartë me tensionin sipërfaqësor.

Përderisa tensioni sipërfaqësor përkufizohet si energji që i takon njësisë së sipërfaqes, njësitë e tij do të jenë:

$$\text{në sistemin SI} \quad J/m^2 = N * m/m^2 = N/m$$

$$\text{në sistemin CGS} \quad \text{erg/cm}^2 = \text{din} * \text{cm/cm}^2 = \text{din/cm}$$

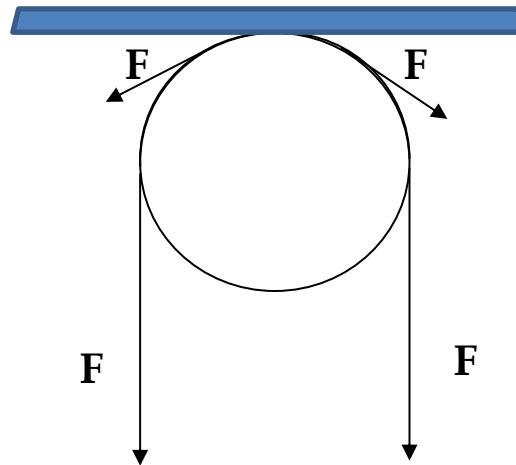
Tensioni sipërfaqësor, p.sh. tensioni sipërfaqësor në kufirin lëng-gaz mund të paraqitet edhe si punë e prapsueshme për shpërndarjen e një kolone lëngë me seksion tërthor sa $\frac{1}{2}$ e njësisë së sipërfaqes, sepse gjatë shpërndarjes formohet sipërfaqja e re e barabartë me njësinë e sipërfaqes. Tensioni sipërfaqësor mund të shikohet si punë për zhvendosjen e molekulave nga brendësia e vëllimit në sipërfaqe. Me që tensioni sipërfaqësor lidhet me punën që harxhohet për shpërndarjen e lidhjeve ndërmolekulare, atëherë ai është edhe rrjedhojë e këtyre lidhjeve. Sa më të forta janë lidhjet ndërmolekulare në një trup të dhënë, aq më i madh është edhe tensioni sipërfaqësor i tij në kufirin me fazën e gaztë. Në kufirin me fazën e gaztë, tërheqja molekulare nga ana e fazës së gaztë mund të shihet e njëjtë për çdo lloj gazi dhe mund të mos merret parasysh. Prej këtej rrjedh se lëngjet jo polare, që kanë bashkëveprim të dobët ndërmolekular e kanë tensionin sipërfaqësor më të vogël se lëngjet polare, ku bashkëveprimi ndërmolekular është i fortë. Tension sipërfaqësor të madh kanë lëndët që kanë lidhje hidrogjenore ndërmjet molekulave, p.sh uji. Në tabelën 2.2 japen vlerat e tensionit sipërfaqësor të disa lëndëve në kufi me ajrin.

Tabela 2.2 Tensioni sipërfaqësor (energija sipërfaqësore specifike) e disa lëndëve në kufi me ajrin.

<i>Lënda</i>	<i>T(K)</i>	<i>σ(mJ/m²)</i>
Helium(l)	3	0.22
Azot(l)	80	8.27
Amoniak(l)	283	24.25
Heksan	298	17.90
Etanol	298	22.10
Tetraklorur karboni	298	25.02
Benzen	298	28.20
Sulfur karboni	298	31.50
Acid formik	298	36.60
Anilinë	298	43.20
Ujë	298	71.95
Akull	270	120.00
Zhivë	298	473.50
B₂O₃(l)	1173	80
Al₂O₃(l)	2353	700
Al₂O₃(ng)	2123	905
Qelq kuarcor(ng)	298	740
MgO(ng)	298	1000
NaCl(l)	1074	114
Na₂SO₄(l)	1157	196
Plumb(l)	623	442
Argjend(l)	1273	920
Bakër(l)	1393	1270
Bakër(ng)	1373	1430
Alumin(ng)	298	1909
Hekur(ng)	298	3959

Tensionit sipërfaqësor i jepet edhe një kuptim fizik tjetër. Ai mund të shprehet si forcë e drejtuar tangencialisht (paralelisht) me sipërfaqen dhe që vepron në njësinë e gjatësisë së perimetrit, që kufizon këtë sipërfaqe. Thelbi fizik i tensionit sipërfaqësor, në këtë rast, qëndron në faktin se molekulat sipërfaqësore, duke zotëruar energji të tepërt (të pakompensuar) synojnë të zhyten në thellësi të fazës së kondensuar, duke ngjeshur (tendosur) kështu sipërfaqen. Si një farë ngjashmërie për tensionin sipërfaqësor mund të shërbejë funksionimi i pajisjeve tip bllok që tregohet në fig.2.2, e cila forcën e rëndesës e shndërron në forcë të tërheqjes (ngjeshjes) horizontale. Megjithatë një përfytyrim i tillë për tensionin sipërfaqësor përdoret vetëm për lëngjet, sepse njëkohësisht me formimin e sipërfaqes molekulat dhe atomet e lëngut orientohen e ngjishen, duke kaluar në gjendje ekuilibri dhe duke shkaktuar në këtë mënyrë tërheqjen tangenciale të sipërfaqes.

Fig.2.2 Ngjashmëria mekanike e ngjeshjes së sipërfaqes nën veprimin e tensionit sipërfaqësor.



Në trupat e ngurtë kalimi i atomeve dhe molekulave sipërfaqësore në gjendjen e ekuilibrit për arsye të lëvizshmërisë së vogël të tyre, mund të vazhdojë shumë gjatë. Me këtë shpjegohet fakti që në sipërfaqen e trupave të ngurtë shfaqen tensionime. Lidhur me këtë, për trupat e ngurtë është më e drejtë të flitet për energjinë sipërfaqësore specifike. Nga ana tjetër, po që se supozohet mundësia e arritjes së ekuilibrit ndërmjet shtresës sipërfaqësore dhe vëllimit, atëherë edhe për trupat e ngurtë do të jetë i drejtë koncepti i tensionit sipërfaqësor. Nga pikëpamja fizike, tensioni sipërfaqësor paraqitet si punë për formimin e njesisë së sipërfaqes. Trupat e ngurtë i kanë forcat e bashkëveprimit ndërmolekular dhe ndëratomik më të mëdha se sa në gjendje të lëngët dhe ky ndryshim është sa entalpia e shkëputjes (ngurtësimi). Për rrjedhojë ata kanë edhe tension sipërfaqësor më të madh; pra kanë më të madhe dhe energjinë sipërfaqësore specifike (shih tabelën 2.2). Në këtë rritje mund të kontribuojë komponentja që lind si rrjedhojë e mosarritjes së gjendjes së ekuilibrit nga sipërfaqja (tensionimet për të cilat u fol më sipër) kur përcaktohet energjia sipërfaqësore specifike e trupave të ngurtë. Zakonisht ky ndryshim përbën 10-15% të vlerës së tensionit sipërfaqësor të lëngut (shkëputjes). Po kaq është edhe vlera e tensionit ndërfazor, në kufirin e trupit të ngurtë me shkëputjen e tij. Nga të dhënat e tabelës 2.2 duket që për lëndët me pikë shkëputjeje më të lartë vlerat e energjisë sipërfaqësore specifike janë më të larta. Kjo gjithashtu shpjegohet me shfaqjen e lidhjeve më të forta ndëratomike dhe ndërmolekulare, të cilat duhen përballuar kur formohet sipërfaqja. Matja e energjisë dhe e forcave të shkëputjes së lidhjeve ndërmolekulare shërben si bazë e shumë metodave të përcaktimit të tensionit sipërfaqësor të trupave. Në grupin e metodave, që shërbejnë për përcaktimin e tensionit sipërfaqësor të lëngjeve hyjnë metodat e peshimit (shkëputjes) së pikave, shkëputjes së së unazës, shkëputjes së pllakës së Vilhelmit etj. Të gjitha këto presupozojnë shkëputjen e lëngut me një seksion tërthor të caktuar. Gjatë llogaritjes së tensionit sipërfaqësor σ përdoret relacioni:

$$\Delta F = \sigma * l \quad (2.13)$$

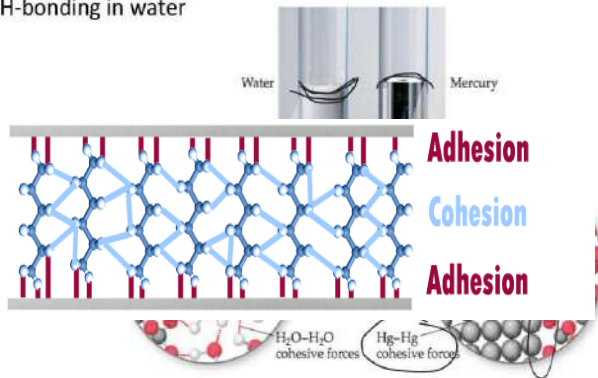
ku ΔF është pesha e pikës ose forca për shkëputjen e unazës ose pllakës nga sipërfaqja e lëngut; l është perimetri i sipërfaqes së shkëputjes. Përcaktimi i energjisë së Gibbsit sipërfaqësore specifike, si dhe e tensionit sipërfaqësor të trupave të ngurtë, është mjaft më e vështirë dhe metodat e matjes, si rregull, janë më pak të sakta se për lëngjet. Metodatat e drejtpërdrejta (p.sh

shqyerja) japin vetëm vlera të përafërta të energjisë sipërfaqësore. Llogaritja e σ është e mundur në bazë të teorisë së rrjetës elementare, por edhe ajo nuk është e saktë.

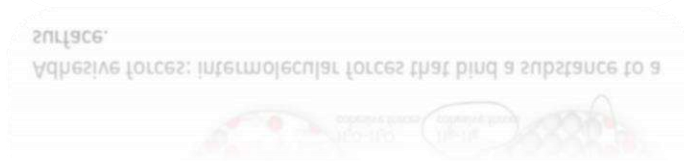
5. FORCAT E KOHEZIONIT DHE FORCAT SIPËRFAQËSORE

Cohesive and Adhesive Forces

Cohesive forces: intermolecular forces that bind similar molecules
i.e. H-bonding in water



Adhesive forces: intermolecular forces that bind a substance to a surface.



Tensioni sipërfaqësor i fazave të kondensuara në kufi me gazin, sikurse rrjedh dhe nga vetë përkufizimi i tij, ka lidhje të drejtpërdrejtë me bashkëveprimin ndëratomik dhe ndërmolekular në fazën e kondensuar. Bashkëveprimi (pleksja) i molekulave, atomeve dhe joneve brenda të njëjtës fazë quhet kohëzion. Kohezioni shkaktohet nga forcat e tërheqjes që kanë natyrë të ndryshme (të dispersionit, induksionit etj.) dhe përcakton vetë ekzistencën e lëndëve në gjendje të kondensuar. Forcat e kohezionit ndonjëherë quhen edhe forca të atraksionit (tërheqjes). Le të shikojmë karakteristikat sasiore të bashkëveprimit kohezional. Puna e kohezionit përkufizohet si energji që duhet të shpenzohet për këputjen e prapësueshme izotermike të trupit sipas një seksioni tërthor me sipërfaqe të barabartë me njësinë. Meqenëse gjatë kësaj këputjeje formohet një sipërfaqe sa dyfishi i njësisë, atëherë edhe puna e kohezionit do të jetë sa dyfishi i vlerës së tensionit sipërfaqësor në kufi me gazin.

$$w_k = 2\sigma \quad (2.14)$$

Madhësia w_k shpesh quhet fortësi në këputje (e prapësueshme) ose fortësi kohezive dhe përdoret për trupin e ngurtë ideal (që s'ka defekte strukturore). Trupat realë, meqenëse kanë defekte të strukturës kanë fortësi mjaft të ulët (në disa raste qindra dhe mijëra herë). Kohezioni pasqyron bashkëveprimin ndërmolekular brenda fazës homogjene, prandaj ai mund të karakterizohet edhe me anë të parametrave të tillë si: energjia e rrjetës kristalike, shtypja e brendshme, energjia

e avullimit, temperatura e vlimit, fugaciteti etj. Po këta parametra karakterizojnë nga ana sasiore edhe tensionin sipërfaqësor të trupave në kufi me gazin. Shtypja e brendshme e lëngjeve mund të llogaritet me anë të ekuacionit të van-der-Walsit. Një informacion i saktë për kohezionin dhe tensionin sipërfaqësor mund të merret duke u nisur nga karakteristikat termodinamike të trupave, që kanë lidhje me energjinë e avullimit. Gjatë avullimit të lëndës ndodh shkëputja e plotë e lidhjeve ndërmolekulare, prandaj puna e kohezionit përcaktohet nga entalpia e avullimit:

$$\Delta H_a = \Delta G_a + T\Delta S_a \quad (2.15)$$

ku ΔG_a është ndryshimi i energjisë së Gibbsit gjatë avullimit dhe ΔS_a ndryshimi i entropisë gjatë avullimit. Entalpia e avullimit të trupave të ngurtë është e barabartë me energjinë e rrjetës kristalore. Në kushtet e ekuilibrit ndërmjet fazës së kondensuar dhe fazës së avullit për p =konstante dhe T =konstante, $\Delta G_a = 0$ dhe atëherë:

$$\Delta H_a = T\Delta S_a \quad (2.16)$$

Që këtë rrjedh se sa më e madhe është entalpia e avullimit (që do të thotë sa më e madhe është puna e kohezionit), pra edhe tensioni sipërfaqësor, aq më e madhe është edhe entropia. Meqenëse:

$$\Delta S_a = \Delta S_0 - R \ln \left(\frac{p}{p_{atm}} \right) \quad (2.17)$$

(ku ΔS_0 është ndryshimi i entropisë gjatë avullimit në temperaturën e vlimit; p_{atm} është shtypja e avullit e barabartë me shtypjen atmosferike. Sa më e madhe të jetë puna e kohezionit (pra edhe tensioni sipërfaqësor) aq më e vogël është edhe shtypja e avujve të ngopur të lëndës (pra edhe fugaciteti) në temperaturën e dhënë. Në vlim kemi $\frac{p}{p_{atm}} \approx 1$ dhe ekuacioni (2.16) merr trajtën:

$$L = T_{vl}\Delta S_0 \text{ ose } \frac{L}{T_{vl}} = \Delta S_0 \quad (2.18)$$

ku L është entalpia e avullimit në temperaturën e vlimit T_{vl} . Madhësia ΔS_0 e referuar ndaj një moli lëndë ka afërsisht vlerë të njëjtë për shumë lëngje të paasocijuar (rregulla e Trutonit) të barabartë me 85-90 kJ/(mol*K). Në këtë mënyrë kohezioni i lëngjeve të tillë (pra edhe tensioni sipërfaqësor) mund të vlerësohet dhe të krahasohet duke u nisur nga temperatura e vlimit dhe entalpia (nxehhtësia) e avullimit në temperaturën e vlimit.

Kur flitet për energjinë sipërfaqësore tepriçë në kufirin e ndarjes së fazave, kur flitet për forcat e pakompensuara të molekulave dhe të atomeve sipërfaqësore dhe gjendjen tjetër fizike të tyre (tensioni sipërfaqësor) në krahasim me molekulat dhe atomet që ndodhen në brendësi të vëllimit të fazës (kohezionin), në rradhë të parë vihet në dukje veçoria e gjendjes termodinamike të lëndës në shtresën sipërfaqësore. Kjo veçori, në çdo rast të veçantë, qëndron në pangopshmërinë e forcave fizike të caktuara dhe lidhjeve kimike, që janë karakteristike për fazat e kondensuara, kurse për trupat e ngurtë vetitë sipërfaqësore varen gjithashtu edhe nga

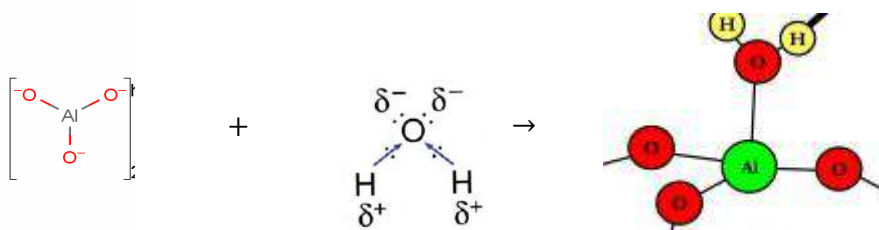
tipi i rrjetave kristalore. Është e natyrshme që vetitë e sipërfaqes pasqyrojnë drejtpërdrejt natyrën e joneve, të atomeve dhe të molekulave që ndodhen në të.

Për lëngjet dhe shumicën e trupave të ngurtë forcat e kohezionit janë forca të bashkëveprimit ndërmolekular që shkaktohen nga lidhjet van-der-valsiane dhe hidrogjenore. Ato dallohen nga forcat e bashkëveprimit kimik, sepse nuk janë specifike dhe nuk kanë ngopshmëri, kanë energji të vogël dhe veprojnë në largësi mjaft të mëdha. Këputja e lidhjeve të tilla çon në formimin e sipërfaqes, që ka vetitë që u përmendën, d.m.th. aftësinë për të formuar lidhje van der valsiane dhe lidhje hidrogjenore me molekulat, që bien mbi këtë sipërfaqe. Kur shkatërrohen trupat e ngurtë, që kanë rrjetë kristalore atomike (kristalet e karbonit; germaniumit; silicit etj.), këputen lidhjet kovalente. Aftësia reaguese e atomeve në sipërfaqen e trupave të tillë është jashtëzakonisht e madhe. Në kushtet e vakuimit ato janë të afta të formojnë lidhje dyfishe ndërmjet tyre, kurse në ajër, më shpesh se me këdo veprojnë me oksigjenin, duke formuar në sipërfaqe cipa okside. Në kristalet jonike, shpërndarja e ngarkesës elektrike në sipërfaqe dallohet mjaft nga shpërndarja në brendësi të vëllimit. Si rrjedhojë e kësaj, aftësia reaguese e sipërfaqes është më e madhe me jonet me ngarkesë të kundërt.

Nga të dhënat që u paraqitën shkurtimisht më sipër, del lidhja e drejtpërdrejtë që kanë vetitë sipërfaqësore të trupave me vetitë vëllimore të tyre. Strukturat e ndryshme kristalore dallohen shumë nga vetitë, pra edhe nga energjia e lidhjeve kohezive. Ajo zvogëlohet sipas një rradhe të tillë: kovalente > jonike > metalike > molekulare (van der walsiane).

Përveç kësaj, struktura kimike dhe kristalografike e faqeve të ndryshme të të njëjtit kristal mund të dallohet në mënyrë thelbësore. Një paketimi të ngjeshur të atomeve të faqes së dhënë i përgjigjet një energji e Gibbsit sipërfaqësore më e vogël dhe për rrjedhojë edhe një aftësi reaguese më e vogël. Shumica e trupave të ngurtë i kanë lidhjet kimike të përziera. P.sh. oksidet e metaleve në varësi nga natyra e metalit dhe shkalla e oksidimit të tij mund të kenë në masë të ndryshme lidhje jonike dhe kovalente. Kjo është arsyeja që aftësia reaguese e sipërfaqes nuk është e njëjtë.

Përbërja dhe struktura e sipërfaqeve të forta varen nga kushtet e formimit të tyre dhe nga përpunimi i mëtejshëm, që u bëhet p.sh. sipërfaqet e metaleve, në çastin e formimit shfaqin një aktivitet kimik më të lartë se sa pas mbajtjes së tyre, në ajër, për një kohë dhe veçanërisht kjo për temperatura të larta. Një ndikim të dukshëm në vetitë e sipërfaqeve të oksideve ka veprimi paraprak me avujt e ujit. Kështu, p.sh. në sipërfaqen e aluminosilikateve kjo çon në ndryshimin e raportit sasior të qendrave të Brenshtedit dhe Luisit. Kalimi i acidit të Luisit në acid të Brenshtedit mund të paraqitet në këtë mënyrë:



Në këtë mënyrë acidi, që mund të pranojë çiftin elektronik për formimin e lidhjes kovalente, si rrjedhojë e lidhjes së një molekule uji, kalon në acid, të aftë për të dhënë proton. Termopërpunimi çon në procesin e kundërt. Grupet hidroksile në sipërfaqen e oksideve të përziera shfaqin, gjithashtu, aftësi reaguese të ndryshme. P.sh grupet –OH në sipërfaqen e alumosilikatit mund të lidhen me atomin e silicit, me atomin e aluminit dhe me kationin e metalit alkalin. Përveç kësaj, në aftësinë reaguese të grupeve hidroksile luan rol dhe ndikimi i ndërsjellë i oksideve të përziera.

4.ENERGJIA E BRENDSHME (E PLOTË) SIPËRFAQËSORE SPECIFIKE

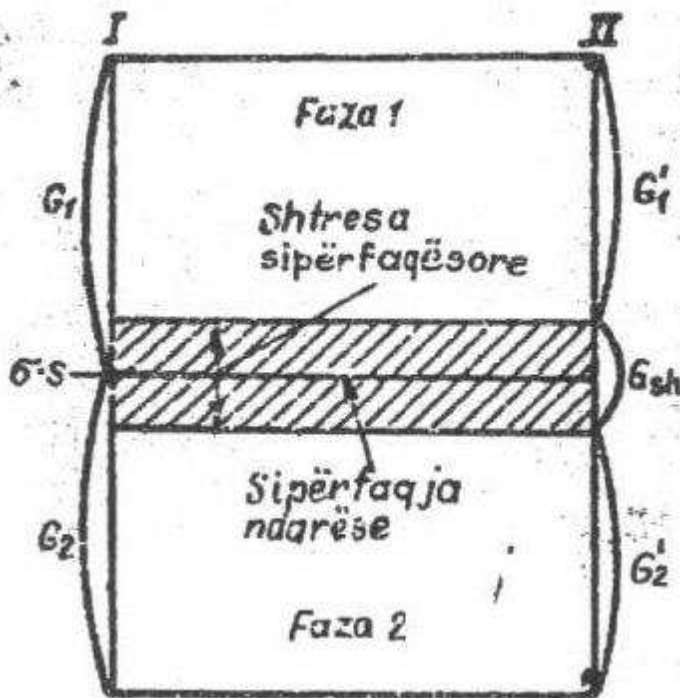
VARËSIA E PARAMETRAVE ENERGJETIKE TË SIPËRFAQES NGA TEMPERATURA.

Për të përshkruar termodinamikën e dukurive sipërfaqësore përdoren dy metoda: metoda e madhësive shtesë e Gibbsit dhe metoda e “shtresës me trashësi të fundme”. Si trashësi e shtresës sipërfaqësore pranohet largësia nga të dyja anët e kufirit të ndarjes së fazave, përtej së cilës vetitë e shtresës nuk dallohen më nga vetitë e vëllimit të fazave. Praktikisht, e gjithë energjia sipërfaqësore është e përqendruar në shtresën sipërfaqësore me trashësi sa diametri i disa molekulave, prandaj të gjitha relacionet që lidhen me të mund t’i referohen vetëm shtresës sipërfaqësore. Duke u nisur nga përkufizimi i trashësisë së shtresës sipërfaqësore, përcaktimi i kufijve të shtrirjes së saj, brenda fazave vëllimore, është mjaft i vështirë. Duke qenë se shtresat sipërfaqësore kanë trashësi jashtëzakonisht të vogël, gabimet gjatë matjes eksperimentale të saj, mund të jenë të konsiderueshme dhe kjo gjë shpie në përcaktimin jo të saktë të parametrave termodinamikë të shtresës. Që të mos përcaktohen kufijtë e shtresës sipërfaqësore, Gibbsi propozoi që, të gjithë ndryshimet e parametrave termodinamikë në shtresën ndarëse në krahasim me parametrat në fazën vëllimore t’i referohen vetëm sipërfaqes ndarëse, që nuk ka as vëllim, as trashësi (metoda e madhësive shtesë e Gibbsit). Në një vështrim të tillë sipërfaqja karakterizohet me anë të parametrave termodinamikë shtesë, që pasqyrojnë drejtpërdrejt shfaqjen e energjisë sipërfaqësore. Fazat vëllimore konsiderohen plotësisht homogjene deri në sipërfaqen ndarëse. Sipas metodës së madhësive shtesë (fig.2.3.1), energjia e Gibbsit e sistemit është e barabartë me shumën e energjisë të Gibbsit G_1 dhe G_2 të fazave vëllimore 1 dhe 2 dhe të energjisë së Gibbsit sipërfaqësore σ_s , e cila është madhësi shtesë:

$$G = G_1 + G_2 + \sigma_s \quad (2.19)$$

Në metodën e “shtresës me trashësi të fundme” studiohet një shtresë sipërfaqësore, që ka përmasa të caktuara (fig.2.3.2). Parametrat termodinamikë të saj përfshijnë si energjinë sipërfaqësore σ_s ; ashtu edhe energjinë vëllimore të shtresës G_{sh}^V , e cila ka po ato veti që kanë edhe fazat vëllimore ($G_{sh} = \sigma_s + G_{sh}^V$). Kufijtë e fazave vëllimore përputhen me kufijtë e shtresës sipërfaqësore dhe kjo i përgjigjet fillimit faktik të shfaqjes së heterogjenitetit.

Fig.2.3 Skema që ilustron parimin e metodave termodinamike: I) të madhësive shtesë të Gibbsit II) të shtresës me trashësi të fundme.



Energjia e Gibbsit të po atij sistemi në metodën e “shtresës me trashësi të fundme” jepet nga relacioni:

$$G = G'_1 + G'_2 + G_{sh} = G'_1 + G'_2 + G_{sh}^V + \sigma_s \quad (2.20)$$

ku G'_1 dhe G'_2 është energjia e Gibbsit, përkatësisht e fazës 1 dhe 2 deri në kufijtë e shtresës sipërfaqësore (sipërfaqes së shkëputjes).

Në ekuacionin (2.20) të gjithë parametrat i përgjigjen ndërtimit të sistemit dhe kanë kuptim fizik të përcaktuar qartë. Megjithatë, kjo metodë kërkon të dihet trashësia e shtresës sipërfaqësore dhe përdor ekuacione mjaft të ndërlikuara, sepse parametrat termodinamikë nuk ndryshojnë në mënyrë lineare gjatë shtresës. Ndërkohë ajo jep mundësi të përcaktohet ky parametër shumë i rëndësishëm i shtresës sipërfaqësore. Kur përdoret metoda e madhësive shtesë nuk ka nevojë të përcaktohen kufijtë e shtresës sipërfaqësore. Përveç kësaj kjo metodë operon me shtesat sipërfaqësore, gjë që thjeshton shprehjet matematike, megjithëse parametrat shtesë varen nga pozicioni i sipërfaqes ndarëse, i cili duhet të jepet paraprakisht. Mandej përdoret kryesisht metoda e madhësive shtesë e Gibbsit, që është mjaft e thjeshtë dhe e përhapur. Sipas relacionit termodinamik të njohur, entalpia e sipërfaqes (shtesa e saj) jepet nga barazimi:

$$H = G + TS \quad (2.21)$$

Me një shprehje të ngjashme jepet shtesa e energjisë së brendshme të sipërfaqes për sistemet e kondensuara

$$U_s = G_s + TS_s \quad (2.22)$$

ku treguesi s do të thotë referimi i potencialeve për njësi të sipërfaqes: Sipas parimit të dytë të termodinamikës entropia shtesë do të jetë:

$$S_s = \frac{q_s}{T} \quad (2.23)$$

ku q_s është nxehtësia e formimit të njësisë së sipërfaqes (në procesin e prapsueshëm). Ndonjëherë q_s quhet nxehtësi e fshehtë e formimit të sipërfaqes. Kjo është e barabartë me sasinë e nxehtësisë që duhet t'i komunikohet trupit, që në kushtet e temperaturës konstante t'i rritet syprina e sipërfaqes një njësi. Duke pasur parasysh që $G_s = \sigma$ nga ekuacionet (2.22) dhe (2.23) merret shprehja:

$$U_s = \sigma + q_s \quad (2.24)$$

Nga ekuacioni (2.24) del që energjia e brendshme e sipërfaqes përbëhet nga energjia e Gibbsit dhe nga nxehtësia e formimit të sipërfaqes. Për çdo lëndë të pastër nxehtësia q_s është pozitive, sepse kur formohet sipërfaqja thithet nxehtësi. Si rrjedhojë e kësaj energjia e brendshme sipërfaqësore specifike (e njësisë së sipërfaqes) është më e madhe se energjia e Gibbsit sipërfaqësore aq sa nxehtësia e formimit të njësisë së sipërfaqes. Prandaj ajo zakonisht quhet edhe energji e plotë sipërfaqësore. Nga ekuacioni (1.2), kur të gjithë parametrat e tjerë, përveç temperaturës janë konstantë kemi:

$$dG_s - -S_s dT \text{ ose } \left(\frac{\delta G_s}{\delta T} \right)_p = -S_s = -\frac{q_s}{T} \quad (2.25)$$

Duke e vendosur këtë shprehje në ekuacionin (2.22) ose (2.24), kemi:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_p \quad (2.26)$$

Ekuacioni (2.26) quhet ekuacioni i Gibbs-Helmholtz. Ai lidh energjinë e plotë sipërfaqësore me energjinë e Gibbsit (tensionin sipërfaqësor). Nga ky ekuacion rrjedh se për të përcaktuar energjinë e plotë sipërfaqësore duhet të dihet varësia e tensionit sipërfaqësor nga temperatura. Varësia konkrete mund të gjendet vetëm eksperimentalisht, megjithatë nga ekuacioni (2.25) mund të nxirren përfundime cilësore. Për çdo lëndë të pastër, nxehtësia q_s është gjithmonë pozitive dhe kjo do të thotë që koeficienti i temperaturës së tensionit sipërfaqësor shih (2.25), është negative (tab.2.3).

$$\left(\frac{\delta G_s}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_p < 0 \quad (2.27)$$

Pra tensioni sipërfaqësor i lëndëve të veçanta të pastra në kufi me gazin (ajrin) ulet me rritjen e temperaturës. Për shumicën e lëngjeve jopolare kjo varësi është drejtvizore dhe në përafrimin e parë mund të jepet me relacionin e thjeshtë:

$$\sigma_T = \sigma_0 - a \Delta T \text{ prej nga } a = -\frac{\delta \sigma}{\delta T} \quad (2.28)$$

ku σ_T dhe σ_0 janë përkatësisht tensionet sipërfaqësore në temperaturën T dhe në temperaturën standarde; ΔT është ndryshimi ndërmjet temperaturës së dhënë dhe temperaturës standarde; a është konstante e barabartë me koeficientin e temperaturës së tensionit sipërfaqësor, por me shenjë të kundërt.

Tabela 2.3 Koeficientët e temperaturës të tensionit sipërfaqësor të disa lëngjeve

Lëngu	$-\frac{\delta\sigma}{\delta T} \text{ mJ}(m^2K)$
Ujë	0.1541
Zhivë	0.2330
Benzen	0.1183
Tetraklorur karboni	0.1028
Butanol	0.0822
Acid acetic	0.0850
Glicerinë	0.1282
Anilinë	0.1144

Për lëngjet e tjera kjo varësi është më pak rigoroze, por shmangiet që mund të vërehen, në këtë rast, janë të neglizhueshme, sepse koeficientët e temperaturës varen shumë pak nga temperatura. Nga ekuacioni (2.26), duke ditur koeficientin e temperaturës, mund të llogaritet energjia e brendshme sipërfaqësore e sipërfaqes ndarëse ndërfazore. P.sh për ujin, në kufi me ajrin, në temperaturën 298K kemi:

$$U_s = 72 - 298(-0.154) \approx 118 \text{ mJ}/m^2$$

Në tabelën (2.4) janë dhënë vlerat e energjisë së brendshme, të nxehëtisë së formimit të sipërfaqes dhe të tensionit sipërfaqësor të disa lëndëve. Duke i krahasuar këto madhësi, duket që ndihmesën kryesore në energjinë e plotë sipërfaqësore e sjell komponentja entropike ($TS_s = q_s$), d.m.th. nxehësia e formimit të sipërfaqes. Kjo shpjegohet me faktin se gjatë kalimit të molekulave dhe të atomeve nga brendësia e vëllimit në sipërfaqe këputen lidhjet dhe në sipërfaqe lënda ndodhet në një gjendje më të afërt me gjendjen e gaztë. Prandaj edhe në këtë gjendje ajo e ka entropinë më të madhe nga çdo ta kishte, po të ishte në gjendje tjetër agregate.

Tabela 2.4 Parametrat energjetikë të sipërfaqeve të disa lëngjeve në temperaturën 298K.

Lënda	$U_s, \text{ mJ}/m^2$	$\sigma, \text{ mJ}/m^2$	$TS_s, \text{ mJ}/m^2$
Heksan	49.5	18.41	31.09
Etanol	46.4	22.03	24.37
Acid acetik	55.9	27.79	28.11
Acid oleik	54.5	26.74	27.74
Ujë	118.1	71.95	46.15
Zhivë	542.0	73.50	68.50

Për shumicën e lëngjeve, veçanërisht për lëngjet jopolare, energjia e plotë sipërfaqësore, pothuajse nuk varet nga temperatura. Që të bindemi për këtë, le të diferencojmë ekuacionin e Gibbs-Helmholtz (2.26) në lidhje me temperaturën:

$$\frac{\delta U_s}{\delta T} = \frac{\delta \sigma}{\delta T} - T \frac{\delta^2 \sigma}{\delta T^2} \quad \text{ose}$$

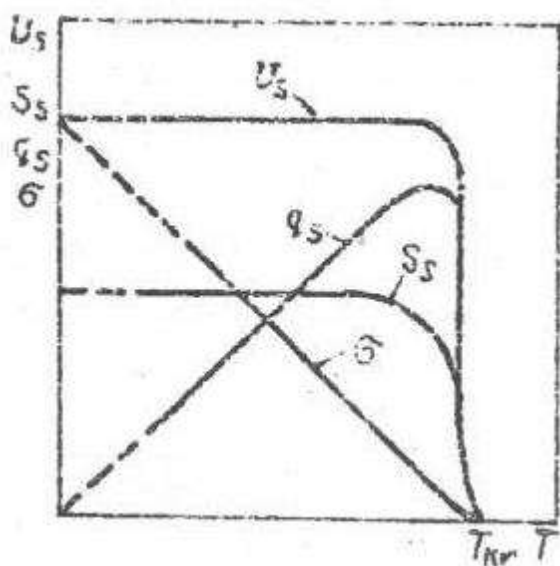
$$\frac{\delta U_s}{\delta T} = -T \frac{\delta^2 \sigma}{\delta T^2} \quad (2.29)$$

Meqenëse për lëngjet jopolare, tensioni sipërfaqësor zvogëlohet në mënyrë drejtvizore me rritjen e temperaturës shih ekuacionin (2.28) atëherë

$$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta T^2} = 0$$

Prej kësaj del që derivati i energjisë së plotë sipërfaqësore në lidhje me temperaturën, gjithashtu duhet të jetë i barabartë me zero (shih ekuacionin 2.29) pra $\delta U_s / \delta T = 0$, d.m.th energjia e plotë sipërfaqësore nuk varet nga temperatura. Kështu, p.sh. derivatet e dyta të tensionit sipërfaqësor në lidhje me temperaturën, për ujin dhe për benzenin janë përkatësisht -0.00048 dhe -0.00012. Meqenëse, me rritjen e temperaturës, tensioni sipërfaqësor zvogëlohet, kurse energjia e plotë nuk ndryshon, atëherë në bazë të ekuacionit (2.24) del se nxehësia e formimit të njësisë së sipërfaqes rritet me rritjen e temperaturës. Entropia, si derivat i tensionit sipërfaqësor në lidhje me temperaturën, në këto raste, mund të barazohet me konstanten a të ekuacionit (2.28), e cila nuk varet nga temperatura. Varësia e parametrave termodinamikë bazë, nga temperatura është dhënë në figurën 2.4. Në temperaturën kritike zhduket sipërfaqja ndërfazore dhe për rrjedhojë edhe karakteristikat energjetike zbresin deri në zero. Varësia e parametrave energjetikë nga temperatura, ndryshon në mënyrë thelbësore për sistemet lëng-gaz në krahasim me parametrat e sipërfaqeve që formohen ndërmjet fazave të kondensuara.

Fig.2.4 Varësia e parametrave energjetikë U_s, S_s, q_s dhe σ nga temperatura.



5.ZVOGËLIMI I VETVETISHËM I ENERGJISË SIPËRFAQËSORE DHE FORMIMI I SHITRESËS SIPËRFAQËSORE

Zmadhimi i sipërfaqes çon në rritjen e numrit të molekulave dhe të atomeve sipërfaqësore të sistemit. Prandaj rritja e sipërfaqes shoqërohet me harxhim pune, e cila shkon për shpërndarjen e lidhjeve ndërmolekulare dhe nxjerrjen e molekulave në sipërfaqe. Prej kësaj rrjedh që procesi i kundërt, d.m.th zvogëlimi i sipërfaqes duhet të zhvillohet vetvetiu, sepse ai shoqërohet me zvogëlimin e energjisë së Gibbsit sipërfaqësore.

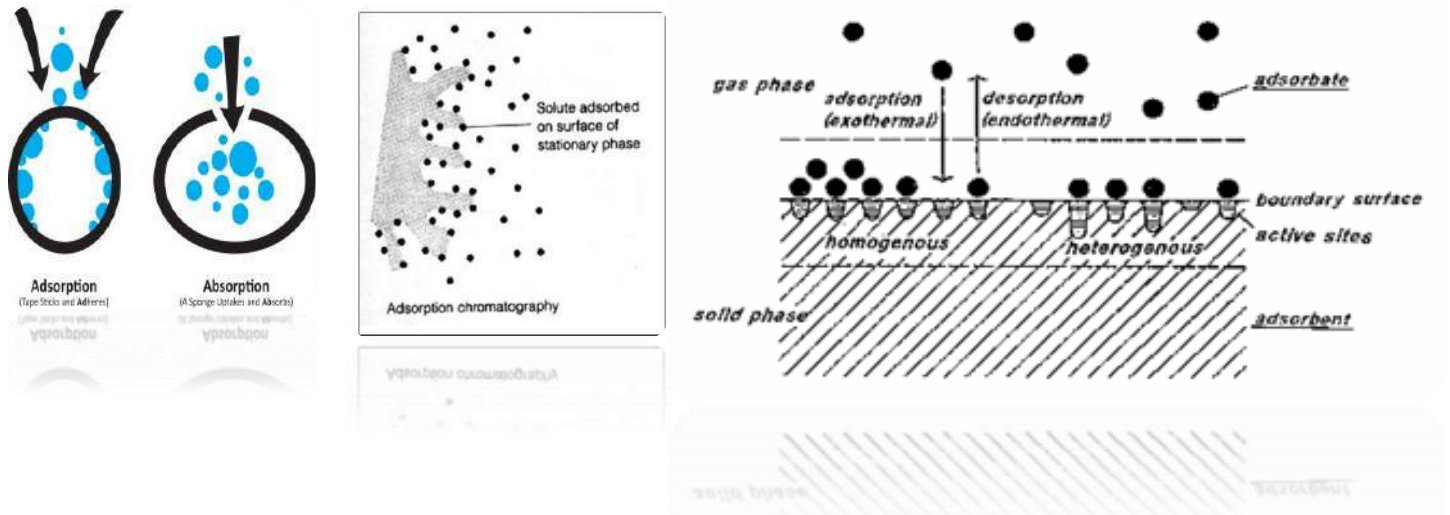
Meqenëse energjia sipërfaqësore jepet si produkt i tensionit sipërfaqësor me syprinën e sipërfaqes, atëherë, ajo mund të zvogëlohet edhe duke zvogëluar sipërfaqen edhe duke zvogëluar tensionin sipërfaqësor. Sipërfaqja mund të zvogëlohet vetvetiu, duke ndryshuar formën e trupit. Kjo është arsyeja që pikat e lëngut marrin formën sferike, si formë që ka sipërfaqen më të vogël për një vëllim të dhënë.

Trupat e ngurtë ose lëngjet, kur janë të bluar imët, zotërojnë një tepicë të madhe të energjisë sipërfaqësore, prandaj, duke synuar që ta zvogëlojnë atë, në mënyrë të vetvetishme agregohen ose koaleshojnë. Po ashtu me synimin për të zvogëluar energjinë sipërfaqësore lidhet edhe synimi për të zvogëluar tensionin sipërfaqësor.

Trupat e ngurtë e zvogëlojnë tensionin sipërfaqësor, duke adsorbuar lëndë të tjera. Adsorbimi zhvillohet edhe në sipërfaqen e lëngjeve dhe është i lidhur me një orientim të caktuar të molekulave që adsorbohen. Për të siguruar një energji sipërfaqësore minimale molekulat josimetrike orientohen në sipërfaqe në mënyrë të tillë që radikalet hidrokarbure të ndodhen në sipërfaqe(në fazën apolare, në ajër), kurse grupet funksionale, në brendësi të fazës së lëngët(polare). Ky orientim i molekulave sipërfaqësore, pa dyshim zvogëlon komponenten entropike të energjisë së brendshme sipërfaqësore. Kjo ndodh, sepse në sajë të orientimit të molekulave arrihet një rregullsi e caktuar e tyre në sipërfaqe. Në këtë mënyrë struktura e shtresës sipërfaqësore formohet si rrjedhojë e zvogëlimit të vetvetishëm të energjisë sipërfaqësore.

B.ADSORBIMI DHE TENSIONI SIPËRFAQËSOR

1.LLOJET E ADSORBIMIT.KARAKTERISTIKAT E TIJ SASIORE DHE LIDHJA E TYRE ME PARAMETRAT E SISTEMIT.



Sikurse u pa më sipër, energjia sipërfaqësore e sistemit vetvetiu synon të zvogëlohet. Kjo arrihet ose duke u zvogëluar sipërfaqja ndarëse ndërfazore, ose duke u zvogëluar tensioni sipërfaqësor. E fundit realizohet në procesin e adsorbimit. Adsorbimi është procesi i rishpërndarjes së vetvetishme të komponentëve të sistemit në shtresën sipërfaqësore dhe në fazën vëllimore. Prej kësaj rrjedh që adsorbimi mund të zhvillohet në sistemet me shumë komponentë dhe gjatë rishpërndarjes së komponenteve, kalon me përparësi në shtresën sipërfaqësore, ai komponent i cili zvogëlon më fort tensionin sipërfaqësor. Në sistemin me një komponent, kur formohet shtresa sipërfaqësore ndodh ndryshimi i strukturës së saj (ngjeshja, dendësimi) dhe kjo shpesh quhet vetëadsorbim. Në rastin e përgjithshëm adsorbimi mund të ndodhë jo vetëm në sajë të synimit për të zvogëluar energjinë sipërfaqësore, por mund të ndodhë edhe si rrjedhojë e bashkëveprimit kimik të komponentit me sipërfaqen e lëndës (kemosorbimi) dhe atëherë energjia sipërfaqësore mund të rritet, ndërkohë që zvogëlohet energjia e sistemit në tërësi. Pavarësisht nga fakti se adsorbimi zhvillohet në kufirin e ndarjes së fazave, është pranuar që faza më e dendur (faza që përcakton formën e sipërfaqes) të quhet adsorbent. Adsorbenti mund të jetë i ngurtë ose i lëngët. Lënda, e cila rishpërndahet dhe që zakonisht ndodhet në fazë të gaztë ose të lëngët quhet adsorbat. Në këtë mënyrë adsorbati adsorbohet mbi sipërfaqen e adsorbentit. Procesin e kundërt të kalimit të lëndës nga shtresa sipërfaqësore në fazën vëllimore quhet desorbim. Në varësi nga gjendja agregate e fazave, që pleksen, dukuria e adsorbimit merr veçori të caktuara. Kështu, dallohet adsorbimi i gazeve mbi adsorbentët e ngurtë, adsorbimi i lëndëve të tretura në kufijtë trup i ngurtë-lëng dhe lëng-lëng si dhe adsorbimi në kufijtë tretësirë-gaz. Për të përshkruar adsorbimin nga ana sasimore, përdoren kryesisht dy madhësi. Njëra matet me sasinë ose masën e lëndës, që adsorbohet, d.m.th. me numrin e moleve ose gramëve që i takojnë njësisë së syprinës së sipërfaqes ose njësisë së masës së adsorbentit (kur është e ngurtë ose në gjendje pluhuri). Kjo madhësi shënohet me gërmën A (metoda e shtresës me trashësi të fundme). Madhësia tjetër e adsorbimit përcaktohet si tepricë

e lëndës në shtresën sipërfaqësore (me një trashësi të caktuar) në krahasim me sasinë e saj, që përmbahet në po atë vëllim, në brendësi të fazës, e referuar kjo për njësi të syprinës së sipërfaqes ose për njësi të masës së adsorbimit. Kjo madhësi quhet adsorbim i Gibbsit dhe shënohet me shkronjën Γ (metoda e madhësive shtesë).

Fig.2.5 Madhësitë e adsorbimit A dhe Γ dhe lidhja ndërmjet tyre. $S-S$ është sipërfaqja ndarëse, d -sistemi dyfazor me component që adsorbohet dobët, b -sistemi dyfazor me LAS (lëndë me aktivitet sipërfaqësor).

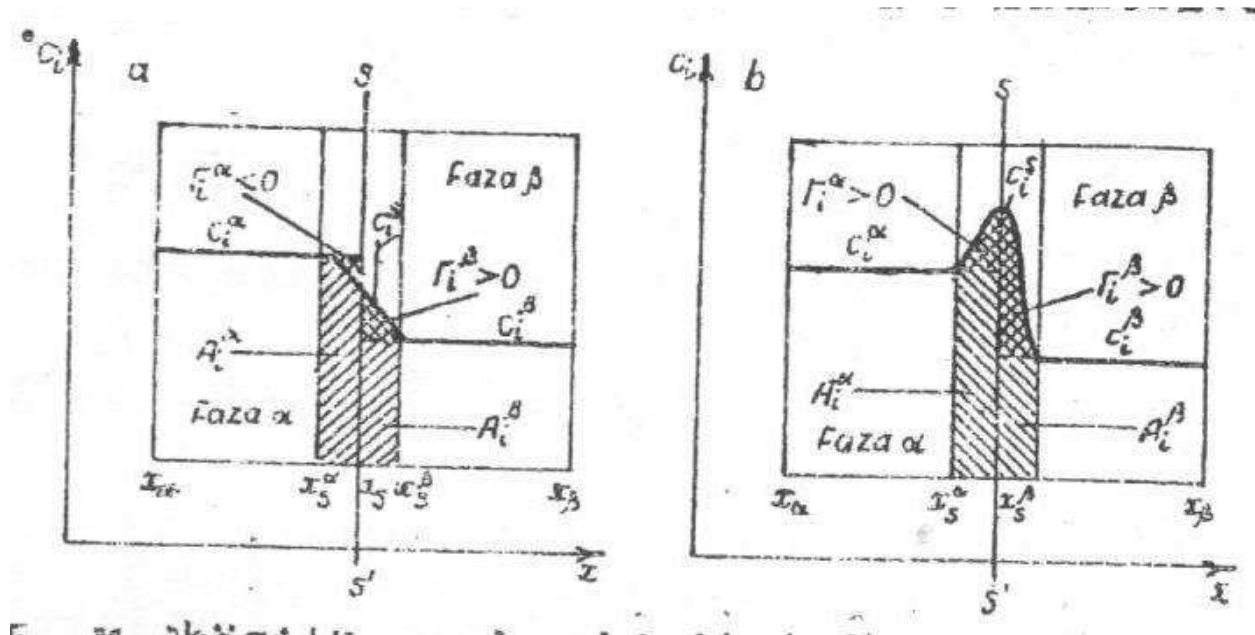


Fig.(2.5) ilustron të dyja madhësitë e ndajthithjes dhe dallimet ndërmjet tyre. Aty tregohet një sistem dyfazor (me fazat α dhe β) në ekuilibër, në të cilin është shpërndarë komponenti që adsorbohet në sipërfaqen ndërfazore. Kufijtë e fazave në metodën e shtresës me trashësi të fundme shënohen me $x_\alpha, x_\beta, x_s^\alpha, x_s^\beta$. Shtresa sipërfaqësore shtrihet nga x_s^α deri në x_s^β . Numri i përgjithshëm i moleve të komponentit i që shpërndahet (adsorbatit) është:

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^s \quad (2.30)$$

ku n_i^α, n_i^β janë numrat e moleve të adsorbatit, që ndodhen në brendësi të fazës pa shtresën sipërfaqësore, n_i^s është numri i moleve të adsorbatit në shtresën ndërfazore. Numri i përgjithshëm i moleve të adsorbatit shprehet nëpërmjet përqendrimit C_i të tij në fazat, nëpërmjet trashësisë së fazave dhe syprinës së shtresës sipërfaqësore

$$n_i = C_i^\alpha \underbrace{(x_s^\alpha - x_\alpha)}_{V'_\alpha} s + C_i^\beta \underbrace{(x_\beta - x_s^\beta)}_{V'_\beta} s + \underbrace{\int_{x_s^\alpha}^{x_s^\beta} C_i^s s ds}_{n_i^s = \Delta s} \dots \quad (2.31)$$

Po të përdoret metoda e madhësive shtesë, kemi:

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^s \quad (2.32)$$

ku n_i^α , n_i^β janë numrat e moleve të adsorbatit në fazat, duke përfshirë edhe pjesët e shtresës sipërfaqësore me përqendrim të barabartë me përqendrimit në brendësi të vëllimit; n_i^s është teprica e numrit të moleve të adsorbatit, që i takon sipërfaqes ndarëse, e cila e ka abshisën x_s ose:

$$n_i = C_i^\alpha \underbrace{(x_\beta - x_\alpha)}_{V_\alpha} s + C_i^\beta \underbrace{(x_\beta - x_s)}_{V_\beta} s + \underbrace{\int_{x_s^\alpha}^{x_s} (C_i^s - C_i^\alpha) s dx + \int_{x_s}^{x_s^\beta} (C_i^s - C_i^\beta) s dx}_{n_i^s = \Gamma_i^s} \quad (2.33)$$

Numri tepricë i moleve të adsorbatit n_i^s mund të shprehet nëpërmjet përqendrimit mesatar në shtresën sipërfaqësore C_i^s i cili mund të konsiderohet si constant gjatë gjithë trashësisë së shtresës sipërfaqësore. Pas integritimit për këto kushte, shuma e integraleve në ekuacionin (2.33) merr trajtën:

$$n_i^s = (C_i^{-s} - C_i^\alpha) s (x_s - x_s^\alpha) + (C_i^{-s} - C_i^\beta) s (x_s^\beta - x_s) \quad (2.34) \quad \text{ose}$$

$$n_i = (C_i^{-s} - C_i^\alpha) * V_\alpha^s + (C_i^{-s} - C_i^\beta) V_\beta^s \quad (2.35)$$

ku V_α^s dhe V_β^s janë përkatësisht vëllimet e pjesëve të shtresës sipërfaqësore nga anët e fazave α dhe β . Për vlerën e adsorbimit të Gibbsit nga ekuacioni(2.35) kemi:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s} = \frac{(C_i^{-s} - C_i^\alpha) V_\alpha^s}{s} + \frac{(C_i^{-s} - C_i^\beta) V_\beta^s}{s} \quad (2.36)$$

Në rastet e thjeshta, kur adsorbati nuk kalon në vëllimin e njëres nga fazat(adsorbimi mbi adsorbentët e ngurtë, adsorbimi i komponentëve jofluror në kufirin lëng-gaz), ekuacioni (2.36) merr trajtën:

$$\Gamma_i = V^s (C_i^{-s} - C_i) / s \quad (2.37)$$

ku V^s është vëllimi i shtresës sipërfaqësore; C_i është përqendrimi në brendësi të adsorbatit. Po në këtë trajtë kalon ekuacioni (2.36), po qe se sipërfaqja ndarëse vendoset në njërin nga kufijtë e shtresës sipërfaqësore(atëherë $V_\alpha^s = 0$ ose $V_\beta^s = 0$).

Për të nxjerrë lidhjen midis A dhe Γ , hartohet ekuacioni i bilancit në lidhje me numrin e moleve të adsorbatit në shtresën sipërfaqësore:

$$As = n_i^s + C_i V^s = \Gamma_i s + C_i V^s \quad (2.38)$$

ku $C_i V^s$ është numri i moleve në shtresën sipërfaqësore të adsorbatit, por pa tepricën (sikurse në fazën vëllimore në po të njëjtin vëllim). Nga ekuacioni (2.38) del që:

$$A_i = \Gamma_i + C_i V^s / s = \Gamma_i + C_i h \quad (2.39)$$

ku h është trashësia e shtresës sipërfaqësore. Ekuacionet (2.37) dhe (2.39) pasqyrojnë kuptimin fizik të madhësive A dhe Γ , si dhe dallimin ndërmjet tyre. Megjithatë, këto ekuacione nuk përdoren për të përcaktuar vlerën e adsorbimit, duke u bazuar në të dhënat eksperimentale, sepse ata përmbajnë si të panjohur vëllimin dhe trashësinë e shtresës sipërfaqësore. Që të merret relacioni i duhur, shkruhet ekuacioni i bilancit për të gjithë sistemin, duke llogaritur numrin e molekulave të lëndës që adsorbohet, para dhe pas adsorbimit.

$$V C_0 = V^V C_i + V^s C_i^{-s} \quad (2.40)$$

ku V është vëllimi i përgjithshëm i sistemit dhe V^V është vëllimi i fazës pa shtresën sipërfaqësore, C_0 është përqendrimi fillestar i komponentit i. Zëvendësojmë tek ekuacioni (2.37) ekuacionin (2.40) dhe kemi:

$$\Gamma_i = V^s (C_i^{-s} - C_i) / s = (V^s C_i^{-s} - V^s C_i) / s = (V C_0 + V^V C_i - V^s C_i) / s \quad (2.41)$$

Meqenëse $V^V + V^s = V$ atëherë:

$$\Gamma_i = [V C_0 - (V^V + V^s) C_i] / s = (V C_0 - V C_i) / s \quad (2.42) \text{ose}$$

$$\Gamma_i = V (C_0 - C_i) / s \quad (2.43)$$

Të gjitha madhësitë që hyjnë në ekuacionin (2.43), mund të përcaktohen eksperimentalisht, prandaj ky ekuacion përdoret shumë për llogaritjen e vlerës së adsorbimit të Gibbsit. Llogaritja e vlerës së A është mjaft më i ndërlikuar. Po qe se përqendrimi i adsorbatit në shtresën sipërfaqësore është mjaft më i madh, sesa në brendësi të vëllimit atëherë $A \approx \Gamma$ shih (2.39) dhe për të përcaktuar A mund të përdoret ekuacioni (2.43). Nga ekuacioni (2.43) del gjithashtu që Γ mund të jetë edhe më e vogël se zero po qe se $C_0 < C_i$, kurse A nuk mund të jetë kurrë negative. Në figurën (2.5) A-së i takon e gjithë sipërfaqja e vijëzuar nën kurbën e profilit të përqendrimit në shtresën sipërfaqësore. Ndërsa Γ – së i takon sipërfaqja me vijëzim të dyfishtë (d.m.th. sipërfaqja, që kufizohet nga kurba e përqendrimit në shtresën sipërfaqësore dhe drejtëzat që tregojnë përqendrimet e adsorbatit në fazat vëllimore.

Kur në sistem është vendosur ekuilibri i adsorbimit, ka një varësi të caktuar ndërmjet sasisë së adsorbatit, në shtresën sipërfaqësore nga njëra anë dhe përqendrimit ose shtypjes së pjeshme të këtij komponenti në brendësi të vëllimit dhe temperaturës nga ana tjetër. Sipas rregullës së fazave (të Gibbsit), numri i parametrave, që përcaktojnë gjendjen e sistemit është:

$$L = K - F + 2 \quad (2.44)$$

Në rastin më të thjeshtë, kur kemi të bëjmë me adsorbimin prej gazeve, sistemi përbëhet nga adsorbenti dhe gazi që adsorbohet. Për këtë sistem numri i komponentëve është 2, numri i fazave është 2 dhe sipas (2.44), numri i gradëve të lirisë është $L=2$. Pra mund të ndryshojnë në mënyrë të pavarur dy parametra: shtypja dhe temperatura. Në qoftë se sistemi përbëhet nga faza të kondensuara (të ngurta dhe të lëngëta), atëherë do të kemi ndajthithje të lëndës së tretur në tretës, pra numri i komponenteve do të jetë 3. Zakonisht për sistemet e kondensuara nuk merret parasysh ndikimi i shtypjes dhe atëherë del se numri i gradëve të lirisë për të do të jetë 2: përqendrimi dhe temperatura. Në këtë mënyrë secili nga parametrat e sistemit mund të përcaktohet, po që se njihen të paktën dy të tjerë dhe sikurse është treguar këto mund të jenë përqendrimi (shtypja) i adsorbatit dhe temperatura. Në këtë mënyrë, në lidhje me adsorbimin A, ekuacioni i gjendjes i sistemit adsorbues do të ketë trajtën:

$$A = f(C, T) = \varphi(p, T) \quad (2.45)$$

ku C është përqendrimi i ekuilibrit dhe p shtypja e ekuilibrit e adsorbatit, T është temperatura. Nga ekuacioni (2.45) del se janë të mundshme tri lloje varësisë së madhësisë së adsorbimit nga parametrat e sistemit. Varësia e madhësisë së adsorbimit nga përqendrimi (ose nga shtypja e pjesshme) e lëndës, në temperaturë konstante, quhet izotermë e adsorbimit.

$$A = f_T(C) = \varphi_T(p) \quad (2.46)$$

Varësia e madhësisë së adsorbimit nga temperatura për përqendrimin (ose për shtypje të pjesshme) konstant quhet izopiknë (ose izobarë) e adsorbimit.

$$A = f_C(T) = \varphi_p(T) \quad (2.47)$$

Varësia e përqendrimit (ose e shtypjes së pjesshme) të lëndës në brendësi të vëllimit nga temperatura për adsorbim konstant quhet izosterë e ndajthithjes:

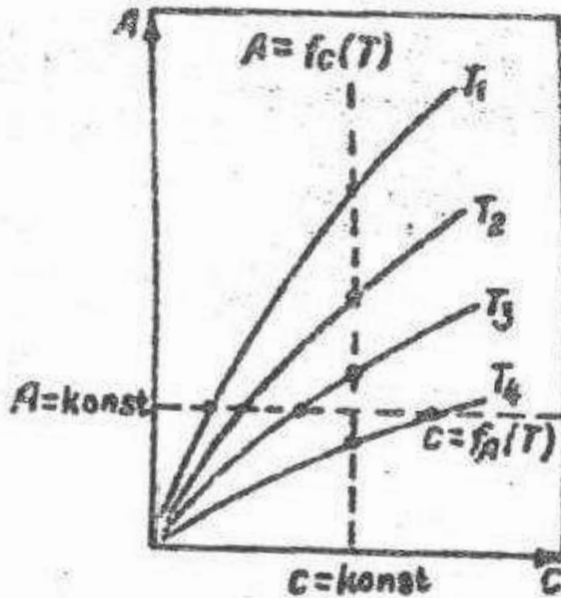
$$C = f_A(T) \text{ ose } p = \varphi_A(T) \quad (2.48)$$

Mbajtja e temperaturës konstante është më e lehtë, prandaj izotermat janë më të përdorshme. Dy tipat e tjerë të varësive mund të ndërtohen grafikisht, duke u nisur nga një seri izotermash të përfutuara, për temperatura të ndryshme, sikurse duket edhe në figurën 2.6.

Le të tregojmë që izoterma, izopikna dhe izostera lidhen matematikisht me njëra-tjetrën. Nga relacioni (2.45) del që diferenciali i plotë i A si funksion gjendjeje mund të shprehet nëpërmjet derivateve të pjesshme.

$$dA = \left(\frac{\delta A}{\delta C}\right)_T dC + \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_C dT$$

Fig.2.6: Ndërtimi i izosterës $C=f_A(T)$ dhe izopiknës $A = f_C(T)$, duke u nisur nga izotermat e adsorbimit $A = f_T(C)$.



Po qe se merret A konstante, atëherë:

$$\left(\frac{\delta A}{\delta C}\right)_T * (\delta C)_A + \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_C * (\delta T)_A = 0 \text{ ose}$$

$$\left(\frac{\delta A}{\delta C}\right)_T * \left(\frac{\delta C}{\delta T}\right)_A + \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_C = 0$$

Duke shumëzuar nga të dyja anët me $\left(\frac{\delta T}{\delta A}\right)$ marrim:

$$\left(\frac{\delta A}{\delta C}\right)_T * \left(\frac{\delta C}{\delta T}\right)_A + \left(\frac{\delta T}{\delta A}\right)_C = -1 \quad (2.49)$$

Ky relacion i njohur matematik përdoret shumë në termodinamikë. Në rastin e dhënë derivatet e pjeshme janë përkatësisht izoterma, izostera dhe izopikne, kurse ekuacioni (2.49) shpreh lidhjen diferenciale ndërmjet tyre, me anë të së cilës gjendet secili derivat, po qe se njihen të tjerët. Derivati $\left(\frac{\delta A}{\delta C}\right)_T$ është gjithmonë pozitiv. Kjo shpjegohet me faktin se potenciali kimik dhe si rrjedhojë aktiviteti i adsorbatit, me vendosjen e ekuilibrit barazohet në të gjithë sistemin. Prandaj, me rritjen e përqendrimit (shtypjes) të adsorbatit në brendësi të vëllimit, rritet edhe përqendrimi i saj në shtresën sipërfaqësore pra rritet edhe vlera A e adsorbimit. Në këtë mënyrë, dy derivatet e tjera kanë shenja të ndryshme. Duhet vënë në dukje se në varësitë e ngjashme të adsorbimit Γ (të Gibbsit), si tepriçë e lëndës në sipërfaqe, mund të vërehen maksimume dhe minimume.

Ekuacioni i gjendjes së sistemit adsorbues (shih ekuacionin 2.45) mund të shkruhet dhe në lidhje me tensionin sipërfaqësor

$$\sigma = f(C, T) = \varphi(p, T) \quad (2.50)$$

Atëherë ekuacioni diferencial do të ketë trajtën:

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta C}\right)_T \cdot \left(\frac{\delta C}{\delta T}\right)_\sigma \cdot \left(\frac{\delta T}{\delta\sigma}\right)_C = -1 \quad (2.51)$$

Nga krahasimi i (2.45), (2.49) me (2.50) dhe (2.51) del që ekziston një lidhje e ngushtë ndërmjet adsorbimit dhe tensionit sipërfaqësor.

2.EKUACIONI THEMELOR I ADSORBIMIT I GIBSIT DHE SHEMBUJ

Sikurse u tha më sipër, si rrjedhojë e adsorbimit bëhet rishpërndarja e komponentëve ndërmjet fazave vëllimore dhe shtresës sipërfaqësore. Kjo sjell si rrjedhojë ndryshimin e potencialeve kimike të tyre në sistem, prandaj ky proces mund të shihet si proces gjatë të cilit energjia sipërfaqësore shndërrohet në energji kimike. Le të nxjerrim lidhjen ndërmjet tensionit sipërfaqësor dhe potencialeve kimike të komponentëve të sistemit. Ekuacioni që bashkon parimin e parë dhe parimin e dytë të termodinamikës për energjinë e brendshme të sipërfaqes dhe që merr parasysh energjinë sipërfaqësore dhe kimike (vëllimi i shtresës sipërfaqësore është i barabartë me zero) ka trajtën:

$$dU = Tds + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.52)$$

Meqënëse energjia e brendshme e sipërfaqes, është përpjesëtimore me madhësitë ekstensive, atëherë:

$$U = TS + \sigma s + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.53)$$

dhe diferenciali i plotë për të njëjtat ndryshore do të jetë:

$$dU = Tds + SdT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.54)$$

Duke vendosur vlerën e dU nga ekuacioni (2.52) në ekuacionin (2.54), marrim:

$$SdT + s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.55)$$

Për kushtet kur T=konstante relacioni (2.55) merr trajtën:

$$s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.56)$$

Ekuacionet (2.55) dhe (2.56) quhen ekuacione të Gibbsit për sipërfaqen ndërfaqore (shtresën sipërfaqësore). Ato janë të ngjashme me ekuacionet e Gibbs Duhemit për tretësirat, por që të marrin parasysh edhe energjinë sipërfaqësore.

Të gjitha madhësitë ekstensive të sipërfaqes, si: energjia e brendshme, entropia, numri i moleve të komponentëve varen nga syprina e sipërfaqes s , prandaj është e përshtatshme të shprehim këto parametra për njësi të sipërfaqes. Duke pjesëtuar ekuacionin (2.56) me syprinën e sipërfaqes marrim:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.57)$$

ku $\Gamma_i = n_i/s$ është shtesa e komponentit i në shtresën sipërfaqësore (në krahasim me përqendrimit e tij në fazën vëllimore), d.m.th. është vlera e adsorbimit të Gibbsit.

Ekuacioni (2.57) quhet ekuacion themelor i adsorbimit të Gibbsit. Në ekuacionin (2.57) njësitë matëse të adsorbimit të Gibbsit përcaktohen nga njësitë me të cilat matet potenciali kimik. Në qoftë se potenciali kimik shprehet në mol të lëndës, atëherë vlera e adsorbimit shprehet në mol për njësi të sipërfaqes.

Më sipër është dhënë përkufizimi i tensionit sipërfaqësor si derivat i pjesshëm i energjisë së Gibbsit, në lidhje me syprinën e sipërfaqes, për T , p dhe n_i konstante. Mbajtja konstant e T dhe p arrihet lehtë, kurse mbajtja e barabartë e numrit të moleve, në njësinë e vëllimit në shtresën sipërfaqësore dhe në fazën vëllimore është praktikisht e pamundur madje edhe për lëndën e pastër. Kjo mbajtje e barabartë është e paarrtshme edhe për faktin se formimi i shtresës sipërfaqësore ndodh vetvetiu dhe vetitë e saj dallohen nga vetitë e fazës vëllimore, pra edhe dendësia në shtresën sipërfaqësore ndryshon nga dendësia në brendësi të vëllimit, si rrjedhojë ndryshon edhe numri i moleve që përmbahen në njësinë e vëllimit.

Që të gjendet lidhja ndërmjet energjisë sipërfaqësore të Gibbsit dhe dendësisë të lëndës (dendësimi mund të jetë edhe negativ, d.m.th., mund të jetë edhe rrallim) shkruhet ekuacioni (2.53) me anë të parametrave specifikë (për njësi të sipërfaqes) shtesë të shtresës sipërfaqësore

$$U_s = S_s + \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (2.58)$$

Ku U_s është ndryshimi ndërmjet energjisë së brendshme të shtresës sipërfaqësore dhe energjisë së brendshme të fazës vëllimore për po atë vëllim dhe i llogaritur për njësi të sipërfaqes, d.m.th., është dendësimi sipërfaqësor i energjisë së brendshme:

S_s është dendësimi sipërfaqësor i entropisë, Γ_i është dendësimi sipërfaqësor i lëndës ose ndryshe adsorbimi i Gibbsit (adsorbimi gibbsian).

Energjia sipërfaqësore specifike σ në ekuacionin (2.58) mund të shihet si energji mekanike shtesë (e shtypjes së brendshme). Nga ekuacioni (2.58) mund të shprehet dendësimi sipërfaqësor i energjisë së Gibbsit ose energjia e Gibbsit sipërfaqësore specifike. Me përafrimin që lejon barazimi i energjisë me energjinë e Helmolcit për sistemet e kondensuara kemi:

$$G_s = U_s - TS_s = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (2.59)$$

Në sistemin me një komponent ndodh vetëadsorbimi (dendësimi i lëndës), prandaj mund të shkruajmë:

$$G_s = \sigma + \mu\Gamma \quad (2.60)$$

Në këtë mënyrë, energjia sipërfaqësore e Gibbsit ose puna për formimin e njësisë së sipërfaqes përfshin në vetvete, jo vetëm punën σ për formimin e njësisë së sipërfaqes, por edhe dendësimin $\mu\Gamma$ të lëndës në shtresë, sepse molekulat në sipërfaqe, bashkëveprojnë më fort ose më dobët, sesa molekulat që ndodhen në brendësi të fazës. Një lloj adsorbimi i veçantë, por i rëndësishëm është adsorbimi i gazit ose i avujve mbi sipërfaqen e ngurtë, kur adsorbenti nuk tretet në kondensatin e adsorbatit. Në qoftë se adsorbenti dhe gazi janë të veçuar nga njëri-tjetri me një kufizues (pra nuk ka adsorbim), atëherë energjia e Gibbsit e sistemit, e llogaritur për njësi të sipërfaqes, do të jetë:

$$G_s^0 = \sigma_1 + \Gamma_1\mu_1^0 + n_2\mu_2^0 \quad (2.61)$$

ku Γ_1 dhe μ_1^0 janë vlera e autoadsorbimit të vetë adsorbentit dhe potenciali kimik i tij në gjendje fillestare të sistemit, n_2 dhe μ_2^0 janë numri i moleve dhe potenciali kimik i adsorbatit në gjendjen fillestare. Pas heqjes së kufizuesit ndodh adsorbimi i gazit dhe gjendja e ekuilibrit e sistemit (duke pranuar që vlera e autoadsorbimit të adsorbentit nuk ka ndryshuar) jepet nga relacioni:

$$G = \sigma + \Gamma_1\mu_1^0 + \Gamma_2\mu_2 + n'_2\mu_2 \quad (2.62)$$

ku Γ_2 dhe μ_2 janë përkatësisht adsorbimi gibsonian dhe potenciali kimik i gazit në kushtet e ekuilibrit, n'_2 është sasia e ekuilibrit e adsorbatit në fazën e gaztë.

Zakonisht vlera e n'_2 është shumë e vogël në krahasim me vlerën e adsorbimit të gazeve (avujve), veçanërisht, po qe se ndodh kondensimi i tyre në sipërfaqe. Prandaj ndryshimi i energjisë së Gibbsit gjatë adsorbimit, që gjendet duke zbritur nga (2.62), (2.61) jepet me një ekuacion të ngjashëm me ekuacionin (2.60).

$$\Delta G_s = \Delta\sigma + \Gamma_2\Delta\mu_2 \quad (2.63)$$

Në këtë mënyrë gjatë adsorbimit të gazit mbi sipërfaqen e ngurtë, ndryshimi i energjisë së Gibbsit vjen nga ndryshimi i tensionit sipërfaqësor në kufirin e ndarjes së fazave dhe nga ndryshimi i potencialit kimik të gazit adsorbat. Procesi i adsorbimit zhvillohet vetvetiu, prandaj edhe vlera e ΔG_s është negative, po ashtu negative janë edhe dy termat që e përbëjnë atë. Duhet vënë në dukje që, kur kemi nxjerrë relacionin (2.63), sasia e ekuilibrit e adsorbatit në fazën e gaztë është pranuar aq e vogël, sa që nuk është marrë parasysh, d.m.th, faktikisht është pranuar që $\Gamma = A$.

Ekuacioni i adsorbimit i Gibbsit (2.57) është shkruajtur për sistemet me shumë komponentë dhe është një relacion termodinamik rigoroz. Megjithatë, përdorimi praktik i tij nuk është gjithmonë i përshtatshëm. P.sh. ai nuk zbulon varësinë e tensionit sipërfaqësor nga adsorbimi i një lënde konkrete kur potencialet kimike të lëndëve të tjera nuk ndryshojnë. Që të jetë i përdorshëm për

kushte të tilla, ekuacioni (2.57) mund të shkruhet kundrejt derivatit të pjesshëm për komponentin e dhënë:

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\mu_i}\right)_i = -\Gamma_i$$

Duke pasur parasysh që $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (ku μ_i dhe μ_i^0 janë përkatësisht vlera e ekuilibrit dhe vlera standarde e potencialit kimik të adsorbatit i, a_i është aktiviteti termodinamik i adsorbatit, R është konstantja e përgjithshme e gazeve; $d\mu_i = RT d \ln a_i$) marrim:

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta \ln a_i}\right)_i = -\Gamma_i RT$$

Për adsorbimin gibsian kjo shprehje merr trajtën:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta \ln a_i}\right)_j = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta a_i}\right)_j \quad (2.64)$$

Ekuacioni (2.64) mund të nxirret drejtpërdrejt nga ekuacioni (2.57), duke e shkruar atë për sistemin e përbërë nga tretësi 1 dhe lëndë e tretur 2.

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

Në tretësirën e holluar adsorbimi gibsian i tretësit është shumë i vogël, kurse potenciali kimik i tij ndryshon shumë pak me ndryshimin e përqendrimit të lëndës së tretur, d.m.th. $d\mu_1 = 0$. Prandaj, për tretësirën e holluar, shprehja e fundit merr trajtën:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 = \Gamma_2 RT d \ln a_2 = \Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2}$$

Aktiviteti i komponentit mund të shprehet nëpërmjet përqendrimit C dhe koeficientit të aktivitetit γ . Për jonelektrolitët $a_i = C_i \gamma_i$, kurse për elektrolitët $a_i = C_{\pm}^{\nu} \gamma_{\pm}^{\mu}$, ku C_{\pm} është përqendrimi jonik mesatar ($C_{\pm}^{\nu} = \nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-} C^{\nu}$); C është përqendrimi molar i elektrolitit; ν është koeficienti stekiometrik i elektrolitit ($\nu = \nu_- + \nu_+$):

$\nu_+ + \nu_-$ janë koeficientët stekiometrikë të joneve të elektrolitit. Në shumicën e rasteve koeficienti i aktivitetit është i panjohur. Prandaj ekuacioni (2.64) mund të përdoret vetëm atëherë, kur është i mundur të zëvendësohet aktiviteti me përqendrimin dhe kur mund të mos merret parasysh ndryshimi i përqendrimit të komponentëve të tjerë kur ndryshon përqendrimi i lëndës së dhënë. Këtë kusht e plotëson tretësira e holluar në lidhje me komponentin e dhënë, në të cilin $\gamma_i = 1$ ose $\gamma_{\pm i} = 1$. Në një tretësirë të tillë përqendrimi i tretësit praktikisht nuk ndryshon kur ndryshon përqendrimi i lëndës së tretur. Prandaj, për lëndën e tretur ekuacioni (2.64) kalon në trajtë të ekuacionit të adsorbimit të Gibbsit, që përdoret gjerësisht për jonelektrolitët

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta C}\right) \quad (2.65)$$

kurse për elektrolitët kur ata shpërbashkohen në fazën polare dhe nuk shpërbashkohen në shtresën sipërfaqësore (d.m.th. kur faza e dytë është apolare), kemi

$$\Gamma = -\frac{C_t^v}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta C_t^v} \right) \quad (2.66)$$

Për këto kushte, po qe se përqendrimi i elektrolitit synon drejt zeros, atëherë derivati në kllapa do të ketë një vlerë konstante sikurse edhe $(\delta\sigma/\delta C)$ për joelektrolitët. Kjo rrjedh nga fakti që (sikurse do ta shohim më tutje) vlera e adsorbimit është përpjesëtimore me aktivitetin e adsorbatit kur ai është në përqendrime të vogla (ligji Henri). Si tretës mund të jetë jo vetëm një lëndë e pastër individuale, por edhe një përzierje makrokomponentësh.

Në qoftë se adsorbimi bëhet nga faza e gaztë, atëherë, duke e shprehur përqendrimin nëpërmjet shtypjes (sipas ekuacionit të Klapeiron Mendelejevit), do të kemi:

$$PV = nRT \text{ ose } p = CRT \quad (2.67)$$

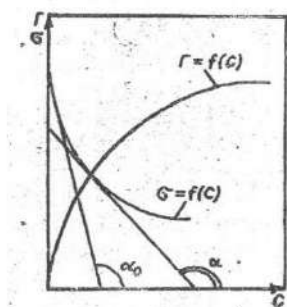
dhe duke marrë si shembull ekuacionin (2.65), do të marrim:

$$\Gamma = -\frac{P}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta p} \right) \quad (2.68)$$

Rrjedhimisht, duke ditur varësinë e tensionit sipërfaqësor të tretësirës nga përqendrimi (ose shtypja e avujve) i lëndës së tretur nga ekuacionet (2.65), (2.66) dhe (2.68) mund të llogaritet izoterma e adsorbimit të këtij komponenti. Skema e llogaritjes grafike është treguar në figurën 2.7. Në disa pika të kurbës $\sigma = f(c)$ hiqen tangjentet dhe përcaktohen koeficientët këndorë α të tyre në lidhje me boshtin e abshisave. Këta koeficientë janë përkatësisht të barabarta me derivatet $\delta\sigma/\delta C$ në pikat e dhëna. Duke ditur këto derivate, me anë të ekuacionit (2.65), mund të llogariten vlerat e Γ dhe pastaj të ndërtohet izoterma e adsorbimit $\Gamma = f(c)$.

Ekuacionet (2.64), (2.66) tregojnë që njësia e adsorbimit gibsian nuk varet nga njësitet e përqendrimit (ose të shtypjes) në fazën vëllimore, por varet nga fakti se në çfarë njësish është shprehur konstantja e gazeve R. Meqenëse kjo e fundit i referohet 1 moli të lëndës, kurse σ i referohet njësisë së sipërfaqes, adsorbimi gibsian gjithmonë do të shprehet në mol për njësi të sipërfaqes. Po qe se σ është shprehur në J/m^2 (xhaul/m²), atëherë R duhet të merret 8.3144 J/(mol*K) në mënyrë që të gjitha njësitet e matjes të përkojnë me njëra-tjetrën.

Fig.2.7: Skema e llogaritjes grafike të izotermës së adsorbimit $\Gamma = f(C)$ kur njihet varësia $\sigma = f(C)$.



3. AKTIVITETI SIPËRFAQËSOR. LËNDËT SIPËRFAQËSORO-AKTIVE DHE SIPËRFAQËSORO-INAKTIVE.

Në ekuacionin e adsorbimit të Gibbsit (2.64) ndikimin e natyrës së lëndës mbi adsorbimin e pasqyron derivati $\delta\sigma/\delta a$. Ky derivat përcakton edhe shenjën e adsorbimit. Në këtë mënyrë vlera e $\delta\sigma/\delta a$ mund të tregojë se si sillet lënda gjatë procesit të adsorbimit. Për të mënjauar ndikimin e përqendrimit mbi vlerën e derivatit dhe për t'i dhënë kësaj madhësie trajtën e një konstanteje karakteristike merret vlera e saj limite, kur $C \rightarrow 0$. Këtë madhësi Rebinderi e quajti aktivitet sipërfaqësor. Përkufizimi i saj i përgjithshëm jepet nga relacioni:

$$g = -(\delta\sigma/\delta a)_{a \rightarrow 0} \quad (2.69)$$

i cili është i drejtë si për joelektrolitet ashtu edhe për elektrolitet. Meqenëse për tretësirat e holluara aktiviteti mund të zëvendësohet me përqendrimit, relacioni (2.69) merr trajtën:

$$\text{për joelektrolitet } g = -(\delta\sigma/\delta C)_{C \rightarrow 0} \quad (2.70)$$

$$\text{për elektrolitet } g_{\pm} = -(\delta\sigma/\delta C_{\pm}^{\nu})_{C_{\pm} \rightarrow 0} \quad (2.71)$$

Aktiviteti sipërfaqësor është një nga karakteristikat më të rëndësishme adsorbitive të lëndëve, i cili përcakton shumë nga vetitë dhe fushat e përdorimit të tyre. Si njësi të aktivitetit sipërfaqësor të joelektrolitëve dhe elektrolitëve janë $J * m^{3\nu-2}/mol^{\nu}$ ose $N * m^{3\nu-1}/mol^{\nu}$ ku ν është koeficienti stekoimetric; për joelektrolitet ai është $J * m/mol$ ($\nu = 1$) ose Nm^2/mol . Është e natyrshme që krahasimi i aktivitetëve sipërfaqësorë të lëndëve të ndryshme mund të bëhet vetëm pasi ato të jenë shprehur me të njëjtat njësi. Kuptimi fizik i aktivitetit sipërfaqësor është se ai tregon forcën që mban lëndën në sipërfaqe (e llogaritur kjo për njësi të adsorbimit gibsian).

Aktiviteti sipërfaqësor mund të përcaktohet grafikisht. Ai është i barabartë me tangjentin e këndit (me shenjë minus) që formon tangjentja e hequr ndaj kurbës $\sigma = f(C)$ për joelektrolitet ose kurbës $\sigma = f(C_{\pm}^{\nu})$ për elektrolitet, në pikën e prerjes me boshtin e ordinatave (shih p.sh fig.2.7, $g = -tg\alpha_0$).

Aktiviteti sipërfaqësor, sikurse edhe adsorbimi gibsian mund të jetë pozitiv ose negativ. Kjo varet si nga natyra e lëndës që adsorbohet, ashtu edhe nga natyra e mjedisit (tretësit).

Po qe se me rritjen e përqendrimit të lëndës tensioni sipërfaqësor në kufirin e ndarjes së fazave ulet, kjo lëndë quhet sipërfaqësore aktive. Për lëndë të tilla:

$$g > 0, \quad \delta\sigma/\delta c < 0 \quad (\text{ose } \delta\sigma/\delta c_{\pm}^{\nu} \rightarrow 0 \text{ dhe } \Gamma > 0)$$

Lëndët që me rritjen e përqendrimit e rritin tensionin sipërfaqësor në kufirin e ndarjes së fazave quhen lëndë sipërfaqësore-inaktive.

Për këto lëndë:

$$g < 0, \quad \delta\sigma/\delta c > 0 \text{ (ose } \delta\sigma/\delta c_{\pm}^v > 0 \text{ dhe } \Gamma < 0)$$

Vlera negative e adsorbimit gibsian $\Gamma < 0$ do të thotë që përqendrimi i lëndës që adsorbohet është më i madh në brendësi të vëllimit sesa në shtresën sipërfaqësore. Me rritjen e përqendrimit të lëndës sipërfaqësoro- inaktive, në brendësi të vëllimit shkalla e rritjes përkatëse të përqendrimit të saj në shtresën sipërfaqësore është më e ulët; si rrjedhojë rritet edhe vlera negative e adsorbimit gibsian. Këto varësi ilustrohen në mënyrë të dukshme në figurën 2.8, ku duket dallimi ndërmjet lëndëve sipërfaqësoro-aktive (dodecilaminës) dhe lëndëve sipërfaqësoro-inaktive (sulfat i natriumit) të tretura në ujë. Po qe se si tretës i dodecilaminës ($\sigma = 22.5 \text{ mJ/m}^2$) merret heksani që e ka tensionin sipërfaqësor më të vogël ($\sigma = 17.8 \text{ mJ/m}^2$), atëherë amina do të sillet si lëndë sipërfaqësoro-inaktive.

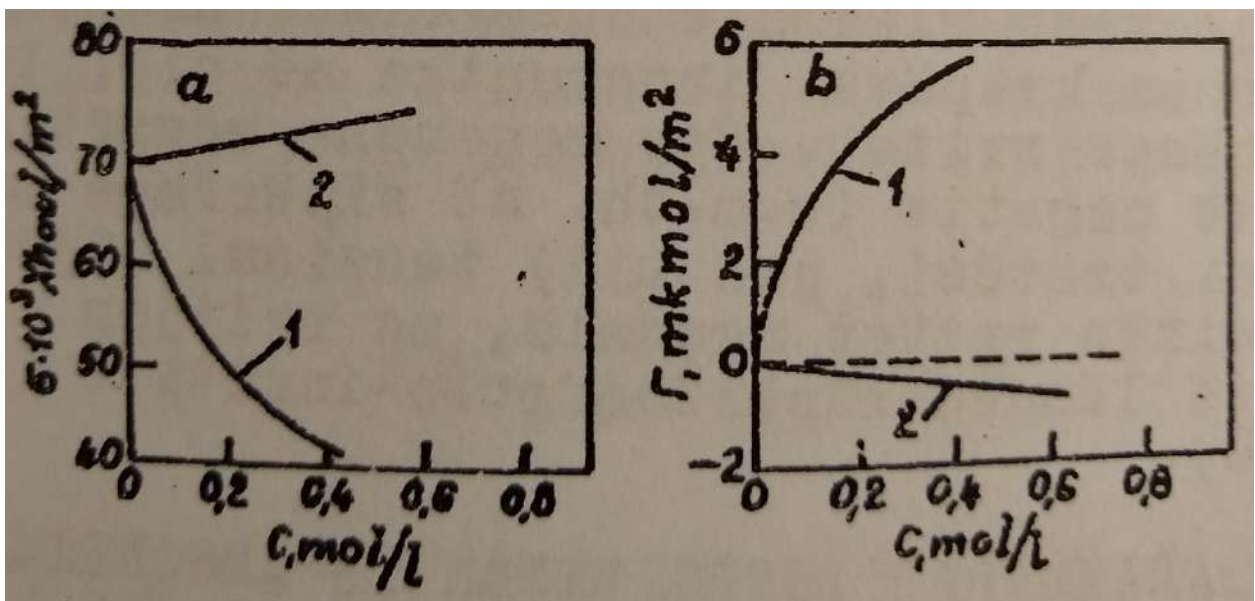


Fig. 2.8: Varësia e tensionit sipërfaqësor (a) dhe e adsorbimit gibsian (b) nga përqendrimi i tretësirës ujore të lëndës sipërfaqësoro-aktive dhe sipërfaqësoro-inaktive. 1. dodecilaminë 2. sulfat natriumi

Meqenëse shumica e lëndëve organike e ka tensionin sipërfaqësor më të ulët se uji, ato janë lëndë sipërfaqësoro-aktive në lidhje me ujin.

Termi "lëndë sipërfaqësoro-aktive" (LSA) zakonisht përdoret për lëndë të veçanta që kanë një aktivitet sipërfaqësor shumë të madh në lidhje me ujin, gjë që është rrjedhojë e ndërtimit të veçantë që kanë molekulat e tyre. Molekulat e LSA kanë pjesën apolare (hidrokarbure) dhe pjesën polare, që mund të jetë një grup funksional si $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ etj.

Radikalet hidrokarbure nxirren jashtë nga uji, në sipërfaqe dhe vlera e tyre e adsorbimit gjithnjë është pozitive ($\Gamma > 0$). LSA të tipit të sapuneve të zakonshme (oleat natriumi) në përqendrime 10^{-3} mol/l e ulin σ e ujit në temperaturë 298 K nga 72.5 në 30 mJ/m^2 . Kjo do të thotë që në një

trashësi të caktuar të shtresës sipërfaqësore, përqendrimi i LSA e kalon $3 \cdot 10^4$ herë (d.m.th. dhjetëra mijëra herë) përqendrimin në brendësi të vëllimit të tretësirës.

Si lëndë sipërfaqësoro-inaktive në lidhje me ujin janë kripërat inorganike, të cilat hidratohen fort. Ato bashkëveprojnë me ujin, më fortë sesa molekulat e ujit ndërmjet tyre. Si rrjedhim i kësaj ato e kanë vlerën e adsorbimit negative ($\Gamma < 0$). Kur shtohen kripëra inorganike në ujë tensioni sipërfaqësor rritet. Por meqenëse adsorbimi i kripës është negativ (d.m.th. në sipërfaqe kalon me përparësi tretësi, pra uji) tensioni sipërfaqësor i tretësirës rritet ngadalë, me rritjen e përqendrimit të lëndës sipërfaqësoro-inaktive (shih fig.2.8).

4. PARAMETRAT ENERGJETIKË TË ADSORBIMIT

Le të shikojmë procesin e adsorbimit të gazeve mbi sipërfaqen e ngurtë, duke përdorur ekuacionin themelor të Gibbsit për adsorbimin. Do të pranohet që adsorbenti i ngurtë nuk tretet në kondensatin e avullit, që formohet në sipërfaqen e tij. Në këto kushte energjia e Gibbsit e sistemit ndryshon sipas relacionit (2.63) për të cilin është pranuar që $\Gamma=A$ (d.m.th. që adsorbimi shtesë është shumë i madh). Në këtë rast, ekuacioni themelor i Gibbsit (duke llogaritur vetëm parametrat e gazit që adsorbohet, d.m.th. të fazës 2) merr trajtën

$$-d \Delta \sigma = \Gamma_2 d \Delta \mu_2 ; \quad -\Delta \sigma = \int \Gamma_2 d \mu_2 \quad (2.72)$$

Duke vendosur ekuacionin (2.72) në ekuacionin (2.63), marrim

$$\Delta G_s = \Gamma_2 \Delta \mu_2 - \int \Gamma_2 d \mu_2$$

Duke krahasuar këtë ekuacion me formulën matematike të integrit me pjesë, shkruajmë

$$\Delta G_s = \int_0^{\Gamma_2} \Delta \mu_2 d \Gamma_2 \quad (2.73)$$

Në këtë mënyrë, duke ditur varësinë e vlerës së adsorbimit gibsian nga potenciali kimik i adsorbatit, mund të llogaritet ndryshimi integral i energjisë së Gibbsit në sistem gjatë adsorbimit.

Kjo vlerë e marë me shenjë të kundërt quhet **punë integrale e adsorbimit**.

$$W_{ads} = - \Delta G_s \quad (2.74)$$

Ndryshimi diferencial i energjisë së Gibbsit gjatë adsorbimit mund të gjendet duke diferencuar ekuacionin (2.73) në lidhje me vlerën e adsorbimit gibsian Γ_2 :

$$\Delta G_d = d \Delta G_s / d \Gamma_2 = \Delta \mu_2 \quad (2.75)$$

Nga ky ekuacion rrjedh që ndryshimi diferencial i energjisë së Gibbsit gjatë adsorbimit është i barabartë me ndryshimin e potencialit kimik të adsorbatit kur 1 mol i tij kalon nga gjendja standarte (lëng, avull i ngopur) në sipërfaqe të adsorbentit. Madhësia, që është sa ndryshimi diferencial i energjisë së Gibbsit gjatë adsorbimit, por me shenjë të kundërt quhet **punë diferenciale e adsorbimit ose potencial i adsorbimit**.

$$\varepsilon = -\Delta \mu_2 = RT \ln (p_s/p) \quad (2.76)$$

Ku p është shtypja e avujve (gazit) të adsorbatit në sistemin adsorbktiv, p_s është shtypja e avujve të ngopur mbi adsorbatin e lëngët. Në këtë rast du ujit meret si gaz ideal. Meqënëse adsorbimi rritet me rritjen e shtypjes (përqëndrimin) të lëndës nga ekuacioni (2.76) del që puna diferenciale e adsorbimit, duke u zvogëluar me rritjen e shtypjes (përqëndrimin) së adsorbatit zvogëlohet edhe me rritjen e vlerës së adsorbimit.

Ndryshimi diferencial i entropisë mund të gjendet duke diferencuar ΔG_d në lidhje me temperaturën, duke pasur parasysh edhe (2.76)

$$\Delta S_d = -d \Delta G_d / dT = -(d\Delta \mu_2 / dT)_{T_2} = -R \ln p / p_s - RT [d \ln (p / p_s) / dT]_{T_2}$$

$$\text{ose } \Delta S_d = -R \ln p / p_s - RT(d \ln p / dT)_{T_2} + RT d \ln p_s / dT \quad (2.77)$$

në termin e fundit marim derivatin, sepse p_s nuk varet nga T_2 .

Ndryshimi diferencial i entalpisë mund të gjendet lehtë, duke zëvendësuar në ekuacionin

$\Delta H_d = \Delta G_d + T \Delta S_d$ shprehjet përkatëse nga ekuacionet (2.76) dhe (2.77):

$$\Delta H_d = RT \ln p / p_s - RT \ln p / p_s - RT^2 [d \ln (p / p_s) / dT]_{T_2}$$

$$\text{dhe } \Delta H_d = -RT^2 [d \ln (p / p_s) / dT]_{T_2}$$

$$\text{ose } \Delta H_d = -RT^2 (d \ln p / dT)_{T_2} + RT^2 d \ln p_s / dT \quad (2.78)$$

Nga ekuacionet (2.77) dhe (2.78) duket që për të llogaritur ndryshimet diferenciale të entropisë dhe entalpisë duhet të dihet varësia e shtypjes së avujve nga temperatura, për vlerë konstante të adsorbimit Γ (përcaktimi i izosterës). Në bazë të këtyre varësive mund të gjenden vlerat e nevojshme të koeficienteve të temperaturës për shtypjen e avujve për mbushje të dhëna të sipërfaqes së adsorbimit, d.m.th. për vlera të dhëna të adsorbimit .

Termi i parë i krahut të djathtë të ekuacionit (2.78) shpreh **nxehtësinë diferenciale të adsorbimit.**

$$q_d = -RT^2 (d \ln p / dT)_{T_2} \quad (2.79)$$

Termi i dytë i përgjigjet nxehtësisë së kondesimit vëllimor të avullit:

$$L = -RT^2 d \ln p_s / dT \quad (2.80)$$

Ndryshimi i entalpisë së adsorbimit është quajtur **nxehtësi diferenciale e pastër e adsorbimit:**

$$\lambda_d = q_d - L \quad (2.81)$$

Për të përcaktuar nxehtësinë diferenciale të adsorbimit ndërtohet grafiku në koordinatat $\ln p - 1/T$ (fig.2.9). Kjo i përgjigjet formës integrale të ekuacionit (2.79) për nxehtësinë diferenciale të adsorbimit për kushtet kur q_d është e pavarur nga T :

$$(\ln p)_{T_2} = \frac{q_d}{R} * \frac{1}{T} + const . \quad (2.82)$$

Nxehtësia diferenciale e adsorbimit përcaktohet nga koeficienti këndor i drejtëzës $\ln p - 1/T$, sepse $\tan \alpha = q_d/R$. Ndërtimi i izosterave për shkallë të ndryshme të mbushjes së sipërfaqes së adsorbimit lejon të ndiqet ndryshimi i nxehtësisë diferenciale të adsorbimit, e cila shpesh quhet edhe izosterike. Me mbushjen e shtresës sipërfaqësore vlera absolute e nxehtësisë izosterike të adsorbimit zvogëlohet.

Fig.2.9 Përcaktimi i nxehtësisë diferenciale dhe i entropisë së adsorbimit të avujve sipas izosterave. Janë hequr izosterat për shkallë të ndryshme të mbushjes së sipërfaqes së adsorbentit Γ_1 , Γ_2 dhe Γ_3 .

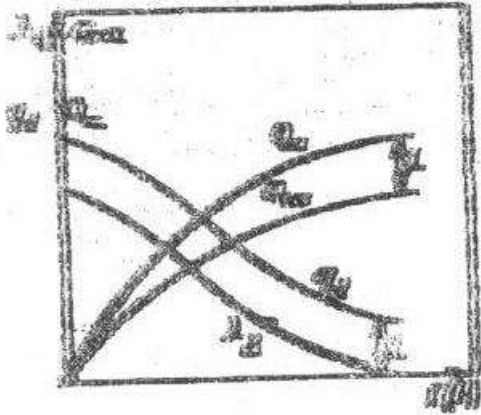
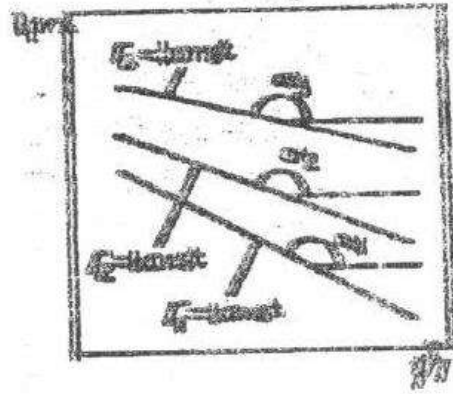


Fig.2.10 Varësitë e nxehtësive integrale dhe diferenciale të adsorbimit nga vlerat e adsorbimit.



Nga figura 2.9 duket ($\text{tg}\alpha < 0$) që nxehtësia e adsorbimit të avujve dhe gazeve është negative (entalpia zvogëlohet), d.m.th. nxehtësia largohet nga sistemi. Sikurse rrjedh nga relacioni (2.79) ajo mbetet me njësi nxehtësie që i takojmë njësisë së sasisë së adsorbatit (J/mol).

Nxehtësia integrale e adsorbimit mund të gjendet duke integruar nxehtësinë diferenciale të adsorbimit dhe nxehtësinë e pastër diferenciale të adsorbimit :

$$Q_d = \int_0^{\Gamma_2} q_d d \Gamma_2 \quad \text{dhe} \quad Q_{\Gamma_2} = \int_0^{\Gamma_2} d \Gamma_2 \quad (2.83)$$

Keto madhësi përcaktojnë nxehtësinë e adsorbimit deri në një mbushje të dhënë të sipërfaqes dhe sipas ekuacionit (2.83) maten me njësi të nxehtësisë, që i takojnë njësisë së syprinës së sipërfaqes (ose masës) së adsorbentit.

Në figurën 2.10 janë paraqitur varësitë e nxehtësive diferenciale të adsorbimit. Ato tregojnë që vlerat absolute të nxehtësive diferenciale zakonisht zvogëlohen me rritjen e adsorbimit (shkallës së mbushjes). Ky zvogëlim shfaqet më fort për sipërfaqet që nuk janë energjitikisht homogjene dhe të cilat janë karakteristike për shumicën e adsorbentëve real. Kjo shpjegohet me faktin se në castin e parë molekulat e adsorbimit bashkëveprojnë me qendrat më aktive të adsorbimit dhe nxehtësia e adsorbimit për to është maksimale. Me mbushjen e mëtejshme të sipërfaqes hyjnë në bashkëveprim qendrat më pak aktive të adsorbimit dhe si rrjedhojë zvogëlohet nxehtësia e adsorbimit. Gjithashtu nxehtësia e adsorbimit zvogëlohet edhe me rritjen e trashësisë së shtresës së adsorbatit mbi adsorbent.

Nxehtësitë integrale përcaktohen me anë të sipërfaqes që përfshihet nën kurbat që përshkruajnë nxehtësinë diferenciale.

Forma e kurbave të nxehtësive të adsorbimit për adsorbentat realë është mjaft më e ndërlikuar. Ky ndërlikim shpesh është i lidhur me faktin se për shkallë mbushjeje të vogla të sipërfaqes ndihmesa e nxehtësive të kondesimit është e vogël dhe ndryshimi i entalpisë përcaktohet kryesisht nga nxehtësia e pastër e adsorbimit. Me mbushjen e mëtejshme të sipërfaqes, ndihmesa e nxehtësisë së kondesimit rritet. Prandaj në kurbë mund të vërehen edhe minimume; madje janë të mundshme edhe varësi më të komplikuar.

C. FORMIMI DHE NDËRTIMI I SHITESËS ELEKTRIKE DYFISHE

1. MEKANIZMI I FORMIMIT TË SHITESËS ELEKTRIKE DYFISHE

Lindja e shtresës elektrike dyfishe në sipërfaqet ndërfaqore sikurse dhe adsorbimi, është rrjedhojë e bashkëveprimit të ndërsjellë të fazave që takohen dhe që kanë një energji sipërfaqësore shtesë (tepricë). Synimi i sistemit heterogjen për të zvogëluar energjinë sipërfaqësore shkakton një orientim të caktuar të molekulave polare, joneve dhe elektroneve në shtresën sipërfaqësore. Për këtë arsye fazat që takohen fitojnë ngarkesa me shenja të kundërta, por me madhësi të barabarta.

Si rrjedhojë e kësaj në sipërfaqe lind shtresa elektrike dyfishe, e cila shkakton dukuritë e ndryshme elektrosipërfaqësore. Rritja e bashkëveprimit ndërfaqor kur lind shtresa elektrike dyfishe mund të përfytyrohet edhe si ulje e tensionit sipërfaqësor në sajë të shtypjes së ndërsjellë të ngarkesave me të njëjtën shenjë, që përqëndrohen në sipërfaqe nga ana e secilës fazë, gjë që zvogëlon forcat tërheqëse në shtresën sipërfaqësore.

Dallohen tre mekanizma të mundshëm të formimit të shtresës elektrike dyfishe (SHED). Sipas njërit prej tyre SHED formohet si rrjedhojë e kalimit të joneve ose elektroneve nga njëra fazë në tjetrën (jonizimi sipërfaqësor) . P.sh. nga sipërfaqja e metalit kalojnë në fazën e gaztë elektronet, duke krijuar rene elektronike nga ana e fazës së gaztë. Si karakteristikë sasiore e këtij kalimi mund të shërbejë puna e daljes së elektronit.

Intensiviteti i fluksit elektronik rritet me rritjen e temperaturës (emisioni termoelektronik). Si rrjedhojë e kësaj, sipërfaqja e metalit fiton ngarkesë pozitive, kurse faza e gaztë ngarkesë negative. Lindja e potencialit elektrik në kufirin e ndarjes së fazave pengon kalimin e mëtejshëm të elektroneve. Arrihet kështu ekuilibri për të cilin ngarkesa pozitive e sipërfaqes së metalit kompensohet nga ngarkesa negative e krijuar prej elektroneve në fazën e gaztë, d.m.th formohet SHED.

Si shembull i formimit të SHED (jonet kalojnë nga njëra fazë në tjetrën) mund të shërbejë rasti kur joduri i argjendit, që është shumë pak i tretshëm bie në kontakt me ujin. Meqënëse kationet e argjendit hidratohen më fort se jonet e J^- , kalimi i tyre në ujë është më i favorizuar. Si rrjedhojë e kësaj sipërfaqja e jodurit të argjendit të zhytur në ujë do të ketë një tepricë jonesh jod (jonet potencialo-formuese), të cilat neutralizohen nga një tepricë jonesh positive Ag^+ (kundrajonesh) që vendosen në shtresën ujore, përballë joneve jod (pranë tyre).

Në qoftë se në ujë shtohet nitrati argjendi, i cili tretet shumë mirë, potenciali elektrokimik i joneve Ag^+ në ujë, rritet. Si rrjedhojë e kësaj do të favorizohet kalimi i joneve J^- nga sipërfaqja e AgJ në ujë. Kështu sipërfaqja e kripës do të ngarkohet pozitivisht (nga teprica e joneve Ag^+ që mbeten mbi sipërfaqe), kurse jonet jodur J^- do të luajnë rolin e kundrajoneve. Ndonjëherë, një proces i tillë i kalimit të joneve me shenjë të njëjtë nga njëra fazë në tjetrën shihet si një proces autoadsorbimi (adsorbim i joneve me shenjë të njëjtë). Për të përcaktuar shenjën e ngarkesës së sipërfaqes, përdoret rregulla e Fajans-Panetit, sipas së cilës, në ndërtimin e mëtejshëm të rrjetës kristalore mund të marrin pjesë vetëm ato jone të cilat hyjnë në përbërjen e saj.

Kalimi me përparësi (të favorizuar) i këtyre apo atyre joneve, nga sipërfaqja e lëndës në tretësirë mund të karakterizohet nga ana sasiore me anë të pikës izoelektrike (PIE). Pika izoelektrike (PIE) është logaritmi negativ i përqendrimit të joneve potencialo-formuese, përqendrim ky, për të cilin, ngarkesa elektrike shumë në sipërfaqe bëhet e barabartë me zero (kur mungojnë jone të huaja)

$$PIE_+ = -\log C_+ \quad \text{ose} \quad PIE_- = -\log C_- \quad (2.84)$$

ku C_+ dhe C_- janë përqendrimet e joneve potencialo-formuese në tretësirë, e cila ndodhet në ekuilibër me kristalet e elektrolitit pak të tretshëm, kur numri i ngarkesave pozitive dhe negative në sipërfaqe është i njëjtë.

Pika izoelektrike ka lidhje drejtpërdrejtë me produktin e tretshmërisë

$$PT = C_+^{Y_+} * C_-^{Y_-} \quad \text{ose} \quad \log PT = Y_+ \log C_+ + \dots + Y_- \log C_- \quad (2.85)$$

Ku Y_+ dhe Y_- janë koeficientet stehiometrike të joneve. Duke pasur parasysh (2.84) marrim:

$$pPT = -\log PT = Y_+ (PIE)_+ + Y_- (PIE)_- \quad (2.86)$$

Ngarkesa elektrike e sipërfaqes në AgJ në tretësirë ujore është e barabartë me zero kur përqendrimi i joneve të J^- në tretësirë është i barabartë me $10^{-10.6}$. Duke ditur produktin e tretshmërisë të AgJ, (të barabartë me $\approx 10^{-16}$ në $25^\circ C$) mund të përcaktohet edhe përqendrimi i joneve Ag^+ për potencialin zero të sipërfaqes, d.m.th.

$$[Ag^+] = 10^{-16}/10^{-10.6} = 10^{-5.4}$$

Ose në formë të pikave izoelektrike sipas kationit ose anionit: $(PIE)_{Ag^+} = 5.4$ dhe $(PIE)_{J^-} = 10.6$.

Këto vlera tregojnë dallimin që kanë jonet përta i përket synimit për të kaluar në tretësirë. Sikurse u pa më sipër, ai shprehet më me forcë për jonet Ag^+ . Që sipërfaqja të ngarkohej pozitivisht, duhej që përqendrimi i joneve argjend të arrinte $> 10^{-5.4}$ mol/l, kurse ai i joneve jod $< 10^{-10.6}$ mol/l.

Në qoftë se jone potencialformuese janë jonet H^+ dhe OH^- , për të cilën ngarkesa elektrike e sipërfaqes është e barabartë me zero dhe nuk ka jone të huaja (d.m.th. ka vend barazimi $[H^+] = [OH^-]$). Është e qartë që $pH_{(PIE)}$ varet nga vetitë acido-bazike të lëndës. Afria për protonin mund të shprehet me konstantet e shpërbashkimit që vijnë:



$$K_1 = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad \text{dhe} \quad K_2 = \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} \quad (2.87)$$

Produkti i këtyre konstanteve, kur sipërfaqja është elektroneutrale (d.m.th. $[A^-] = [AH_2^+]$) do të jetë:

$$K_1 K_2 = (H_{PIE}^+)^2, \quad \text{ose} \quad PH_{PIE} = 1/2(pK_1 + pK_2) \quad (2.88)$$

Në këtë mënyrë, sa më të dobëta të jenë vetitë acide të lëndës (më saktë shtresës sipërfaqësore të saj) të vendosur në ndonjë tretës, aq më e lartë do të jetë vlera e pikës së saj izoelektrike në tretësin e dhënë relacionet (2.84) – (2.88) janë të vërteta për tretësirat e holluara kur aktiviteti mund të merret i barabartë me përqendrimin.

Sipas mekanizmit të dytë formimi i shtresës elektrike dyfishe ndodh si rrjedhojë e adsorbimit. SHED mund të formohet gjatë adsorbimit përzgjedhës në shtresën sipërfaqësore, të joneve të elektroliteve, që mund të jenë lëndë që nuk hyjnë në përbërjen e fazave, d.m.th. nga adsorbimi i lëndëve të huaja.

Kështu, p.sh. shtimi i tretësirës së klorurit të natriumit në sistemin metal-ujë çon në adsorbimin përzgjedhës të joneve Cl^- në sipërfaqen e metalit. Shfaqet kështu një ngarkesë negative teprice në sipërfaqe të metalit dhe një ngarkesë pozitive teprice (jonet Na^+) në tretësirë në shtresën ngjitur me sipërfaqen e metalit. Pra në sipërfaqen ndërfazore formohet SHED. Kur adsorbohen në po këtë sistem LAS jonogjene (që shpërbashkohen në jone), në sipërfaqen e metalit adsorbohen me përparësi jonet organike, kurse kundrajonet (jonet inorganike të LAS) formojnë SHED, duke ndenjur nga ana e fazës ujore, sepse bashkëveprojnë më fort me të. Adsorbimi i LAS jonogjene mund të ndodh edhe në kufijtë e dy lëngjeve që nuk përzihen, p.sh. në kufirin

e ujit me benzenin. Grupi polar i molekulës së LAS i kthyer nga ana e ujit, shpërbashkohet duke i dhënë kështu sipërfaqes së fazës së benzenit ngarkesën që ka pjesa organike e LAS.

Në qoftë se lëndët që përbëjnë fazat e sistemit nuk janë të afta të këmbëjnë ngarkesa ndërmjet tyre, SHED, mund të formohet si rrjedhojë e orientimit të molekulave polare të fazave që pleksen e bashkëveprojnë. Kjo përbën mekanizmin e tretë të formimit të SHED. Kështu, sipas këtij mekanizmi formohet SHED, si rrjedhojë e adsorbimit të molekulave polare të pashpërbashkueshme. SHED mund të formojnë edhe molekulat jopolare dhe atomet, që fitojnë polarizim orientimi në fushën e forcës të sipërfaqes ndarëse. Në qoftë se në formimin e SHED nuk marrin pjesë elektrolitet, për të përcaktuar shenjën e ngarkesës në sipërfaqe, mund të përdoret rregulla e Kenit. Sipas kësaj rregulle, kur takohen dy faza, faza që ka konstanten dielektrike më të madhe ngarkohet pozitivisht. Pikërisht për këtë arsye shumë lëndë ngarkohen negativisht kur bien në kontakt me ujin, sepse uji ka konstanten dielektrike të madhe.

D. ADEZIONI. LAGIA DHE RRJEDHJA E LËNGJEVE

1. ADEZIONI DHE PUNA E ADEZIONIT

Adezioni, lagia dhe rrjedhja hyjnë në bashkëveprimet ndërfaqore, të cilat zhvillohen nëpërmjet fazave të kondensuara. Bashkëveprimi ndërfaqor ose bashkëveprimi i ndërsjelltë ndërmjet sipërfaqeve të trupave me natyra të ndryshme që bien në kontakt me njëri-tjetrin quhet adezion (ngjitje). Adezioni siguron një lidhje me fortësi të caktuar ndërmjet trupave dhe kjo lidhje shkaktohet nga forca ndër-molekulare.

Dallojmë disa lloje adezioni: adezion ndërmjet dy lëngjeve, ndërmjet një lëngu dhe një trupi të ngurtë dhe ndërmjet trupave të ngurtë. Lagia dhe rrjedhja kërkojnë që një nga fazat të jetë në gjëndje të lëngët. Ato shkaktohen nga bashkëveprimi adeziv. Adezionin ndërmjet dy trupave të ngurtë e favorizon kalimi paraprak në gjëndje të lëngët, i të paktën njëres prej fazave me qëllim që të rritet lëvizja molekulare kinetike dhe të realizohet kontakti i nevojshëm. Prandaj, si rregull, adezioni dhe lagia shoqërojnë njëri-tjetrin dhe karakterizojnë bashkëveprimin ndërfaqor.

Ngjitja e materialeve, mbivendosja e llakëve dhe mbulesave inorganike, përfitimi i materialeve me bazë lidhëzash dhe mbulesash (betone, goma) saldimit dhe ngjitja e metaleve, ngjyrosja etj, të gjitha këto procese kanë lidhje me adezionin dhe lagien dhe ndikojnë shumë në cilësinë e materialeve dhe produkteve.

Duke qënë se dukuritë sipërfaqësore janë mjaft komplekse, ato nuk janë studiuar në shkallë të mjaftueshme. Vëmëndje e vecantë do t'u kushtohet sistemeve, të cilat kanë, të paktën, njëren nga fazat në gjëndje të lëngët, sepse këto mund t'i plotësojnë kushtet për ekuilibra të prapsueshëm, për të cilët mund të përdoren ekuilibra të prapsueshëm, për të cilët mund të përdoren relacionet termodinamike përkatëse.

Adezioni është rrjedhojë e synimit që ka sistemimi për të zvogëluar energjinë sipërfaqësore. Prandaj ai është prandaj ai është edhe proces i vetvetishëm. Puna e adezionit W_a , e cila karakterizon fortësinë e lidhjes adezive, përkufizohet si punë e prapsueshme për shkëputjen e lidhjes adezive, që i takon njësisë së sipërfaqes. Ajo matet me po atë njësi që matet edhe tensioni sipërfaqësor (J/m^2). Puna e plotë e adezionit, që i takon gjithë sipërfaqes s të kontaktit të trupave do të jetë:

$$W_s = W_a * s$$

Që të gjëndet lidhja ndërmjet punës së adezionit dhe tensionit sipërfaqësor le të supozojmë dy faza të kondensueshme 2 dhe 3, që e kanë sipërfaqen në kufi me ajrin 1, të barabartë me njësinë (fig. II.18). Këto substanca mund të jenë dy lëngje ose një lëng dhe një trup i ngurtë. Për thjeshtësi do të supozohet se ato nuk treten tek njëra-tjetra. Kur puqen këto sipërfaqe ndodh adezioni. Meqënëse sistemi bëhet dyfazor lind tensioni sipërfaqësor I barabartë me $\sigma_{2,3}$. Si rrjedhojë e kësaj energjia fillestare e Gipsit e sistemit do të zvogëlohet aq sa është puna e adezionit, d.m.th.

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ ose } W_a = - \Delta G \text{ (II.134)}$$

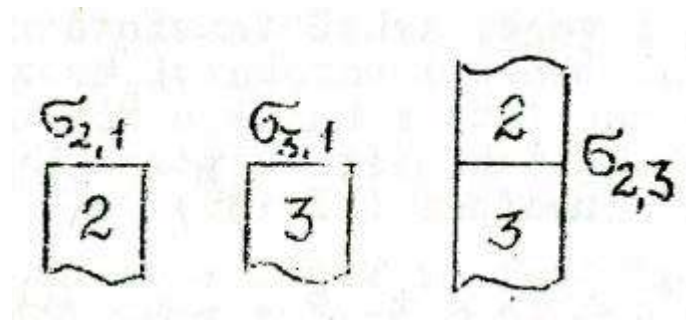


Fig. II.18. Nxjerrja e lidhjes ndërmjet punës së adezionit dhe tensioneve sipërfaqësore të komponentëve që bashkëveprojnë (Ekuacioni Dypra). 1-gaz; 2-lëng; 3-trup I ngurtë.

Për gjëndjen fillestare dhe përfundimtare të sistemit do të kemi:

$$G_{\text{fill}} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \text{ dhe } G_{\text{perf}} = \sigma_{2,3}$$

Ku $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{3,1}$ dhe $\sigma_{2,3}$ janë përkatësisht tensioni sipërfaqësor I trupit të dytë dhe të tretë në kufi me ajrin dhe tensioni ndërfaqësor në kufirin e trupit të dytë me të tretin.

Ndryshimi i energjisë së Gipsit të sistemit në procesin e adezionit do të jetë:

$$\Delta G = G_{\text{perf}} - G_{\text{fill}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1}$$

ose duke pasur parasysh (II. B4), kemi:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (\text{II. 135})$$

Ky është Dupre dhe pasqyron ligjin e ruajtjes së energjisë gjatë adezionit. Prej tij rrjedh se puna është aq më e madhe sa më i madh të jetë tensioni sipërfaqësor I komponentëve fillestarë dhe sa më i vogël të jetë tensioni ndërfaqësor përfundimtar. Njëkohësisht sa më e madhe të jetë puna e adezionit, d.m.th, bashkëveprimi ndërfaqësor, aq më i vogël është tensioni ndërfaqësor. Tensioni ndërfaqësor bëhet i barabartë me zero kur zhduket sipërfaqja ndërfaqësore dhe kjo ndodh kur fazat treten plotësisht tek njëra – tjetra. Kushti i tretjes rrjedh nga ekuacioni (II.135)

$$W_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \quad (\text{II.136})$$

Duke pasur parasysh shprehjen (II.14), kemi:

$$W_a \geq \frac{2 \cdot \sigma_{2,1} + 2 \cdot \sigma_{3,1}}{2} = \frac{W_{k2} + W_{k3}}{2}, \quad (\text{II.137})$$

Ku \ddot{E}_{k2} dhe \ddot{E}_{k3} janë përkatësisht punët e kohezionit të trupave 2 dhe 3.

Në këtë mënyrë, kushti i tretshmërisë të njëri- tjetri qëndron në faktin se puna e adezionit ndërmjet trupave që bashkëveprojnë duhet të jetë e barabartë ose më e madhe se vlera mesatare

e shumë së punëve të tyre të kohezionit. Është e qartë që këtu nuk merret parasysh entropia e përzierjes, e cila bën të mundur tretjen.

Po ashtu tensioni ndërfazor varet edhe nga temperatura. Po që se me rritjen e temperaturës rritet edhe tretshmëria e fazave të njëra-tjetra, atëherë tensioni sipërfaqësor zvogëlohet. Po që se tretshmëria e ndërsjelltë e fazave zvogëlohet me rritjen e temperaturës, atëherë tensioni sipërfaqësor rritet. Një varësi e tillë vihet re edhe për kufirin ndërfazor trup i ngurtë – lëng. Në mënyrë të tillë derivati $d\sigma/dT$ për kufirin e ndarjes së fazave të kondensuara, mund të jetë më i vogël, më i madh ose barabartë me zero.

Meqënëse zvogëlimi i tensionit ndërfazor është i mpleksur me tendencën e barazimit të përbërjes së fazave, ai mund të zvogëlohet deri në zero kur arrihet temperatura kritike e sipërme ose e poshtme, d.m.th, kur arrihet tretshmëria e ndërsjelltë e plotë e fazave.

Duhet të dallojmë punën e adezionit nga fortësia adezive W_f , që është puna e harxhuar për prishjen e lidhjes adezive. Kjo madhësi dallohet edhe nga fakti se në të hyn dhe puna e shkrirjes së lidhjeve ndërmolekulare (puna \dot{E}_a), është puna e harxhuar për shformimin e komponentëve të lidhjes adezive (puna e shformimit \dot{E}_d):

$$W_f = W_a + W_d \quad (II.138)$$

Është e qartë se sa më e fortë të jete lidhja adezive, aq më shumë i nënshtrohen shformimit komponentët e sistemit në castin e shkatërrimit. Ka raste që puna e shformimit mund të kalojë disa herë punën e prapsueshme të adezionit. Me rritjen e shpejtësisë së zbatimit të ngarkesës mbi system, rritet edhe roli i shformimit.

2. MEKANIZMI I PROCESIVE TË ADEZIONIT

Procesi i formimit të lidhjes adezive zakonisht ndahet në dy stadi. Në stadin e parë, që quhet ndryshe edhe stadi i transportimit, ndodh zhvendosja e molekulave të adezivit (lëndës ngjitesë, lidhësit) në sipërfaqen e substratit (trupit mbi të cilin vendoset adezivi) dhe orientimi i tyre i caktuar në shtresën ndërfazore. Si rrjedhojë e kësaj sigurohet kontakti i ngushtë ndërmjet molekulave dhe grupeve funksionale të molekulave të adezivit dhe substratit. Zhvillimi i substratit të parë të procesit të adezionit e favorizon rritja e temperaturës dhe shtypjes, si dhe kthimi i njërës prej fazave (zakonisht adezivit) në gjendje të lëngët nëpërmjet tretjes ose shkrirjes. Një kontakt më i ngushtë ndërmjet adezivit dhe substratit arrihet kur pastrohen me kujdes sipërfaqet bashkëvepruese.

Stadi i dytë i adezionit qëndron në bashkëveprimin e drejtpërdrejtë të adezivit dhe substratit, i cili mund të shkaktohet nga forca e llojeve të ndryshme që nga ato vandervalsiane deri te kimiket. Forcat e lidhjeve kovalente fillojnë të veprojnë në largësi 0.5 nm. Veprimi i forcave jonike dhe vandervalsiane fillon të shfaqet në largësi më të mëdha, afërsisht nga 1 deri 100 nm. Që këtu duket qartë domosdoshmëria e stadi të parë të procesit të adezionit. Procesi i adezionit realizohet nëpërmjet bashkëveprimit ndërmolekular të fazave, që takohen dhe i

përgjigjet energjisë sipërfaqësore minimale. Kur ngjiten trupat e ngurtë, në këtë stad ndodh ngurtësimi i adezivit. Ngurtësimi është më vështirë të përshkruhet nga ana sasimore.

Nga studimi hap pas hapi i procesit të adezionit del përfundimi që ndërmjet dy lëngjeve ose lëngut dhe trupit të ngurtë mund të arrihet adezioni maksimal sepse midis këtyre fazave mund të sigurohet kontakt i plotë. Adezioni maksimal i trupave të ngurtë është praktikisht I paarritshëm për arsye se sipërfaqet e tyre nuk janë të rrafshta dhe takimi ndodh vetëm në pika të vecanta, Në varësi nga natyra e trupave, që bashkëveprojnë dhe nga kushtet në të cilat ndodh adezioni, dallohen disa mekanizma dhe përkotësisht edhe teori për adezionin.

Adezioni mekanik realizohet në sajë të rrjedhjes së adezivit të lëngët nëpër porët dhe carjet e sipërfaqes së trupit të ngurtë. Mandej ndodh ngurtësimi i adezivit, duke siguruar një mbërthim mekanik me trupin e ngurtë. Sipas mekanizmit molekular (adsorbktiv) adezioni lind nën veprimin e forcave ndërmolekulare vandervalsiane dhe të lidhjeve hidrogjenore. Për një adezion të tillë, është e përdorshme rregulla e njohur e ngjashmërisë së lëndëve përsa i përket polaritetit. Sipas kësaj sa më afër të jenë, (për nga polariteti) adezivi dhe substrati, aq më i fortë është kontakti ndërmjet tyre. Teoria elektrike e lidh adezionin me lidhjen e SHED në kufirin e ndarjes ndërmjet adezivit dhe substratit. Mekanizmi difuzional presupozon depërtimin e ndërsjelltë të molekulave dhe atomeve në shtresat sipërfaqësore të fazave që bashkëveprojnë. Procesi i difuzionit shpie si të thuash në shuarjen e kufirit të ndarjes së fazave, në tretshmërinë e ndërsjelltë të tyre në vëndin e kontaktit. Një vënd të vecantë zë mekanizmi sipas të cilit adezioni shkaktohet nga bashkëveprimi kimik. Në kushtet konkrete mund të mbizotërojë njëri prej mekanizmave, porn ë shumicën e rasteve mekanizmi i adezionit është i përzier.

Vlerësimi teorik I adezionit bëhet ende në mënyrë të përafërt. Kjo shpjegohet jo vetëm në karakterin e përafërt të ekuacioneve me anë të të cilëve llogaritet fortësia e lidhjeve ndërmolekulare, por edhe me faktin se është e pamundur të llogaritet numri real I lidhjeve që I takon të ketë për njësi të sipërfaqes. Përvec kësaj, është e vështirë të vlerësohet sipërfaqja e vërtetë e kontaktit të fazave e cila mund të jetë shumë më e madhe nga ajo që vrojtohet realisht, për arsye të ashpërsisë së shtresës sipërfaqësore. Fortësia e lidhjes adezive rritet duke I bërë përpunim special sipërfaqes së materialeve.

3. LAGIA DHE KENDI I LAGIES

Lagia është bashkëveprimi I lëngut me një trup të ngurtë ose me një lëng tjetër, në prani të kontaktit të njëkohëshëm të tri fazave që nuk përzihen me njëra- tjetrën, njëra prej të cilave zakonisht është gaz (ajër).

Kur vendoset një sasi e vogël lëngu, p.sh një pikë, mbi sipërfaqen e një lëngu tjetër që e ka dendësinë më të madhe ose mbi sipërfaqen e një trupi të ngurtë, po qe se lëndët që vihen në kontakt nuk treten në njëra-tjetrën, mund të vërehen dy raste të ndryshme. Në njërin rast pika e lëngut, që vendoset mbi sipërfaqen e fazës tjetër, mbetet në formën e pikës, e cila në gjëndjen e ekuilibrit merr konfiguracion të caktuar. Në rastin tjetër pika përhapet në të gjithë sipërfaqen. Le të shohim rastin e parë. Figura II.19 ilustron gjendjen e pikës së lëngut mbi sipërfaqen e trupit të ngurtë në kushtet e ekuilibrit. Energjia sipërfaqësore e trupit të ngurtë, duke synuar të zvogëlohet, shkakton shtrirjen (zgjatjen) e pikës gjatë sipërfaqes . Kjo energji

është e barabartë me tensionin sipërfaqësor $\sigma_{3,1}$ të trupit të ngurtë në kufi me ajrin. Energjia ndërfaqëse në kuffirin e trupit të ngurtë me lëngun $\sigma_{2,3}$, përkundrazi synon ta mbledhë pikën, d.m.th energjia sipërfaqësore zvogëlohet në sajë të zvogëlimit të sipërfaqes. Rrjedhjen e pikës e pengojnë forcat e kohezionit që veprojnë brënda pikës. Veprimi i forcave të kohezionit është i drejtuar sipas tangjentës së hequr mbi sipërfaqen sferike në një pikë të kuffirit të takimit të të trija fazave dhe është I barabartë me $\sigma_{2,1}$ (këtu nuk merret parasysh forca e rëndesës). Këndi θ , që formon tangjentja e hequr mbi sipërfaqen sferike, në një pikë të kuffirit të takimit të të trija fazave, me sipërfaqen e trupit të ngurtë quhet **kënd i lagies**. Ky kënd ose kosinusi i tij shërben si masë sasiore e shkallës së lagies.

Meqënëse tensioni sipërfaqësor mund të shihet si energji që i takon njësisë së sipërfaqes si forcë që vepron në njësinë e gjatësisë, atëherë të gjitha komponentet përbërëse të energjisë sipërfaqësore, që u panë më sipër, mund të shprehen me anë të vektorëve të forcave.

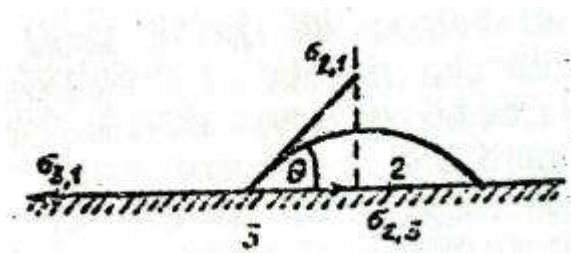


Fig. II.15. Nxjerrja e ekuacionit për këndin e lagies (Ligji i Jungut) 1.gaz; 2. Lëng; 3. Trup I ngurtë.

Në gjëndjen e ekuilibrit për to ka vënd relacioni i mëposhtëm:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cdot \cos \theta \quad (II.139)$$

Ky relacion quhet ligji i Jungut. Prej këtej, karakteristika sasiore e lagies, kosinusi i këndit të lagies, mund të shprehet nëpërmjet tensioneve sipërfaqësore.

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3})}{\sigma_{2,1}} \quad (II.140)$$

Gjatë nxjerrjes së ligjit të Jungut presupozohet se fazat ndodhen në ekuilibër. Prej këtej rrjedhse si rrjedhojë e vendosjes së ekuilibrit ndërmjet avujve të lëngut dhe sipërfaqes së trupit të ngurtë, mbi këtë të fundit formohet cipa adsorbitive, e cila ul tensionin sipërfaqësor të trupit të ngurtë. Marrja parasysh e një ndryshimi të tillë të tensionit sipërfaqësor lejon që të përdoret me saktësi ligji i Jungut.

Sa më I vogël të jetë këndi θ , pra dhe sa më i madh të jetë $\cos \theta$, aq më mirë laget sipërfaqja. Si kufi ndërmjet lagies dhe moslagies shërben këndi $\theta=90^\circ$ ose $\theta=0^\circ$. Për kënde më të vegjël se 90° ($0 < \cos \theta < 1$) ndodh lagia, kurse për kënde më të mëdhenj se 90° ($-1 < \cos \theta < 0$) kemi moslagie. Moslagie të plotë ($\theta=180^\circ$) praktikisht nuk ka, sepse kur takohen

fazat e kondensuara, energjia sipërfaqësore gjithmonë zvogëlohet , prandaj dhe **62,3** nuk mund të bëhet e barabartë me shumën **63,1 + 62,1**.

Sipas një rregulle të përafërt, sipërfaqen e lag më mirë ai lëng, që e ka polaritetin më të afërt me atë të trupit që laget (sepse bashkëvepron më fort me të). Po ashtu sipërfaqen e lag më mirë ai lëng që e ka tensionin sipërfaqësor të ulët (kjo rrjedh nga ekuacioni (II.140). Uji formon mbi kuarc një kënd lagie 0° , kurse mbi floroplast një kënd lagie prej 108° .

Po qe se sipërfaqja e trupit të ngurtë vihet në kontakt me dy lëngje, që nuk treten me njëri- tjetrin, atëherë ndërmjet tyre formohet këndi lagies, që tregon aftësinë relative të këtyre lëngjeve për të lagur trupin e dhënë, d.m.th. përzgjedhjen e lagies. Është e qartë që ai lëng që e lag më mirë sipërfaqen ka dhe aftësi lagëse përzgjedhëse më të madhe për trupin e dhënë (sipërfaqen e tij).

Për të vlerësuar aftësinë lagëse që kanë lëngjet e ndryshme për sipërfaqet, ata krahasohen me ujin. Po qe se mbi sipërfaqen e dhënë është vendosur hidrokarburi jopolar dhe uji, dhe po qe se këndi I lagies, i matur nga ana e ujit është më I vogël se 90° , atëherë sipërfaqja quhet **hidrofile** ose **oleofobe**. Po qe se këndi i lagies (i matur përsëri po nga ana e ujit) është më I madh se 90° , sipërfaqja quhet **oleofile** ose **hidrofobe**. Sipërfaqe hidrofile kanë p.sh oksidet dhe hidroksidet e metaleve, silikatet, sulfatet, karbonatet etj. Sipërfaqe hidrofobe kanë komponimet organike me përmbajtje të lartë grupesh hidrokarbure, sulfured e metaleve etj.

Këndi I lagies matet thjesht, duke bërë projektimin e pikës në ekran dhe duke matur këndin e lagies në projeksionin e pikës. Për matje më të sakta përdoret katetometri. Gjetja e vlerës së saktë të këndit të lagies, ndesh në një sërë vështirësish që lidhen me pastërtinë e sipërfaqes së lagët. Ndotja e sipërfaqes bëhet si rrjedhojë e adsorbimit të komponentëve të ajrit, nga formimi i cipave okside, nga gjurmët e yndyrës të hidrokarbureve etj, bën që të merren rezultate të gabuara.

4. LIDHJA E PUNËS SË ADEZIONIT ME KËNDIN E LAGIES

Ekuacioni Dupre (II.135) pothuajse nuk mund të përdoret drejtpërdrejt për llogaritjen e punës së adezionit, sepse është vështirë të matet tensioni sipërfaqësor I trupave të ngurtë në kufi me gazin ose lëngun . Trajta e përshtatshme e relacionit, që përdoret për të llogaritur punën e adezionit, merret duke bashkuar ekuacionin Dupre me ligjin e Jungut (II. 139). Po qe se në ekuacionin Dyprë, zëvendësohet ndryshimi **63,1 – 62,3** , me shprehjen e tij nga ekuacioni I Jungut (**63,1 – 62,3 = 62,1 cos θ**) merret:

$$W_a = \sigma_{2,1} / \sigma_{2,1} \cos \theta = \sigma_{2,1} (1 + \cos \theta) \quad (\text{II.141})$$

ose,

$$\frac{W_a}{62,1} = 1 + \cos\theta \quad (\text{II.142})$$

Ekuacioni (II.141) ose (II.142) quhet ekuacioni i Dupre-Jungut. Ai lidh punën e adezionit me këndin e lagies dhe jep mundësi të llogaritet puna e adezionit, po që se njihet tensioni sipërfaqësor, I lëngut dhe këndi I lagies. Të dyja këto madhësi mund të përcaktohen eksperimentalisht, relativisht lehtë.

Nga ekuacioni (II.142) duket qartë dallimi ndërmjet dukurisë së adezionit dhe asaj të lagies. Duke pjesëtuar me të dyja anët e ekuacionit, merret

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (\text{II. 143})$$

Dihet që lagia, nga ana sasiore matet me kosinusin e këndit të lagies. Atëherë, sipas ekuacionit (II.143) ajo mund të përcaktohet nga raporti I punës së adezionit me punën e kohezionit të lëngut lagës.

Dallimi parimor ndërmjet adezionit dhe lagies qëndron në faktin se lagia ndodh në prani të mplekjes së tri fazave. Nga ekuacioni (II.143) mund të dalin këto përfundime: 1. Për $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$, $W_a = W_k$, d.m.th puna e adezionit është e barabartë me punën e kohezionit të lëngut lagës; 2. për $\theta = 90^\circ$ ose $\theta = 0^\circ$ dhe $W_a = \frac{1}{2} W_k$, d.m.th puna e adezionit është dy herë më e vogël se puna e kohezionit të lëngut lagës; 3. Për $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$, $W_a = 0$. Një gjëndje e tillë nuk realizohet në praktikë përderisa gjithmonë ekziston një farë adezioni. Prandaj në sistemet reale nuk mund të ketë moslagie të plotë. P.sh gjatë lagies me ujë, këndi më i madh formohet kur uji lag fluoroplastin, pra në këtë rast edhe adezioni do të jetë minimal. Duke patur parasysh që për këtë këndi I lagies është 180° : $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73 \text{ mJ/ m}^2$ (25°C), nga ekuacioni (II.142) gjëndet që puna e adezionit është $50,3 \text{ mJ/ m}^2$ (ose $108^\circ = -0.31$).

Rëndësi të madhe praktike ka informacioni që japin ekuacionet (II. 142) dhe (II. 143). Prej tyre rrjedh që për të rritur lagien duhet të rritet puna e adezionit ose të zvogëlohet puna e kohezionit (tensioni sipërfaqësor) të lëngut, p.sh. duke shtuar LAS ose duke ndryshuar temperaturën. Lag më mirë ai lëng që ka tensionin sipërfaqësor më të vogël ose ai që ka më të vogël punën e kohezionit. Lëngjet organike e kanë tensionin sipërfaqësor të vogël dhe prandaj e lagin mirë shumicën e sipërfaqeve. Kështu, hidrokarburet, për të cilat $\sigma = 17 - 28 \text{ mJ/ m}^2$, I lagin pothuaj të gjithë trupat e ngurtë . Uji lag vetëm lëndët polare, kurse zhiva I lag keq ose nuk I lag shumicën e lëndëve.

Adezioni përcaktohet në një shkallë të konsiderueshme nga natyra e grupeve funksionale që kanë molekulat e lëndëve që takohen. P.sh komponimet që kanë grupe funksionale të njëjta, kanë vlera të afërta të punës së adezionit ndaj ujit (në sistemet dyfazore lëng- lëng). Kështu, për acidin izovalerianik kjo merr vlerën 94.6 mJ/ m^2 ndërsa për acidin heptilik 94.8 mJ/ m^2 . Kjo tregon për orientim të molekulave në shtresën sipërfaqësore, gjatë adezionit. Ne kufirin e ndarjes së fazave nga ana e ujit kthehen grupet hidrofille, të komponimeve që u përmëndën dhe ata sigurojnë pothuajse plotësisht adezionin ndaj ujit.

5. LAGIA E TRUPAVE TË NGURTË REALË

Ligjshmëritë për lagjen, që u panë më sipër I takojnë rastit ideal kur flitet për sipërfaqe të lëmuara dhe homogjene. Sipërfaqet e trupave të ngurtë realë kanë gjithmonë ashpërsi, heterogjenitet, pore, carje, etj, të cilat ndikojnë në vlerën e këndit të lagies dhe vështirësojnë përcaktimin e tij në gjëndjen e ekujlibrit. Shmangiet e vlerave statike nga ato të ekujlibrit të këndit të lagies karakterizohen me anë të histerezisë së lagies. Shkaqet e këtyre shmangieve mund të jenë të ndryshme, si: ndotja e sipërfaqes, avullimi, tretja, adsorbimi, etj.

Le të shohim histerezinë kinetike, e cila shkaktohet kryesisht nga mungesa e lëvizjeve termike tejmbartëse, të molekulave të trupit të ngurtë (d.m.th. nga prania e barrierës potenciale), gjë që ngadalëson kohën e arritjes së formës që merr pika në gjëndjen e ekujlibrit. Gjatë histerezisë kinetike këndi i lagies varet nga koha e ndodhjes së pikës mbi sipërfaqen e trupit të ngurtë.

Kur ka histerezi të lagies dallohen dy kënde, këndi i rrjedhjes dhe këndi i tërheqjes (fig. II. 20). Për praninë e tyre mund të bindemi lehtë, në qoftë se mbi pikën e lëngut, që ka formuar mbi sipërfaqen e ngurtë këndin e lagies të ekujlibrit, shtohet ose hiqet me kujdes, një sasi e vogël e po atij lëngu. Sikurse shihet nga figura II.20,a, në të dyja rastet, sipërfaqja që zë pika nuk ndryshon menjëherë, por rritet ose zvogëlohet I ashtëquajtur i kënd static i lagies. Kur rritet pika formohet **këndi i lagies i rrjedhjes**, kurse kur zvogëlohet ajo, formohet **këndi i lagies i tërheqjes**.

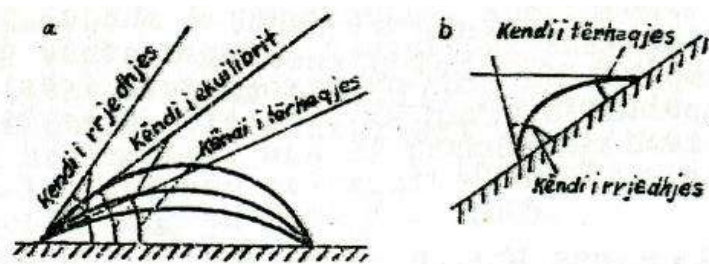


Fig. II.20. Këndet statike të rrjedhjes dhe të tërheqjes, që formohen kur ndërron sasia e lëngut në pikën (a), dhe kur ndërron këndi i pjerrtësisë (b).

Formimi i këndit të lagies, të rrjedhjes dhe të tërheqjes mund të vrojtohet gjithashtu lehtë, duke anuar pllakën mbi të cilën është vendosur pika (fig. II.20, b). Në pjesën e poshtme të saj formohet këndi i rrjedhjes, kurse në pjesën e sipërme këndi i tërheqjes. Para së gjithash, me këto terma, merren parasysh vlerat limite të këtyre këndeve, d.m.th. këndi është maksimal, që është këndi i rrjedhjes dhe këndi minimal që është këndi i tërheqjes. Duke filluar që nga një cast i dhënë, pas formimit të këtyre këndeve, nis të ndryshojë syprina e sipërfaqes që zënë pikat. Ajo rritet kur arrihet këndi limit i rrjedhjes dhe zvogëlohet kur arrihet këndi limit i tërheqjes. Gjatë kësaj përballohet barrierë potenciale, që frenon arritjen e ekujlibrit. Barrierë potenciale mund të përcaktohet nga ana sasiore, duke mënjeluar gradualisht pllakën me pikën. Në castin kur fillon rrjedhja e pikës arrihen këndet limite, kurse komponentja e forcës së rëndesës, e drejtuar paralelisht me sipërfaqen e pllakës bëhet e barabartë me forcën rezistente, e cila I përgjigjet barrierës potenciale.

Duke ditur forcën rezistente që i takon njësisë së gjatësisë së perimetrit të kontaktit (barrierën potenciale), mund të nxirret relacioni që lidh këndin limit të rrjedhjes ose tërheqjes me këndin e lagies të ekuilibrit. Meqënëse këndi i rrjedhjes θ_{rr} është më i madh se këndi i ekuilibrit θ , kemi:

$$\sigma_{2,1} * \cos \theta_{rr} < \sigma_{2,1} * \cos \theta \quad (\text{II. 144})$$

Ekulibri metastabël është i mundur për kushtin që ndryshimi ndërmjet pjesës së djathtë dhe të majtë të mosbarazimit (II. 144) të jetë i barabartë me forcën rezistente (të fërkimit) ose me barrierën potenciale. Prandaj :

$$\sigma_{2,1} \cos \theta_{rr} = \sigma_{2,1} * \cos \theta - \Psi_{rr}$$

Ose

$$\cos \theta_{rr} = \cos \theta - \frac{\Psi_{rr}}{\sigma_{2,1}} \quad (\text{II. 145})$$

Për këndin e tërheqjes kemi:

$$\cos \theta_t = \cos \theta + \frac{\Psi_t}{\sigma_{2,1}} \quad (\text{II. 146})$$

Kur Ψ_{rr} dhe Ψ_t janë përkatësisht barrierat potenciale për këndet statike të tërheqjes. Ato maten me po atë njësi që matet dhe tensioni sipërfaqësor.

Si rregull $\Psi_{rr} \neq \Psi_t$, megjithatë, kur përcaktohet këndi i lagies i ekuilibrit, zakonisht pranohet që :

$$\Psi_{rr} \approx \Psi_t$$

Ose

$$\cos \theta_{rr} + \cos \theta_t = 2 \cos \theta \quad (\text{II. 147})$$

Për një vlerësim të përafërt ndonjëherë pranohet që këndi i lagies i ekuilibrit është i barabartë me gjysmëshumën e këndit të rrjedhjes me këndin e tërheqjes.

Ashpërsia e sipërfaqes së trupave të ngurtë ndryshon këndin e lagies të ekuilibrit. Ajo regon mikrorelievin e sipërfaqes së trupit të ngurtë, d.m.th. praninë e të ngriturave dhe thellimeve të sipërfaqes, të cilat maten me anë të profilografëve dhe mikroskopëve elektronikë. Nga ana sasiore ashpërsia matet me lartësinë e të ngriturave apo thellësinë e gropave të sipërfaqes ose jepet me anë të koeficientit K të ashpërsisë. Koeficienti K i ashpërsisë është raporti

i syprinës faktike të sipërfaqes (duke marrë parasysh edhe sipërfaqen e të ngriturave dhe thellimeve) me projektionin e saj, në planin horizontal. Nga ky përkufizim është e qartë që $K > 1$. Edhe polerimit (lëmimit) sipërfaqja e materialit mund a ketë $K = 1.005$.

Ndikimi I ashpërsisë mbi këndin e lagies të ekuilibrit mund të llogaritet lehtë për kushtin kur përmasa e pikës është mjaft më e madhe së përmasat mesatare e të ngriturave të thellimeve të sipërfaqes. Meqënëse në ekuacionin e Jungut (II.139) komponentja e tensionit sipërfaqësor në kufirin me trupin e ngurtë do të jetë K herë më e madhe , atëherë mund të shkruajmë :

$$K (\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}) = \sigma_{2,1} * \cos \theta_{ash} \quad (II. 148)$$

Ku θ_{ash} është këndi I lagies I ekuilibrit mbi sipërfaqen e ashpër.

Në qoftë se shprehja që shkruam pjesëtohet me ekuacionin e Jungut (II. 139), që përmban këndin e lagies për sipërfaqe idealisht të rrafshët, kemi:

$$K = \frac{\cos \theta_{ash}}{\cos \theta} \quad (II. 149)$$

Relacioni (II.149) quhet ekuacion i Vencel – Derjaginit. Meqënëse gjithmonë $K > 1$, atëherë edhe $|\cos \theta_{ash}| > |\cos \theta|$. Kur kemi lagie, $\cos \theta > 0$, prandaj ashpërsisë duke rritur $\cos \theta_{ash}$, zvogëlon këndin e lagies, d.m.th. e përmirëson lagien. Kur kemi moslagie, pra kur $\cos \theta < 0$, dhe duke qënë se ashpërsia rrit vlerën negative të $\cos \theta_{ash}$, ajo favorizon rritjen e këndit të lagies, d.m.th. se lagia keqësohet.

6. NXEHTËSIA E LAGIES

Nxehtësi e lagies quhet ndryshimi i entalpisë gjatë bashkëveprimit të lëngut me sipërfaqen e një lëngu tjetër, apo me sipërfaqen e një trupi të ngurtë. Me sa shihet, termi më i saktë që do përdorej , për këtë rast, do të ishte **nxehtësia e adezionit** , sepse kur studiohet nxehtësia e lagështisë merret parasysh bashkëveprimi ndërfaqësor. Pavarsisht nga kjo mospërputhje do të përdoret terminologjia që kemi vendosur.

Lagia dhe adezioni, sikurse është thënë, janë procese të vetvetishme që zhvillohen me zvogëlimin e energjisë sipërfaqësore. Dhe zvogëlohet jo vetëm energjia e Gibbsit (tensioni ndërfaqësor), por edhe energjia e brendshme (e plotë) e shtresës sipërfaqësore. Meqënëse

dukuria e lagies është karakteristike për sistemet e kondensuara , atëherë mund të themi gjithashtu se entalpia e sistemit para lagies është më e madhe se entalpia e këtij sistemi pas lagies. Prandaj gjatë lagies, gjithnjë clirohet nxehtësi, d.m.th entalpia e lagies është negative. Në këtë mënyrë nxehtësia e lagies është e barabartë me ndryshimin e energjive të plota sipërfaqësore ose me ndryshimin e entalpisë H_2 të sistemit pas lagies me entalpinë H_1 para lagies.

$$\lambda = \Delta H = H_2 - H_1$$

Kemi nxehtësi diferenciale dhe nxehtësi integrale të lagies, ato varen nga sasia e lëngut, që lag sipërfaqen. Kjo ndodh për arsye se fusha e forcave sipërfaqësore depërton në brëndësi të lëngut lagës në një thellësi sa trashësia e shtresës sipërfaqësore nga ana e fazës së këtij lëngu. Është e qartë që potenciali I fushës zvogëlohet nga vlera maksimale që ka në kufirin e ndarjes së fazave deri në zero, në kufirin e shtresës sipërfaqësore në brëndësi të lëngut lagës.

Nxehtësi diferenciale e lagies λ_a^X do të quhet nxehtësia që clirohet kur vendoset mbi sipërfaqe një sasi pambarimisht e vogël lëngu, mbi një shkallë mbushjeje x të dhënë të saj , e llogaritur kjo nxehtësi për njësinë e sasisë (1 mol) së lëngut.

Këtu me shkallë mbushjeje kuptohet një sasi e dhënë e lëngut lagës të vendosur mbi njësinë e sipërfaqes. Nxehtësia diferenciale e lagies karakterizon fushën e forcave sipërfaqësore në pikën e dhënë ose në prerjen e dhënë, që ndodhet në një largësi të caktuar nga kufiri i ndarjes së fazave. Ajo zvogëlohet (vlera e saj absolute) me largimin nga sipërfaqja që laget, d.m.th me largimin nga burimi i forcave sipërfaqësore. Kur mbi sipërfaqe vendoset lëng në sasira të vogla, shtimi i cdo porcioni pasardhës shkakton clirimin e një sasive nxehtësie gjithnjë e më të vogël. Është e qartë se vlera absolute maksimale e nxehtësisë diferenciale të lagies i takon kufirit të ndarjes së fazave. Kjo vlerë gjëndet duke ekstrapoluar për një sasi që shkon drejt zeros, të lëngut të vendosur. Vlera minimale e saj, e barabartë me zero, arrihet në castin e kompensimit të plotë të energjisë sipërfaqësore nga energjia e bashkëveprimit të lëngut me sipërfaqen. Njëkohësisht me zvogëlimin e nxehtësisë diferenciale të lagies zvogëlohet dhe energjia diferenciale e Gipsit e sipërfaqes, me një vlerë, që është e barabartë me punën diferenciale të adezionit :

$$\Delta G_x = - W_a^X$$

Ndikimi I lagies mbi gjëndjen e lëngut përreth kufirit të ndarjes së fazave shfaqet në faktin që energjia diferenciale e Gibbsit rrihet me largimin nga kufiri I ndarjes së fazave. Kjo rritje është plotësisht e barabartë me zvogëlimin e energjisë sipërfaqësore të Gibbsit gjatë lagies. Në këtë mënyrë nxehtësia e lagies (ose adezionit), përcaktohet plotësisht me anë të ndryshimit të energjisë së Gibbsit të lëngut të vendosur mbi sipërfaqe ose me anë të ndryshimit të potencialit kimik të tij. Ky përfundim lejon që të shprehet nxehtësia diferenciale e lagies në mënyrë të ngjashme me nxehtësinë e pastër të absorbimit (II. 78) :

$$\lambda_d^X = \Delta H_d^X = - RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_x + RT^2 \frac{d \ln p_s}{dT} \quad (\text{II. 151})$$

Kur vendoset një sasi e tillë lëngu, për të cilën arrihet kkompensimi I plotë I energjisë sipërfaqësore, shtypja p e avujve mbi të bëhet e barabartë me shtypjen p_s të avujve të ngupur , dhe atëherë λ = 0. Nga ekuacioni (II. 151) rrjedh që, për të përcaktuar nxehtësinë diferenciale të lagies, duhet të gjëndet eksperimentalisht varësia e shtypjes së avujve të ngopur nga temperature, për një shkallë mbushjeje x të dhënë. Nxehtësia e lagies mund të matet edhe drejtpërdrejt me anë të kalorimetrit.

Nxehtësi integrale e lagies λ_i quhet nxehtësia që clirohet kur vendoset një sasi lëngu x mbi njësinë e syprinës së sipërfaqes së trupit që laget. Është e qartë që sa më e madhe të jetë sasia e lëngut që bashkëvepron me sipërfaqen, aq më e madhe është vlera absolute e nxehtësisë integrale të lagies. Nxehtësia integrale e lagies lidhet me nxehtësinë diferenciale të lagies me relacionin

$$\lambda_i = \int_0^X \lambda_d dx \quad (\text{II. 152})$$

Nxehtësia integrale e lagies, kur mbi sipërfaqe vendoset lëng me tepicë në atë masë sa që nuk vepron më me sipërfaqen, quhet nxehtësi e plotë e lagies ose thjesht nxehtësi e lagies ose thjesht nxehtësi e lagies. Për përcaktimin e saj me anë të ekuacionit (II. 152), integrali merret nga zero deri në infinit.

Ligjshmëritë e ndryshimit të nxehtësisë së lagies, me ndryshimin e shkallës së mbushjes së sipërfaqes janë të ngjashme me ligjshmëritë e ndryshimit të nxehtësisë së adsorbimit (shih fig. II.10). Sa më shumë rritet sasia e lëngut lagës, aq më e vogël bëhet nxehtësia diferenciale dhe aq më e madhe bëhet nxehtësia integrale e lagies. Në limit, kur sasia shtesë e lëngut lagës, nuk bashkëvepron me sipërfaqen, nxehtësia diferenciale e lagies bëhet zero, kurse nxehtësia

integrale bëhet e barabartë me nxehtësinë e plotë të lagies. Për sasira të vogla të lëngut lagës, kur ende e gjithë sipërfaqja ekuipotenciale nuk është e mbuluar nga monoshtrësia, nxehtësia diferenciale ruan vlerë konstante. Vlerat absolute të nxehtësive të lagies së trupave realë, që nuk kanë sipërfaqen ekuipotenciale, zvogëlohen, që nga casti i vendosjes mbi sipërfaqen të porcioneve të para të lëngut, sepse me lëngun në fillim veprojnë pjesët më aktive të sipërfaqes.

Nxehtësia integrale e lagies, sikurse edhe puna e adezionit matet me sasinë e energjisë (punës) që i takon njësisë së sipërfaqes. Njësia matëse e saj është J/m^2 . Nxehtësia diferenciale matet me J/mol . Për sistemet disperse (trupat porozë, pluhurat), nxehtësia integrale mund t'i referohet masës së trupit (me sipërfaqe specifike të njohur).

7. RRJEDHJA E LËNGUT. EFEKTI MARANGONI

Pika e lëngut e vendosur mbi sipërfaqe mund të mbetet në vënd dhe sistemi të ndodhet në ekuilibër në përputhje me ligjin e Jungut (II. 139), ose mund të rrjedhë përmbi sipërfaqe. Në të dyja rastet, sistemi kalon në gjëndje me vlerë minimale të energjisë së Gibbsit. Po qe se pika nuk rrjedh, atëherë këndi i lagies do të varet nga raporti i punës së adezionit W_a me punën e kohezionit W_k të lëngut lagës.

Le të shohim kushtet e rrjedhjes së lëngut 2 mbi sipërfaqen e lëngut 3. Këto kushte reduktohen në rritjen e sipërfaqes ndërfaqore trup i ngurtë – lëng dhe lëng – ajër dhe në zvogëlimin e sipërfaqes ndërfaqore trup i ngurtë – gaz. Duke pasur parasysh këtë, ndryshimi i energjisë së Gibbsit mund të shkruhet si vijon:

$$dG = \sigma_{2,1} ds + \sigma_{2,3} ds - \sigma_{3,1} ds ,$$

ose,

$$dG = (\sigma_{2,1} + \sigma_{2,3} - \sigma_{3,1}) ds$$

Për procesin e vetvetishëm $dG < 0$ dhe $ds > 0$ (kushti i rrjedhjes), prandaj kemi:

$$\sigma_{2,1} + \sigma_{2,3} - \sigma_{3,1} < 0 \text{ ose } \sigma_{3,1} > \sigma_{2,1} + \sigma_{2,3} \quad (\text{II. 153})$$

Nga relacioni (II. 153) rrjedh që zvogëlimi i tensionit ndërfaqor $\sigma_{2,3}$ (rritja e punës së adezionit) dhe i tensionit sipërfaqësor $\sigma_{2,1}$ të lëngut, favorizon rrjedhjen e tij mbi sipërfaqen e trupit që laget. Po qe se ndryshimi $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ zëvendësohet me shprehjen nga ekuacioni Dupre (II. 135), atëherë do të merret kushti i rrjedhjes në trajtën :

$$W_a - \sigma_{2,1} > \sigma_{2,1} \text{ ose } W_a > 2 \sigma_{2,1}$$

dhe duke pasur parasysh (II), do të kemi :

$$W_a > W_k \quad (\text{ II. 154})$$

Në këtë mënyrë mund të themi se rrjedhje ndodh, po qe se puna e adezionit është më e madhe se puna e kohezionit të lëngut që rrjedh. Kjo do të thotë që lëngu rrjedh, në qoftë se lidhjet ndërmolekulare të tij prishen si rrjedhojë e adezionit. Ndryshimi ndërmjet krahut të majtë dhe krahut të djathtë të mosbarazimit (II. 153) dhe (II. 154) quhet koeficient I rrjedhjes f i Harkinsit.

$$f = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1} - \sigma_{2,3}, \quad (\text{ II. 155 })$$

ose

$$f = W_a - W_k \quad (\text{ II. 156 })$$

Kur kohezioni f ka vlera positive, lëngu rrjedh mbi sipërfaqe, kurse kur ai ka vlera negative, lëngu nuk rrjedh (tab. II. 5).

Aftësia e lëngut për të rrjedhur mbi një sipërfaqe të dhënë varet shumë nga kohezioni i tij p.sh. shumë lëndë organike rrjedhin mbi sipërfaqen e ujit, kurse uji si rregull, nuk rrjedh mbi sipërfaqen e lëndëve organike. Kjo ndodh për arsye se uji ka kohezion të madh. Zvogëlimi i tensionit sipërfaqësor të lëngut ose trupit të ngurtë, që laget, p.sh. zvogëlimi i tensionit sipërfaqësor për arsye të ndotjes së sipërfaqes (shih ek. II. 55) shkakton zvogëlimin e koeficientit të rrjedhjes. Kështu, uji rrjedh mbi sipërfaqen e zhivës së pastër, kurse po qe se zhiva përmban papastërti, uji nuk rrjedh mbi të. Kështu që rrjedhja e ujit mund të shërbejë si kriter i papastërtisë së lartë të zhivës.

Me rritjen e temperaturës zakonisht rritet puna e adezionit dhe zvogëlohet puna e kohezionit të lëngut lagës. Si rrjedhojë e kësaj, lëngu që nuk rrjedh, me rritjen e temperaturës, fillon të rrjedhë ose moslagia kalon në lagie. Rrjedhja ose lagia e lëngut mund të realizohet duke i shtuar atij lëndë, që i zvogëlojnë tensionin sipërfaqësor dhe i rritin punën e adezionit me sipërfaqen që laget. P.sh. që lëngu të rrjedhë mirë mbi sipërfaqen e ujit, i shtohen atij lëndë që përmbajnë grupe me polaritet të madh, të cilat, duke bashkëvepruar me ujin, rritin punën e adezionit.

Tabela II.5

Koeficientët e rrjedhjes së lëngjeve mbi sipërfaqen e ujit në temperaturën 293 K.

Lëngu	f, mJ/m²	Lëngu	f, mJ/m²
Izopentanol	44.0	Monojodbenzen	-8.7
n-oktanol	35.7	Sulfur Karboni	-8.2
Benzen	8.8	Monobromtluen	-3.3
Klorbenzen	2.3	Bromoform	-9.6
Oktan	0.2	Dibrometan	-3.2

Në qoftë se plotësohen të gjitha kushtet e rrjedhjes së një lëngu mbi sipërfaqen e një tjetri, atëherë procesi i rrjedhjes ndodh relativisht shpejt. Në sajë të synimit që ka lëngu i poshtëm për të zvogëluar energjinë sipërfaqësore, si dhe si rrjedhojë e lëvizjes termike në të, molekulat e lëndës që rrjedh, përhapen shpejt në sipërfaqe dhe si rregull formojnë një shtresë monomolekulare, kur lëngu shtohet me tepicë, formohen pika që janë në ekuilibër me nënshtresën ose formohen cipa më të trasha, vecanërisht kjo deri në ngopjen e ndërsjellë të lëngjeve me njëri – tjetrin.

Në qoftë se nuk plotësohen kushtet e rrjedhjes së një lëngu mbi sipërfaqen e një tjetri, edhe kur molekulat e lëngut, që vendoset, ndodhen jashtë pikës (lentes), ato patjetër bashkohen me të, sepse, për kushtet e dhëna, gjendja në të cilën pika është e vecuar i përgjigjet minimumit të energjisë së Gibbsit për sistemin e dhënë.

Mekanizmi i rrjedhjes mbi trupat e ngurtë dallohet nga mekanizmi i rrjedhjes mbi sipërfaqen e lëngjeve, sepse, për këta të fundit, është karakteristike zhvendosja molekulare. Mbi sipërfaqet e ngurta lëngjet rrjedhin si rrjedhojë e difuzionit, e kapilaritetit, e të qënit fluror etj. Kushtet e rrjedhjes mbeten pa to.

Rrjedhja e lëngut me tension sipërfaqësor më të vogël, mbi sipërfaqen e lëngut me tension sipërfaqësor më të madh është një shfaqje e **efektit të Marangonit** . Me këtë efekt kuptohet lëvizja (rrjedhja) në shtresat sipërfaqësore, që shkaktohet nga gradienti i tensionit sipërfaqësor. Zakonisht heterogjeniteti I tensionit sipërfaqësor shkaktohet nga ndryshimi i përbërjes dhe i temperaturës në pika të ndryshme të sipërfaqes ndërfaqore. Rrjedhja ndodh nga

zonat me tension sipërfaqësor më të ulët në zonat me tension sipërfaqësor më të lartë, si rrjedhje e zvogëlimit të vetvetishëm të energjisë së Gibbsit, të sipërfaqes.

Le të supozojmë se rrjedhja në shtresat sipërfaqësore i nënshtrohet ligjit të Njutonit. Atëherë forca zhvendosëse do të jetë:

$$p = \frac{d\sigma}{dX} \quad (\text{II. 157})$$

ku x është largësia mbi sipërfaqe në drejtim të lëvizjes së lëngut.

Për tretësirën LAS që rrjedh, gradient i tensionit sipërfaqësor mund të zërthehet si prodhim i dy faktorëve.

$$\frac{d\sigma}{dX} = \frac{d\sigma}{dC} * \frac{dC}{dX} ,$$

ku faktori i parë tregon aktivitetin sipërfaqësor të LAS, kurse faktori i dytë tregon gradientin e përqendrimit të saj në drejtim të lëvizjes.

Shpejtësia e rrjedhjes njutoniane të tretësirës në shtresën ndërfazore, e cila është përpjestimore me forcën zhvendosëse, mund të shprehet në trajtën:

$$v = k (d\sigma/dc) \Delta c , \quad (\text{II. 158})$$

ku k është koeficient përpjestueshmërie, Δc është ndryshimi i përqendrimit në shtresën sipërfaqësore i shkruar në vënd të gradientit të përqendrimit , i cili është jashtzakonisht vështirë për t'u përcaktuar.

Nga relacioni i mësipërm del se shpejtësia e rrjedhjes sipërfaqësore të tretësirës është aq e madhe, sa më i madh të jetë aktiviteti sipërfaqësor i lëndës së tretur dhe sa më i madh të jetë ndryshimi i përqendrimit në drejtim të lëvizjes.

Efkti i Marangonit luan një rol thelbësor në proceset e bartjes së masës (ekstraktim, adsorbim, etj). Ai shfaqet duke ndryshuar koeficienti i transmetimit të masës në sajë të lindjes së konveksionit ndërfazor dhe në sajë të ndryshimit të sipërfaqes së kontaktit fazor (kur njëra nga fazat ka trashësi të vogël). Pjesërisht efekti i Marangonit ndikon në qëndrueshmërinë e cipave. Në varësi nga kushtet dhe natyra e komponentëve, qëndrueshmëria e cipave mund të rritet oose të zvogëlohet. Shkëputja e cipës nën veprimin e efektit të Marangonit mund të

vërehet në këtë eksperiment. Në qoftë se në qëndër të një shtrese të hollë (cipe) uji, që ndodhet mbi ndonjë sipërfaqe të rrafshët, hidhet një pikë alkooli, atëherë uji menjëherë synon të largohet nga vendi ku është hedhur pika e alkoolit drejt periferisë, duke e lënë sipërfaqen pothuajse të thatë. Ndodh kështu shkëputja e cipës.

8. TENSIONI NDERFAZOR MË KUFIRIN NDËRMJET DY LËNGJEVE TË NGOPURA RECIPROKISHT ME NJËRI – TJETRIN

Kur një lëng bie në kontakt me një lëng tjetër, gradualisht ndodh ngopjae ndërsjelltë e tyre. Si rrjedhojë e kësaj, ndryshimi ndërmjet tensioneve sipërfaqësore te tyre në kufi me ajrin zvogëlohet dhe kjo con në keqësimin e rrjedhjes së njërës lëng mbi sipërfaqen e tjetrit (shiko ekuacionin (II. 55). Në sistemet, që përbëhn nga dy lëngje, njëri prej të cilëve është uji vihet re një dukuri e tillë, atëherë kur lëngu që e ka tensionin sipërfaqësor më të vogël se uji, në fillim rrjedh mbi sipërfaqen e ujit, pastaj mblidhet në formë pike me një kënd lagie të caktuar. Kjo ndodh për arsye se pas ngopjes së ndërsjelltë të lëngjeve, koeficienti I rrjedhjes zvogëlohet pothuajse deri në zero ose mund të arrijë të bëhet dhe negative. P.sh. kur vendoset benzeni mbi sipërfaqen e ujit në fillim si rrjedh shpejt ($f = 8.8 \text{ mJ/m}^2$), kurse pas ngopjes së ndërsjelltë të lëngjeve, benzeni mblidhet në formë pike, sepse koeficienti I rrjedhjes merr vlerën $f_{ng} = -1.6 \text{ mJ/m}^2$. Ndhmesën kryesore në zvogëlimin e koeficientit të rrjedhjes e sjell ulja e tensionit sipërfaqësor të fazës ujore, mbi sipërfaqen e së cilës, pas ngopjes formohet shtresa monomolekulare e benzenit ($\Delta\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 10.6 \text{ mJ/m}^2$).

Në tabelën II.6 janë dhënë edhe disa shëmbuj të tjerë të zvogëlimit të koeficientit të rrjedhjes së lëngjeve mbi sipërfaqen e ujit kur ata janë të ngopur reciprokisht me njëri tjetrin (krahaso me tabelën II.5).

Tabela II.6.

Koeficientët e rrjedhjes së lëndëve mbi sipërfaqen e ujit pas ngopjes së ndërsjelltë të tyre në temperaturë 293 K.

Lëngu	f, mJ/m ²	Lëngu	f, mJ/m ²
Izopentanol	-2.7	n. Heptanol	-5.5
Benzen	-1.6	Dijodmetan	-24.0

Zvogëlimi i koeficientit të rrjedhjes, praktikisht deri në zero shërben si bazë për të formuluar një rregull të përafërt (rregullën e Antonovit), e cila rrjedh nga relacioni (II. 155), që është shkruar për sistemet me lëngje të ngopura reciprokisht, kur lëngu 2 rrjedh mbi sipërfaqen e lëngut 3.

$$f_2 = \sigma_{3,1}^{ng} - \sigma_{2,1}^{ng} - \sigma_{3,2}^{ng},$$

prej nga,

$$\sigma_{3,2}^{ng} = \sigma_{3,1}^{ng} - \sigma_{2,1}^{ng} - f_2,$$

Kushti $f_2 = 0$ I përgjigjet plotësimi të rregullës së Antonovit.

$$\sigma_{3,2}^{ng} = \sigma_{3,1}^{ng} - \sigma_{2,1}^{ng}$$

Ku $\sigma_{3,1}^{ng}$ dhe $\sigma_{2,1}^{ng}$ janë tensioned sipërfaqësore të dy lëngjeve të ngopura reciprokisht me njëri-tjetrin, në kufi me ajrin; $\sigma_{3,2}^{ng}$ është tensioni ndërfaqësor në kufirin ndërmjet dy lëngjeve të ngopura reciprokisht me njëri – tjetrin.

Sipas rregullës së Antonovit, tensioni sipërfaqësor në kufirin ndërmjet dy lëngjeve të ngopura reciprokisht me njëri-tjetrin është i barabartë me ndryshimin e tensioneve sipërfaqësore të këtyre lëngjeve të ngopura reciprokisht, në kufi me ajrin (tab. II.7).

Në qoftë se lëngjet nuk rrjedhin te njëri – tjetri, atëherë gjatë ngopjes së tyre të ndërsjelltë, koeficienti i rrjedhjes zakonisht merr vlera më negative. Kjo con në rritjen e këndit të lagies dhe moszbatimin e rregullës së Antonovit.

Gjatë ngopjes së ndërsjelltë të lëngjeve ndryshon edhe puna e adezionit ndërmjet tyre. Kur zbatohet rregulla e Antonovit, puna e adezionit mund të llogaritet me anë të relacionit që rrjedh nga ekuacionet (II. 135) dhe (II. 159) :

$$W_a^{ng} = \sigma_{3,1}^{ng} + \sigma_{2,1}^{ng} - \sigma_{2,3}^{ng} \approx \sigma_{3,1}^{ng} + \sigma_{2,1}^{ng} - \sigma_{3,1}^{ng} + \sigma_{2,1}^{ng} = 2 \sigma_{2,1}^{ng} \quad (\text{II. 160})$$

Tabela II. 7

Shëmbuj të zbatimit të rregullës së Antonovit gjatë kontaktit të lëngjeve me ujë.

Lëngu	T,K	$\sigma_{2,1(3,1)}^{ng}, \text{ mJ/m}^2$		$\sigma_{2,3}^{ng}, \text{ mJ/m}^2$	
		Shtresa Ujore	Shtresa Organike	E llogaritur	Eksperimentale
Benzen	292	63.2	28.8	34.4	34.4
Anilinë	299	46.4	42.2	4.2	4.8
Kloroform	291	59.8	26.4	33.4	33.8
Krezol	291	37.8	34.3	3.5	3.9

Në këtë mënyrë, puna e adezionit ndërmjet dy lëngjeve të ngopura reciprokisht (kur zbatohet rregulla Antonovit) afërsisht është e barabartë me dyfishin e tensionit sipërfaqësor të fazës, që ka tensionin sipërfaqësor më të vogël.

9. FLOTIMI

Flotimi hyn në metodat më të përhapura të pasurimit të mineraleve të dobishme. Me këtë metodë pasurohet rreth 90 % e mineraleve të metaleve me ngjyrë. Po ashtu me këtë metodë pasurohet qymyri, graffiti, squfuri, kaloiti, fluorite, barite dhe material të tjera natyrore.

Pasurimi me flotim bazohet në ndryshimin e lagëshmërisë me ujë të pjesës së dobishme të mineralit dhe sterilit të tij. Kemi flotim me shkumë, me cipë dhe me vaj. Në metodën e flotimit me shkumë barbotohet (gurgullohet) ajër nëpër suspensionin ujor të mineralit të bluar (pulpë). Në flluskat e ajrit ngjiten grimcat hidrofobe të mineralit të dobishëm, të cilat së bashku me flluskën e ajrit dalin në sipërfaqe. Me shkumën që formohet në sipërfaqe të ujit ato largohen mekanikisht për përpunim të mëtejshëm. Sterili laget mirë nga uji dhe sedimenton në pajisjet e flotimit.

Flotimi me cipë qëndron në faktin se, kur hidhet në trajtë pluhuri minerali i bluar, mbi sipërfaqen e ujit që rrjedh, grimcat hidrofobe të mineralit të dobishëm mbeten në sipërfaqe, kurse sterile hidrofil fundërron. Në flotimin me vaj përdoret emulsion i vajit në ujë. Grimcat e mineralit të dobishëm hidrofob ngjiten pas pikave të vajit dhe notojnë bashkë me to, ndërkohë grimcat hidrofile të sterility fundërron.

Efektiviteti i procesit të flotimit me shkumë përcaktohet kryesisht nga adezioni ndërmjet grimcave të komponentit të dobishëm dhe flluskave të ajrit, si dhe nga shpejtësia e vendosjes të kontaktit ndërmjet tyre.

Le të shohim në kushte ekujlibri bashkëveprimin e një grimce të vogël të ngurtë me një flluskë të madhe gazi në mjedis të lëngët (fig. II. 21). Energjia e Gibbsit përpara kontaktit të grimcës me flluskën e gaztë përbëhet nga tensioni ndërfazor në kufirin grimcë – lëng σ_{ng-l} dhe tensioni ndërfazor në kufirin lëng – gaz σ_{l-g} (flluska). Në kushtet e kontaktit të grimcës me flluskën energjia e Gibbsit është e barabartë me tensionin ndërfazor në kufirin grimcë – gaz (me flluskë) σ_{ng-g} . Në këtë mënyrë puna e adezionit ndërmjet grimcës dhe flluskës do të jetë :

$$W_a = \sigma_{ng-l} + \sigma_{l-g} - \sigma_{ng-g} \quad (\text{II. 161})$$

Duke përdorur ligjin e Jungut (II. 139), zëvendësojmë tensionet sipërfaqësore në kufirin me grimcën e ngurtë dhe kemi:

$$W_a = \sigma_{l-g} (1 - \cos\theta) \quad (\text{II. 162})$$

Në këtë mënyrë, puna e adezioni ndërmjet grimcës dhe flluskës së gaztë, në fund të fundit, përcaktohet nga tensioni sipërfaqësor në kufirin e fazave lëng – gaz dhe nga këndi i lagies në sipërfaqe të grimcës. Sa më i madh të jetë ai (sa më hidrofobe të jetë grimca) , aq më e madhe është puna e adezionit. Është e qartë që përzgjedhshmëria (selektiviteti) e flotimit varet nga ndryshimi ndërmjet këndit të lagies së grimcës së mineralit të dobishëm dhe këndit të lagies të grimcës së sterilizuar.

Gjatë zgjedhjes së kushteve të flotimit duhet pasur parasysh që forca flotuese (ngritëse) dhe forca që mban të ngritur grimcën pas flluskës (forca e adezionit) duhen të jenë më të mëdha, se sa forca e rëndesës së grimcës. Kjo arrihet duke e bluar mineralin deri në një shkallë dispersiteti të caktuar.

Për të siguruar një efektivitet të lartë të procesit të flotimit përdoren reagentët flotues, të cilët sipas karakterit të veprimit ndahen në tri klasa; kolektorë (mbledhës), shkumëformues

dhe rregullatorë. Shumica e tyre janë lëndë me aktivitet sipërfaqësor. Kolektorët sigurojnë hidrofobizimin e sipërfaqes së grimcave të mineralit që flotohet. Pra ata rritin tensionin sipërfaqësor σ_{ng-l} dhe zvogëlojnë tensionin sipërfaqësor të σ_{ng-g} , shih ekuacionin (II. 161), d.m.th., në fund të fundit rritin këndin e lagies (II. 162).

Kolektorët duhet të adsorbohen në mënyrë selektive mbi grimcat e mineralit (ose mbi grimcat e sterilit), prandaj, si rregull ata kapen në sipërfaqe në sajë të forcave specifike kimike.

Molekulat e kolektorëve kanë pjesën polare, që ka afëri specifike ndaj mineralit të dhënë dhe pjesën apolare, që është radikal hidrokarbur.

Ky i fundit hidrofobizon sipërfaqen e grimcës dhe siguron “afërinë” e saj ndaj flluskës së gazit. P.sh. gjatë pasurimit me flotim të mineraleve të bakrit dhe të plumbit përdoren ksantogjenatet, që formojnë komponime të patretshme me jonet e këtyre metaleve.

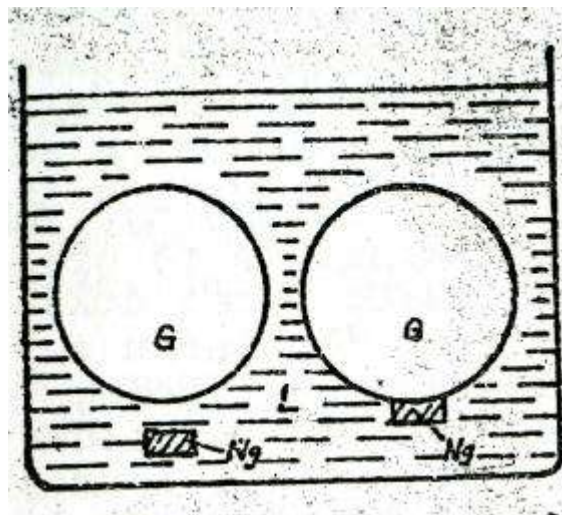
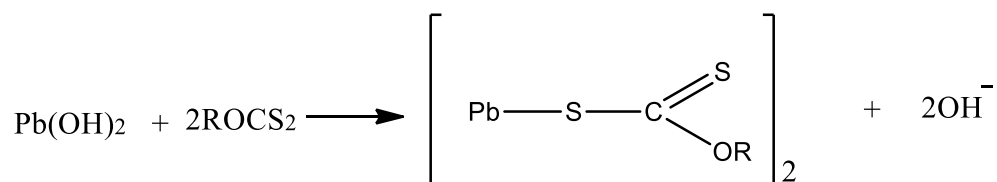


Fig. II. 21. Nxjerrja e shprehjes për punën e adezionit ndërmjet flluskës dhe grimcës, gjatë flotimit.



Me formimin e komponimeve të patretshme me metalet alkalino – tokësorë shpjegohet përdorimi i acidit oleik si mbledhës (kolektor), gjatë flotimit të shpatit të rëndë $BaSO_4$, fluoritit CaF_2 dhe vecimit të tyre nga oksidet e ndryshme.

Formimi i shkumës së qëndrueshme (jo dhe aq tepër), me dispersitet të lartë të flluskave, favorizon stabilitetin e proceseve të flotimit dhe ngarkimin e flluskave të shkumës me thërrmija minerali. Për këtë qëllim shtohen në sistem shkumëformuesit, p.sh. alkoolet me varg të gjatë, ketonet, vaji I pishës etj. Duhet pasur parasysh se shkumëformuesi dhe teprica e mbledhësit (kolektorit) janë të aftë të zvogëlojnë tensionin sipërfaqësor të ujit σ_{l-g} [shih ekuacionet (II. 161) dhe (II. 162)]. Kjo zvogëlon punën e adezionit ndërmjet grimcës dhe flluskës dhe si rrjedhim ul dhe efektivitetin e flotimit. Përvec kësaj, pas ngjitjes së grimcës, shkumëformuesi bie në cipën e mbledhësit, gjë që ndikon negativisht në stabilitetin e kontaktit ndërmjet grimcës dhe flluskës.

Rregullatorët përdoren për rritjen e përzgjedhshmërisë së procesit të flotacionit, ata ndryshojnë pH, ulin lagëshmërinë e mineraleve dhe aktivizojnë flotimin. Gjithashtu përmirësojnë lagëshmërinë e sterility, zvogëlojnë ndikimin e dëmshëm të joneve, që ndodhen në pulpë etj.

Efektiviteti i flotimit përcaktohet në një shkallë të madhe edhe nga parametrat kinetikë të procesit. Ngjitja e grimcës pas flluskës bëhet duke përcaktuar një barrierë energjitike. Në stadin e parë flluska shformohet kur goditet me grimcën, mandej pas hollimit të cipës së lëngut, që ndodhet ndërmjet cipës dhe flluskës, lind kontakti i drejtpërdrejtë. Është i mundshëm dhe një mekanizëm i tillë, kur në sipërfaqe të grimcës (në brezat dhe të thelluarat) formohet në fillim embrioni i flluskës i cili mandej zmadhohet si rrjedhojë e tejngopjes së mjedisit me ajër. Shpejtësia e flotimit mund të përcaktohet edhe nga shpejtësia e daljes në sipërfaqe të flluskave me mineral.

Një përdorim gjithnjë e më të madh po gjen flotimi jonik dhe molekular që bazohet në aftësinë që kanë grimcat e lëndës me shkallë dispersiteti jono-molekular ose koloidal për të dalë në sipërfaqe të flluskave të shkumës. Kjo aftësi mund të jetë natyrale ose e krijuar artificialisht. Mbledhësi, si rregull, formon me jonin, një komponim të patretshëm hidrofob.

MODELE PËR LLOGARITJEN E ENERGJISË SIPËRFAQSORE

Fjalë kyce: Energjia e lirë sipërfaqore, Teoria e Zisman, Teoria e Owens-Wendt, Teoria e Fowkes, Teoria acide - bazike e van Oss.

Dëshironi të masni energjinë e lirë sipërfaqore?

Më poshtë jepen konceptet bazë për kuptimin e energjisë sipërfaqore të trupave të ngurtë dhe komplikimet e saj.

Njohuri paraprake

Matja e tensionit sipërfaqor të lëngjeve është e thjeshtë dhe e drejtpërdrejtë. Energjia sipërfaqore e lëngjeve është identike me tensionin e tyre sipërfaqor dhe ekzistojnë teknika të ndryshme për matjen e tij. Por përcaktimi i energjisë sipërfaqore të një trupi të ngurtë nuk është aspak kaq i thjeshtë. Energjia sipërfaqore e një trupi të ngurtë nuk mund të matet drejtpërdrejt. Energjia sipërfaqore llogaritet nga një set këndesh të kontaktit në sipërfaqen trup i ngurtë / lëng. Vlerat e tensionit sipërfaqor të lëngjeve të përdorura duhet të jenë paraprakisht të njohura. Fakti që nuk ekziston një set universal lëngjesh që përdoren për këtë qëllim e bën edhe më të komplikuar përcaktimin e energjisë sipërfaqore të trupave të ngurtë. Gjithashtu duhet të merren parasysh bashkëveprimet specifike sipërfaqore, reaktiviteti dhe tretshmëria e sipërfaqeve.

Edhe kur seti i lëngjeve që do të përdoren është i njohur edhe kur janë përcaktuar këndet e kontaktit të secilit lëng me sipërfaqen e trupit të ngurtë, sërish nuk japim dot një vlerë fikse për energjinë sipërfaqore të trupit të ngurtë. Pse? Sepse mungon një përkufizim i gjithëpranuar për “energjinë sipërfaqore” në literaturën shkencore. Më tepër ekzistojnë teori të përdorura gjerësisht, për kthimin e të dhënave mbi këndin e kontaktit në vlera të energjisë sipërfaqore të trupit të ngurtë. Asnjë prej këtyre teorive nuk është gjithëpërfshirëse sepse asnjëra prej tyre nuk është plotësisht besnike ndaj realitetit. Për këtë arsye, qëllimi i analizës së sipërfaqes së trupit të ngurtë është gjetja e kombinimit të duhur të lëngjeve testues, për të cilët të dhënat mbi këndin e kontaktit me një trup të ngurtë përshtaten vecanërisht mirë me një teori të energjisë sipërfaqore të trupit të ngurtë që jep në përfundim vlera të arsyeshme të energjisë sipërfaqore të këtij trupi të ngurtë. Ekzistojnë dy ndryshore të pavarura njëra prej tjetrës; lëngjet që përdoren dhe teoria e përzgjedhur. Gjithashtu është e nevojshme të përkufizojmë edhe termin “i arsyeshëm”. Për fat, konsistente (megjithëse jo në cdo rast) për të gjitha teoritë e energjisë sipërfaqore, është një lloj analize e gabimit. Kjo shpesh vlerësohet në formën e koeficientit të korrelacionit të një drejtëze që jep varësinë e tensionit sipërfaqor të lëngjeve të përdorur me ndonjë ndryshore që bazohet mbi këndin e kontaktit. Forma këtij ekuacioni, sic do të shohim më poshtë, do të varet kryesisht nga teoria e përdorur.

Për sa u tha më sipër, rrjedh se energjia sipërfaqore e trupave të ngurtë **nuk** ka një vlerë ekzakte. Më tepër ajo është një vlerë që varet nga fakti se cilat lëngje janë zgjedhur për testimin e këndit të kontaktit, dhe cila teori është zgjedhur për analizën e të dhënave. Kjo është gjeja më e rëndësishme për tu kuptuar në analizën e energjisë sipërfaqore të trupave të ngurtë. Është e papërshtatshme, dhe mbase edhe pa kuptim, të krahasosh vlerat e energjisë sipërfaqore të një trupi të ngurtë (për të njëjtën mostër ose për dy mostra të ndryshme) që nuk janë përcaktuar në të njëjtën mënyrë. Pa njohuritë mbi metodologjinë e përdorur vlera e energjisë sipërfaqore të një trupi të ngurtë nuk ka kuptim.

Për këtë arsye, kur përpiqemi të analizojmë energjinë sipërfaqore të një trupi të ngurtë në laborator, fillojmë nga përcaktimi i një metodologjie për tu ndjekur. Metodologjia konsiston në përcaktimin e një seti lëngjesh që do përdoren dhe të një teorie të rekomanduar të energjisë sipërfaqore që con në rezultate të arsyeshme. Zhvillimi i një metodologjie për testimin e energjisë sipërfaqore bazohet mbi eksperiencën dhe këmbënguljen në pjesë të barabarta. Qëllimi i këtij kapitulli është të përcjellë tek student eksperiencën e deritanishme në matjen e energjisë sipërfaqore të trupave të ngurtë.

Në rastin e analizës së sipërfaqeve jo-polare, tentohet të përdoren lëngje testuese jo-polare dhe teori që nuk marrin parasysh bashkëveprime molekulare specifike. Për analizën e sipërfaqeve polare, tentohet të përdoren lëngje testuese polare dhe teori që parashikojnë edhe bashkëveprime molekulare të sipërfaqes së trupit të ngurtë të ndara në dy ose tre komponente të energjisë së tij sipërfaqore. Tretësirat alkol/ujë janë të përdorshme si lëngje testues të energjisë sipërfaqore, për shkak se polariteti i tyre mund të ndryshohet në mënyrë sistematike duke ndryshuar raportin ujë/alkol. Megjithatë përdorimi i përzjerjeve si lëngje testues duhet bërë me shumë kujdes sepse mund të ndodhë lagia preferenciale prej njërit prej komponentëve të përzjerjes.

Më poshtë përshkruhen katër teoritë më të përdorshme për testimin e sipërfaqeve të ngurta dhe specifikat e trupave të ngurtë për të cilët teoritë është vërtetuar se gjejnë aplikim. Për çdo sipërfaqe të ngurtë për tu analizuar është mirë të konsiderohen disa (ose të gjitha) teori, pasi kërkohet për më të përshtatshmen prej tyre për rastin konkret. Në disa raste mund të arrihet në përfundimin se dy prej teorive mund të përdoren për llogaritjen e energjisë sipërfaqore të mostrave të ngurta në mënyrë të arsyeshme (të dy metodologjitë aplikohen pa patur një superiore ndaj tjetrës). Në këto raste raporti përfundimtar përmban dy vlere të energjisë sipërfaqore. Më pas mbetet në gjykimin e përdoruesit zgjedhja e metodologjisë që preferohet për krahasimin e energjisë sipërfaqore të mostrave të ndryshme të ngurta.

Teoria 1.: Teoria e Zisman, një model me një komponent për energjinë sipërfaqore të trupave të ngurtë

Përkufizimi mbase më gjerësisht i përdorur i energjisë sipërfaqore është ai i Zisman. Zisman e përkufizon energjinë sipërfaqore të një trupi të ngurtë si të barabartë me tensionin sipërfaqësor të lëngut me tension sipërfaqësor më të lartë (real apo imagjinar) që do të lagte plotësisht trupin e ngurtë me një kënd kontakti prej 0° . Kjo rrjedh nga tendenca e vërejtur

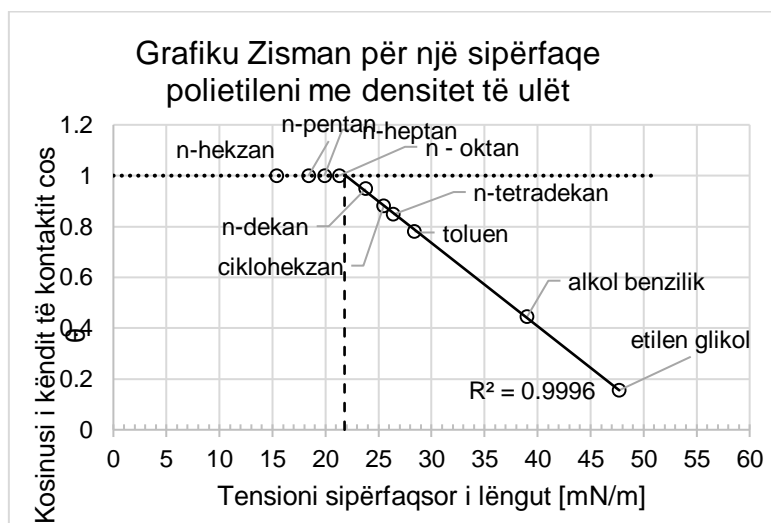
gjerësisht e zvogëlimit të këndit të kontaktit me zvogëlimin e tensionit sipërfaqësor të lëngjeve mbi të njëjtën sipërfaqe të ngurtë.

Si një shembull të zbatimit të teorisë së Zisman, vëreni të dhënat e mëposhtme të këndit të kontaktit të përfuara për lëngje të ndryshme në kontakt me sipërfaqen e patrajtuar të një polietileni me densitet të ulët.

Lëngu testues	Tensioni sipërfaqësor në temperaturën e dhomës (mN/m)	Këndi i kontaktit mbi polietilen (gradë)
n-pentan	15.4	0
n-hekzan	18.4	0
n-heptan	19.9	0
n-oktan	21.3	0
n-dekan	23.8	18.5
cikloheksan	25.5	28.2
n-tetradekan	26.4	32.1
toluen	28.4	38.7
alkol benzilik	39.0	63.7
etilen glikol	47.7	81.1

Nëse me këto të dhëna mbi këndin e kontaktit ndërtohet një grafik në formën e tensionit sipërfaqësor të lëngut përkundrejt kosinuit të këndit të kontaktit $\cos \theta$, i cili ekstrapolohet deri në $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0^\circ$), atëherë përftohet një tension sipërfaqësor që i përket lëngut me tension sipërfaqësor më të lartë që do të lagte plotësisht polietilenin, me një kënd kontakti prej 0° . Sipas teorisë së Zisman kjo vlerë (normalisht e dhënë në mN/m) është e barabartë me energjinë sipërfaqësore të polietilenit në mJ/m^2 . Këta grafikë njihen me emrin grafikët Zisman.

Grafiku Zisman i mëposhtëm (bazuar në të dhënat e tabelës së mësipërme) tregon se polietileni ka një energji sipërfaqësore prej 21.8 mJ/m^2 . Besueshmëria e vlerës së përfuqar varet nga koeficienti i korelacionit të drejtëzës (r^2) që ekstrapolon të dhënat e këndeve të kontaktit më të mëdha se 0° deri në $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0^\circ$). Për të dhënat e polietilenit të marra në rastin tonë ky koeficient është vecanërisht i lartë ($r^2 = 0.999$) dhe për këtë arsye edhe vlera e marrë e energjisë së tij sipërfaqësore është e besueshme.



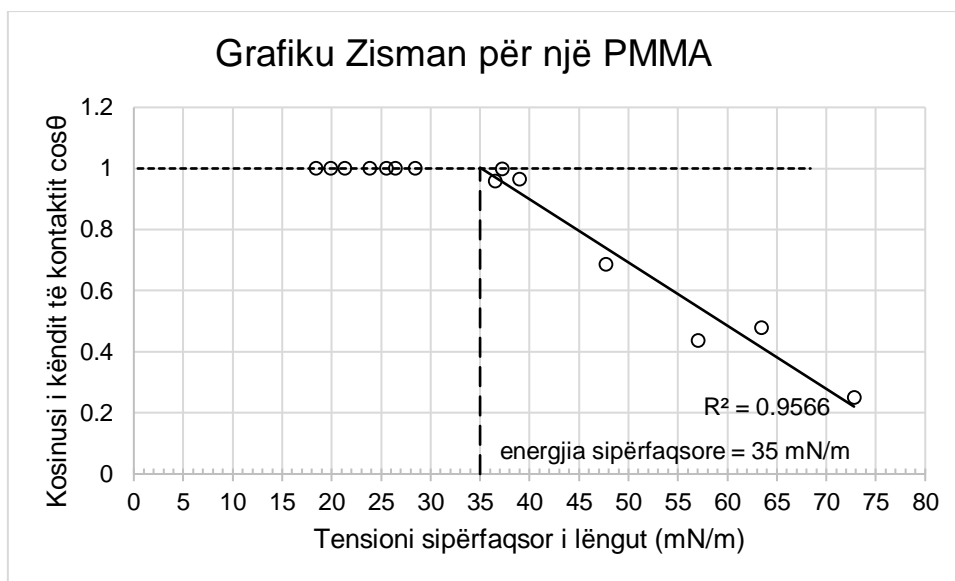
Përgjithësisht, teoria e Zisman gjen zbatim për sipërfaqet jo-polare. Polietileni dhe polipropileni janë shembuj të mirë për këtë. Teoria e Zisman është e përdorshme dhe për lloje të tjera sipërfaqesh të polimerëve. Por nëse sipërfaqja është plotësisht polare teoria e Zisman bëhet e papërshtatshme për përdorim. Sipërfaqja e një polimeri të trajtuar me nxehtësi, me plazmë apo koronë është disi polare (kanë një sasi të konsiderueshme heteroatomesh).

Gjithashtu polimerët që përmbajnë kimikisht heteroatome do të shfaqin një polaritet të caktuar, pavarësisht nëse trajtohen në sipërfaqe apo jo. Shembuj të tyre janë poliimidet, poliakrilatet, polikarbonatet, poliesteret etj.

Teoria Zisman nuk është e përshtatshme për sipërfaqe polimerësh si këta, si edhe për sipërfaqe si qelqe, qeramika apo metale. Kjo për shkak se teoria Zisman është një model me vetëm një parametër. Me një parametër nënkuptohet fakti që, teoria tenton të karakterizojë energjinë sipërfaqësore të sipërfaqeve, dhe njëkohësisht edhe tensionin sipërfaqësor të lëngjeve, nëpërmjet vetëm një vlere të përgjithshme. Duke bërë këtë, teoria nuk merr parasysh bashkëveprimet specifike që ushtrohen në sipërfaqet ndarëse trup i ngurtë / lëng. Si një shembull, le të shqyrtojmë përpjekjen për të karakterizuar energjinë sipërfaqësore të polimetilmetakrilatit duke përdorur teorinë e Zisman. U morën të dhënat e mëposhtme (shih tabelën) për këndin e kontaktit.

Lëngu testues	Tensioni sipërfaqësor në temperaturën e dhomës (mN/m)	Këndi i kontaktit mbi polimetilmetakrilat (gradë)
n-hekzan	18.4	0
n-heptan	19.9	0
n-oktan	21.3	0
n-dekan	23.8	0
cikloheksan	25.5	0
n-tetradekan	26.4	0
toluene	28.4	0
nitrometan	36.5	16.5
metil benzoat	37.2	3.9
alkol benzilik	39.0	15.1
etilen glikol	47.7	46.7
formamid	57.0	64.1
glicerinë	63.4	61.5
ujë	72.8	75.6

Më poshtë tregohet një grafik sipas Zisman me të dhënat e tabelës së mësipërme. Prej tij është përcaktuar energjia e përafërt sipërfaqësore e polimetilmetakrilatit e barabartë me 35.5 mJ/m². Megjithatë koeficienti i korelacionit të përfutur në këtë rast ($r^2 = 0.9467$) nuk është shumë i lartë. Gjithashtu, heqja e të dhënave për një lëng të përdorur apo vazhdimi i eksperimentit duke shtuar të dhënat për këndin e kontaktit të përfutur me një lëng tjetër, mund të ketë një efekt të rëndësishëm në vlerën e përfutur të energjisë sipërfaqësore.



Teoria e Zisman nuk gjen zbatim në rastin e polimetilmetakrilatit ashtu sic zbatohet për polietilenin, për shkak të pranisë së grupit funksional akrilat tek i pari. Këtu janë të mundshme bashkëveprimet dipol-dipol si edhe ekzistenca e lidhjeve hidrogjenore ndërmjet shumë prej lëngjeve të përdorur dhe grupeve funksionale akrilat të polimetilmetakrilatit. Në shkencën e sipërfaqeve, këto bashkëveprime njihen si “polare”. Bashkëveprimet polare janë shumë më të forta se ato “dispersive” (të llojit të van der Waals-it) me të cilat bashkëveprojnë me lëngjet sipërfaqet krejtësisht hidrofobe si polietileni.

Meqenëse sipërfaqja e polimetilmetakrilatit është e aftë të ketë bashkëveprime polare me lëngjet, dhe cdo lëng testues i përdorur ka aftësi të ndryshme për të shfaqur bashkëveprime polare, metoda e Zisman bëhet një teknikë e papërshtatshme karakterizimi e kësaj sipërfaqeje. Ajo nuk i merr parasysh bashkëveprimet polare, sepse karakterizon aftësinë që shfaq cdo lëng testues për të lagur një sipërfaqe nëpërmjet vetëm një parametri – tensionit sipërfaqësor të plotë të lëngut.

Teoria 2. Owens – Wendt, një teori me dy komponentë për energjinë sipërfaqësore të trupave të ngurtë.

Teoria Owens – Wendt (së cilës disa herë i referohen edhe si metoda e “mesatares harmonike”) u zhvillua për të llogaritur bashkëveprimet specifike (polare) të sipërfaqeve të ngurta me lëngjet. Owens dhe Wendt e përshkruanin energjinë sipërfaqësore të trupave të ngurtë si të përbërë nga dy komponente; një komponente dispersive dhe një komponente polare. Komponentja dispersive teorikisht vjen nga bashkëveprimet me forca të van der Waalsit, të cilat janë bashkëveprime jo-specifike të sipërfaqes së ngurtë me lëngun, të pavarura nga specifikat kimike ose fizike të sipërfaqes. Komponentja polare vjen nga bashkëveprimet dipol

– dipol, dipol – dipol i indiktuar, lidhjet hidrogjenore dhe të tjera bashkëveprime specifike të sipërfaqes me lëngjet që varen nga vetitë individuale të tyre. Bazuar në këtë ide, Owens dhe Wendt krijuan modelin e tyre me dy komponentë për të përshkruar energjinë e sipërfaqeve të ngurta, në ndryshim nga modeli me vetëm një komponent i Zisman.

Matematikisht, teoria bazohet në dy ekuacione që përshkruajnë bashkëveprimet ndërmjet sipërfaqeve të ngurta dhe lëngjeve. Ekuacionet janë si më poshtë; ekuacioni i Good,

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2(\sigma_S^D \sigma_L^D)^{\frac{1}{2}} - 2(\sigma_S^P \sigma_L^P)^{\frac{1}{2}}$$

dhe ekuacioni i Young

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta$$

ku σ_L = tensioni i përgjithshëm sipërfaqësor i lëngut që lag, σ_L^D = komponentja dispersive e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_L^P = komponentja polare e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S = energjia e përgjithshme sipërfaqësore e trupit të ngurtë, σ_S^D = komponentja dispersive e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, σ_S^P = komponentja polare e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, σ_{SL} = tensioni ndërfaqësor midis trupit të ngurtë dhe lëngut, θ = këndi i kontaktit midis lëngut dhe trupit të ngurtë.

Owens dhe Wendt kombinuan ekuacionet e Good dhe Young për të krijuar ekuacionin e mëposhtëm:

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2 (\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}} = (\sigma_S^P)^{\frac{1}{2}} \frac{(\sigma_L^P)^{\frac{1}{2}}}{(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}} + (\sigma_S^D)^{\frac{1}{2}}$$

Ky ekuacion ka formë lineare $y = ax + b$, ku;

$$y = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2 (\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}}$$

$$a = (\sigma_S^P)^{\frac{1}{2}}$$

$$x = \frac{(\sigma_L^P)^{\frac{1}{2}}}{(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}}$$

$$b = (\sigma_S^D)^{\frac{1}{2}}$$

Prandaj, nëse njihen këndet e kontaktit për një seri lëngjesh testuese mbi një sipërfaqe të ngurtë dhe tensionet sipërfaqësore (i plotë, dispersiv dhe polar) për lëngjet testues, atëherë kemi të gjithë të dhënat e nevojshme për të ndërtuar grafikun në koordinatat e mësipërme $y - x$, sipas Owens – Wendt. Pas ndërtimit të këtij grafiku, përcaktohen grafikisht koeficienti këndor (a) dhe ordinata në origjinë (b) vlerat e të cilave përdoren më pas për përcaktimin përkatësisht të komponentes polare dhe komponentes dispersive të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë.

Nga ekuacioni i Owens - Wendt, është evident fakti se ende nuk mund ta aplikojmë atë vetëm me të dhënat e mësipërme të tensionit të plotë sipërfaqësor dhe këndin të kontaktit të lëngjeve testues me sipërfaqen e polimetilmetakrilatit. Sikurse modeli Owens – Wendt është me dy komponentë për sipërfaqet e ngurta do të jetë me dy komponentë edhe për tensionin sipërfaqësor të lëngut. Tensioni i plotë sipërfaqësor i një lëngu duhet gjithashtu të ndahet në komponenten e tij dispersive dhe atë polare. Kjo realizohet duke përdorur një sipërfaqe të ngurtë standarde si referencë.

Sipërfaqja standarde e pranuar si referuese është ajo e PoliTetraFluorEtilenit (PTFE). Energjia sipërfaqësore e PTFE së pastër dhe të patrajtuar është pranuar si e barabartë me 18 mJ/m^2 dhe sipërfaqja e tij si jo e aftë për të hyrë në bashkëveprime polare specifike. Me fjalë të tjera, $\sigma_S = \sigma_S^D = 18 \text{ mJ/m}^2$ për PTFE dhe $\sigma_S^P = 0 \text{ mJ/m}^2$ për PTFE.

Duke zëvendësuar këto vlera në ekuacionin e Owens – Wendt dhe pas disa shndërrimeve matematike marrim;

$$\sigma_L^D = \frac{\sigma_L^2 (\cos \theta_{PTFE} + 1)^2}{72}$$

ku θ_{PTFE} = këndi i kontaktit i matur ndërmjet PTFE dhe lëngut testues.

Për këtë arsye, komponentja dispersive e tensionit sipërfaqësor σ_L^D mund të përcaktohet për çdo lëng, për të cilin është i njohur tensioni i plotë sipërfaqësor σ_L , duke matur këndin e kontaktit midis lëngut dhe PTFE (θ_{PTFE}) dhe duke përdorur ekuacionin e mësipërm.

Komponentja polare e energjisë sipërfaqësore për lëngun përcaktohet nëpërmjet diferencës

$$\sigma_L^P = \sigma_L - \sigma_L^D$$

Këto rezultate jepen më poshtë për lëngjet e përdorur për të përcaktuar energjinë sipërfaqësore të polimetilmetakrilatit.

Lëngu testues	Tensioni sipërfaqësor në temperaturën e dhomës (mN/m)	Këndi i kontaktit mbi PTFE (gradë)	Komponentja dispersive (mN/m)	Komponentja polare (mN/m)
n-hekzan	18.4	12.0	18.4	0
n-heptan	19.9	25.6	19.9	0
n-oktan	21.3	33.0	21.3	0
n-dekan	23.8	42.3	23.8	0
ciklohekzan	25.5	47.1	25.5	0
n-tetradekan	26.4	49.4	26.4	0
toluene	28.4	58.2	26.1	2.3
nitrometan	36.5	84.8	22.0	14.5

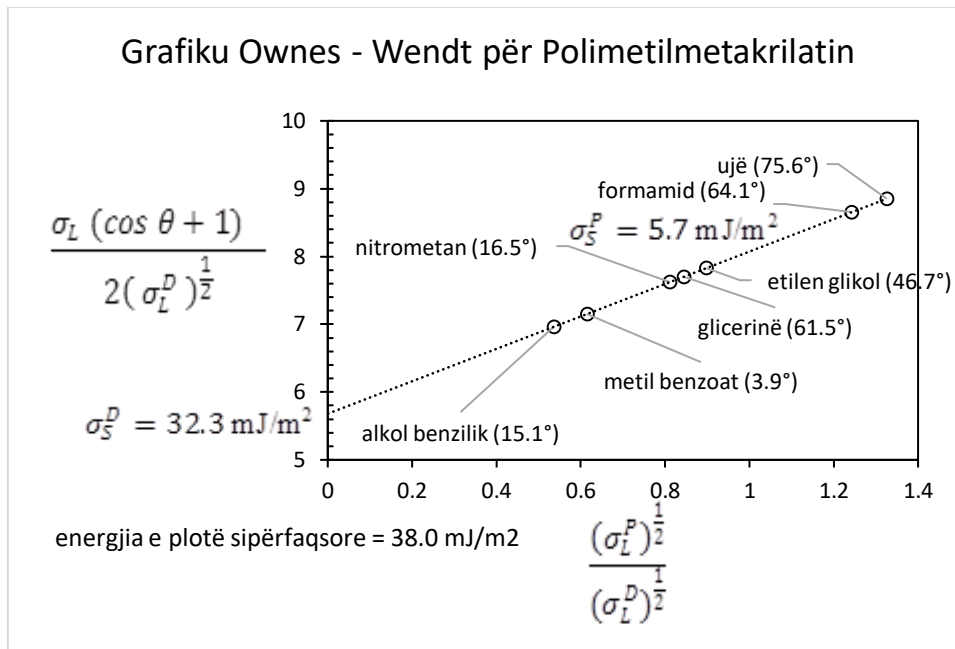
metil benzoat	37.2	79.3	27.0	10.2
alkol benzilik	39.0	78.6	30.3	8.7
etilen glikol	47.7	94.9	26.4	21.3
formamid	57.0	107.2	22.4	34.6
glicerinë	63.4	100.7	37.0	26.4
ujë	72.8	113.7	26.4	46.4

Kur shqyrtohen të dhënat e mësipërme për tensionet sipërfaqore, vihet re se tensioni sipërfaqësor i alkaneve lineare, si dhe i atyre ciklike si cikloheksani, vjen si rrjedhojë e ekzistencës së vetëm forcave dispersive. Asnjë prej këtyre lëngjeve nuk ka një komponente polare të tensionit të plotë sipërfaqësor. Kjo është e kënaqshme, sepse i kemi përshkruar forcat dispersive si forca van der Waalsi jo specifike, dhe për alkanet dihet se këto janë të vetmet forca të bashkëveprimit ndërmolekular.

Lëngjet e tjera në listë (me përjashtim të toluenit) përmbajnë heteroatome (azot dhe/ose oksigjen) në formën e grupeve funksionore hidrosil, karboni, amid ose nitrat. Kjo i bën këto lëngje të afta për të krijuar bashkëveprime polare me sipërfaqet e ngurta mbi të cilat aplikohen. Kjo reflektohet në faktin se të gjitha këto kanë komponente polare të konsiderueshme të tensionit të tyre të plotë sipërfaqësor. Uji ka polaritetin më të lartë të tensionit të tij sipërfaqësor (i llogaritur si $100\% \times \sigma_L^P / \sigma_L$) nga të gjithë lëngjet që përmbajnë heteroatome me 63.7%. Kjo për shkak të aftësisë së tij për të krijuar lidhje hidrogjenore. Alkoli benzilik ka polaritetin më të ulët të sipërfaqes krahasuar me të gjithë lëngjet që përmbajnë heteroatome me 22%. Interesante është gjithashtu se tolueni, (një unazë benzeni me zëvendësues një grup metilik) ka një polaritet të sipërfaqes prej rreth 8%, edhe pse nuk ka ndonjë heteroatom. Kjo i atribuohet polarizueshmërisë së resë elektronike të lidhjeve të tij π në unazën benzenike. Mund gjithashtu të konsiderohet e mundshme se ky efekt i resë elektronike të lidhjeve π kontribuon në polaritetin prej 22% të sipërfaqes që shfaq alkoli benzilik.

Tani që kemi komponentet polare dhe dispersive të tensionit sipërfaqësor të lëngjeve testues që kemi përdorur për të studjuar sipërfaqen e polimetilmetakrilatit, mund ti kombinojmë ato me të dhënat mbi këndin e kontaktit të raportuara më sipër dhe ti aplikojmë në modelin Owens – Wendt. Grafiku sipas Owens – Wendt jepet më poshtë me shtatë lëngje të përdorur për të analizuar (në modelin Owens – Wendt mund të përdoren vetëm ato lëngje që nuk japin kënde kontakti zero). Pas vlerësimeve grafike rezulton një energji sipërfaqësore e plotë për polimetilmetakrilatin prej 38 mJ/m^2 , me komponente polare prej 5.7 mJ/m^2 ose 15% të energjisë së plotë sipërfaqësore. Koeficienti i korelacionit prej $r^2 = 0.998$ është shumë më i mirë se ai i përfutur pas analizës së të dhënave me modelin Zisman.

Teoria e Owens – Wendt është ajo që aplikohet më shpesh për sipërfaqet me ngarkesë të ulët dhe me natyrë të moderuar polare. Polimerët që përmbajnë heteroatome si polivinilkloruri, poliuretananet apo poliimidet, poliesteret dhe poliakrilatet janë të gjithë shembuj të mirë të kësaj.



Teoria 3; Teoria e Fowkes (Një tjetër model me dy komponentë për energjinë e sipërfaqeve të ngurta)

Megjithëse teoria Owens – Wendt mund të përdoret me mjaft sukses në sipërfaqet e ngurta me polaritet jo shumë të lartë, ajo është gjithashtu e lidhur me një punë jo të vogël të domosdoshme për ta zbatuar atë eksperimentalisht. Duhet të testohen një numër jo i vogël lëngjesh duke përcaktuar këndin e tyre të kontaktit me sipërfaqen e ngurtë. Për më tepër, Owens dhe Wendt ja lenë eksperimentatorit zgjedhjen e lëngjeve që do përdoren në secilin rast. Si rezultat, teoria Owens – Wendt nuk është modeli më i përdorur me dy komponentë për vlerësimin e energjisë sipërfaqësore që hasset në literaturë.

Ajo që përdoret më shpesh është teoria me dy komponentë e Fowkes. Ashtu si dhe teoria e Owens – Wendt, teoria e Fowkes e përshkruan energjinë sipërfaqësore të trupave të ngurtë sit ë përbërë nga dy komponentë (një komponent dispersiv dhe një komponent “jo-dispersiv” (ose polar)). Në fakt, teoria e Fowkes është e njëjtë matematikisht me teorinë e Owens – Wendt. Megjithatë, filozofia pas saj është pak ndryshe.

Teoria e Fowkes bazohet në tre ekuacione që përshkruajnë bashkëveprimet midis sipërfaqeve të ngurta dhe lëngjeve. Këto ekuacione janë si vijon:

Ekuacioni i Young:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta$$

ku σ_L = tensioni i përgjithshëm sipërfaqësor i lëngut që lag, σ_S = energjia e përgjithshme sipërfaqësore e trupit të ngurtë, σ_{SL} = tensioni ndërfaqësor midis trupit të ngurtë dhe lëngut, θ = këndi i kontaktit midis lëngut dhe trupit të ngurtë.

Përkufizimi sipas Dupre i energjisë së adezionit

$$I_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL}$$

ku; I_{SL} = energjia e adezionit për njësinë e sipërfaqes midis një lëngu dhe një sipërfaqeje të ngurtë.

Dhe teoria e Fowkes, e cila thotë se energjia e adezionit midis një lëngu dhe një trupi të ngurtë mund të ndahet në bashkëveprime ndërmjet komponenteve dispersive të të dy fazave dhe bashkëveprime ndërmjet komponenteve jo-dispersione (polare) të të dy fazave.

$$I_{SL} = 2 [(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}} (\sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_L^P)^{\frac{1}{2}} (\sigma_S^P)^{\frac{1}{2}}]$$

ku; σ_L^D = komponentja dispersive e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_L^P = komponentja polare e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S^D = komponentja dispersive e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, σ_S^P = komponentja polare e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë.

Këto tre ekuacione kombinohen dhe japin ekuacionin themelor të teorisë së Fowkes për energjinë sipërfaqësore të trupave të ngurtë:

$$(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}} (\sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_L^P)^{\frac{1}{2}} (\sigma_S^P)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2}$$

Vini re se një pjesëtim i të dy krahëve të këtij ekuacioni me $(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}$ jep ekuacionin themelor të teorisë së Owens – Wendt, fakt ky që vërteton barazvlefshmërinë matematike të të dy teorisë.

Hapi i parë në përcaktimin e energjisë sipërfaqësore të një trupi të ngurtë duke përdorur teorinë e Fowkes është të përcaktohet këndi i kontaktit të sipërfaqes së ngurtë me një lëng, i cili e ka komponenten polare të tensionit të tij sipërfaqësor të barabartë me zero (pra lëngje për të cilat $\sigma_L^P = 0$ prej nga rrjedh se $\sigma_L^D = \sigma_L$). Në këtë rast ekuacioni themelor reduktohet në:

$$\sigma_S^D = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)^2}{4}$$

dhe nga ky ekuacion σ_S^D mund të llogaritet pasi të kemi matur këndin e kontaktit θ .

Hapi i dytë është të matet këndi i kontaktit të sipërfaqes së ngurtë me një lëng i cili ka si një komponente të njohur dispersive ashtu edhe një komponente të njohur polare të tensionit sipërfaqësor. Duke pasur të njohura dy komponentet e tensionit sipërfaqësor të lëngut, këndin e kontaktit të sipërfaqes së ngurtë me lëngun dhe σ_S^D (sic u llogarit në hapin e parë), mund të llogaritet σ_S^P - si e vetmja e panjohur në ekuacionin themelor të Fowkes.

Energjia e plotë sipërfaqësore e trupit të ngurtë llogaritet më pas si $\sigma_S = \sigma_S^D + \sigma_S^P$.

Zakonisht teoria e Fowkes zbatohet duke përdorur të dhënat mbi këndin e kontaktit nga vetëm dy lëngje. Lëngjet e rekomanduar janë dijodometani dhe uji. Dijodometani është një lëng i cili ka një tension sipërfaqësor të plotë relativisht të lartë prej 50.8 mN/m. Megjithatë, për shkak të simetrisë së tij molekulare, dijodometani nuk ka një komponente polare të tensionit të tij sipërfaqësor, kështu që $\sigma_L = \sigma_L^D = 50.8 \text{ mN/m}$.

Për këtë arsye dijodometani përdoret si lëng testues në hapin e parë sic u përshkrua më lart. Uji ($\sigma_L^D = 26.4 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ dhe $\sigma_L^P = 46.4 \text{ mN/m}$) përdoret si lëng testues në hapin e dytë të përshkruar më sipër.

Teoria e Fowkes mund të zbatohet duke përdorur lëngje të ndryshme që kanë vetëm një komponente dispersive të tensionit të tyre të plotë sipërfaqësor, dhe gjithashtu lëngje të ndryshme që i kanë të dyja komponentet, disperse dhe polare, duke linearizuar ekuacionin themelor në secilin rast. Megjithatë në praktikë është e vështirë të gjenden shumë lëngje me vetëm komponente dispersive, për ta bërë të përdorshme teorinë edhe në këtë mënyrë, me përjashtim të sipërfaqeve me energji shumë të ulta, (të cilat zakonisht mund të karakterizohen mirë edhe nëpërmjet teorisë Zisman).

Duke qenë një model me dy parametra, teoria e Fowkes zakonisht zbatohet mirë për të njëjtat lloje sipërfaqesh që karakterizohen mire edhe me anë të teorisë Owens – Wendt. Për më tepër teoria Fowkes përshtatet edhe për sipërfaqe me energji më të lartë se ato për të cilat gjen zbatim teoria Owens – Wendt.

Duke qenë një teori që bazohet në adezionin, teoria Fowkes përdoret gjithashtu shpesh për të modeluar probleme të ngjitjes dhe mbulimit të sipërfaqeve. Shpesh në industri është me vend të karakterizohen energjitë e sipërfaqeve të ngurta nëpërmjet teorisë Fowkes, si edhe të përcaktohen komponentët e tensionit sipërfaqësor të shtresave të ndryshme që do përdoren për mbulimin e tyre (bojra, llaqe, etj.) sipas teorisë së Owens – Wendt. Më pas bëhet e mundur të zbatohet përkufizimi sipas Fowkes i energjisë së adezionit I_{SL} për të llogaritur energjinë e adezionit midis sipërfaqes së ngurtë dhe shtresës mbrojtëse. Përkufizimi sipas Fowkes i energjisë së adezionit parashikon se adezioni maksimal do të arrihet kur një sipërfaqe e ngurtë me një polaritet të caktuar mbulohet me një ngjitës ose shtresë tjetër mbuluese që ka të njëjtën përqindje të polaritetit të sipërfaqes. Kështu të dhënat e marra nga teoria Fowkes orientojnë aplikimet në industri për sa i përket trajtimit të sipërfaqeve dhe modifikimit të ngjitësave apo shtresave mbuluese të tyre.

Duke u kthyer sërish në shembullin e polimetilmetakrilatit (PMMA), këndi i kontaktit të dijodometanit mbi të rezulton të jetë 53.6°. Duke përdorur këtë vlerë, komponentja dispersive e energjisë sipërfaqësore të PMMA është llogaritur të jetë $\sigma_S^D = 32.2 \text{ mJ/m}^2$. Duke përdorur këtë vlerë dhe vlerën e këndit të kontaktit të ujit mbi PMMA që jepet më lart dhe është 75.6°, komponentja polare e energjisë sipërfaqësore të PMMA llogaritet të jetë $\sigma_S^P = 5.7 \text{ mJ/m}^2$. Konkluzion; teoria e Owens – Wendt dhe teoria e Fowkes përputhen në mënyrë perfekte në rastin e PMMA. Por për zbatimin e teorisë së Fowkes nevojitet më pak punë eksperimentale për të arritur në të njëjtin përfundim.

Teoria 4 – teoria van Oss, një model me tre komponente për energjinë e sipërfaqeve të ngurta

Teoria e van Oss fokusohet në ndarjen e energjisë sipërfaqësore të trupave të ngurtë në tre komponente (një komponente dispersive, një komponente acide dhe një komponente bazike). Ashtu sic u diskutua më lart për teorinë me dy komponente, komponentja dispersive presupozohet të karakterizojë të gjitha bashkëveprimet jo-specifike (të llojit të van der Waalsit) midis sipërfaqes së ngurtë dhe lëngut që e lag atë. Por, komponentja polare e teorisë me dy komponente ndahet në teorinë e van Oss në një komponente acide dhe një komponente bazike. Komponentja acide, në teori, karakterizon aftësinë e sipërfaqes së ngurtë për bashkëveprime specifike (dipol – dipol, dipol i induktuar – dipol, dhe formim lidhjesh hidrogjenore) me lëngje që e lagin atë dhe kanë aftësinë për të dhënë nga densiteti i tyre elektronik (veprojnë si baza). Komponentja bazike, në teori, karakterizon aftësinë e sipërfaqes së ngurtë për të bashkëvepruar me lëngje që e lagin, të cilat kanë aftësinë për të pranuar nga densiteti elektronik i sipërfaqes së ngurtë (veprojnë si acide).

Ekuacioni bazë i teorisë van Oss është si poshtë:

$$\sigma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left[(\sigma_L^D \sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_L^+ \sigma_S^-)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_L^- \sigma_S^+)^{\frac{1}{2}} \right]$$

ku σ_L = tensioni i përgjithshëm sipërfaqësor i lëngut që lag, θ = këndi i kontaktit midis lëngut dhe trupit të ngurtë, σ_L^D = komponentja dispersive e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S^D = komponentja dispersive e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, σ_L^+ = komponentja acide e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S^- = komponentja bazike e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, σ_L^- = komponentja bazike e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S^+ = komponentja acide e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë.

Për të përcaktuar të tre komponentet e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë është e nevojshme të përdoren tre lëngje. Në fillim përdoret një lëng i cili ka vetëm një komponente dispersive të tensionit të tij të plotë sipërfaqësor. Pasi përcaktohet eksperimentalisht këndi i kontaktit të sipërfaqes së ngurtë me këtë lëng, përdoret ekuacioni bazë, i cili reduktohet në formën e mëposhtme për rastin e një lëngu me vetëm forca dispersive;

$$\sigma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left[(\sigma_L^D \sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} \right]$$

për të llogaritur komponenten dispersive të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë.

Pasi është përcaktuar komponentja dispersive e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, nevojiten edhe të dhënat mbi këndin e kontaktit të sipërfaqes së ngurtë me dy lëngje të tjerë për të përcaktuar edhe komponentet acide dhe bazike të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë. Këndi i kontaktit i një lëngu i cili ka një komponente acide të tensionit sipërfaqësor por jo një komponente bazike, përdoret për të llogaritur komponenten bazike të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë. Ekuacioni bazë i teorisë van Oss reduktohet në këtë rast si më poshtë:

$$\sigma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left[(\sigma_L^D \sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_L^+ \sigma_S^-)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Të dhënat e këndit të kontaktit me sipërfaqen e ngurtë të një lëngu tjetër, i cili ka një komponente bazike të tensionit sipërfaqësor por jo një komponente acide, përdoren për të përcaktuar komponenten acide të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë. Ekuacioni bazë i teorisë van Oss shndërrohet për këtë rast në:

$$\sigma_L(1 + \cos\theta) = 2 [(\sigma_L^D \sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_L^- \sigma_S^+)^{\frac{1}{2}}]$$

Nëse është e vështirë gjetja e dy lëngjeve të përshtatshëm për sipërfaqen në fjalë, të cilët e kanë të barabartë me zero njëri komponenten acide dhe tjetri komponenten bazike të tensionit sipërfaqësor, mjafton të kemi edhe vetëm njërin prej tyre. Nëse janë përcaktuar komponentja dispersive dhe komponentja acide apo bazike e energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë, atëherë mund të përdoret ekuacioni bazë edhe për një lëng i cili ka edhe komponente acide edhe bazike të tensionit të tij sipërfaqësor, për të përcaktuar komponenten e mbetur të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë. Për shkak të orientimit të saj drejt pjesës jo-dispulsive (polare) të energjisë së sipërfaqes së ngurtë (dy prej tre parametrave të teorisë së van Oss lidhen me bashkëveprimet polare) teoria e van Oss zbatohet më mirë për sipërfaqe inorganike, sipërfaqe organometalike dhe sipërfaqe që përmbajnë jone. Si shembuj mund të sjellim pigmentet, pluhurat farmaceutike, dhe letrën.

Vështirësia që haset në zbatimin e teorisë van Oss ka qenë përcaktimi i një seti trupash të ngurtë që mund të përdoren për të përcaktuar në lëngje të ndryshëm komponentet acide dhe bazike të tensionit të tyre sipërfaqësor. Ende përdoruesit e teorisë van Oss nuk kanë një dakordësi mbi një set standard të trupave të ngurtë që duhen përdorur për këtë qëllim. Megjithatë, ka një dakordësi mbi vlerat e dhëna në tabelë për lëngjet e mëposhtme.

Lëngu	Tensioni i plotë sipërfaqësor (mN/m)	Komponentja dispersive (mN/m)	Komponentja acide (mN/m)	Komponentja bazike (mN/m)
Cikloheksan	25.5	25.5	0.0	0.0
Kloroform	27.1	23.3	3.8	0.0
Tetrahidrofuran	27.4	12.4	0.0	15.0
Dijodometan	50.8	50.8	0.0	0.0
Ujë	72.8	26.4	23.2	23.2

Rezultate të besueshme janë arritur kur përdoren diiodometan, kloroform, tetrahidrofuran dhe teoria e van Oss për karakterizimin e letrës si acide, bazike apo neutrale. Në këto raste vlerat e këndit të kontaktit janë përcaktuar me metodën Washburn. *Metoda Washburn është një teknikë e njohur për përcaktimin e këndit të kontaktit të lëngjeve mbi trupa të ngurtë porozë.*

Si shembull i aplikimit të teorisë së van Oss në rastin e letrës jepen të dhënat e treguara në tabelën e mëposhtme për dy produkte letre. Letra #1 njihet si acide dhe letra #2 përshkruhet nga prodhuesi si me pH neutral.

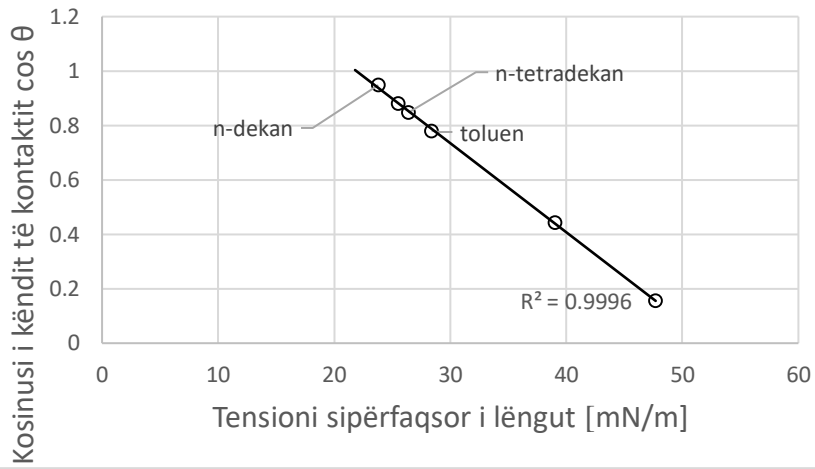
Të dhënat	Letra 1 (acide)	Letra 2 (pH neutral)
Këndi i kontaktit me diiodometanin	68.7	70.0
Këndi i kontaktit me tetrahidrofurin	20.1	38.6
Këndi i kontaktit me kloroform	16.1	11.0
Energjia e përgjithshme e sipërfaqes (mJ/m ²)	32.2	30.4
Komponentja dispersive (mJ/m ²)	23.6	22.9
Komponentja acide (mJ/m ²)	6.0	3.8
Komponentja bazike (mJ/m ²)	2.6	3.7

Teoria e van Oss karakterizon letrën acide (Letra 1) si material që ka një komponente acide të energjisë sipërfaqësore të saj prej 6.0 mJ/m² e cila është më shumë se dyfishi i komponentes bazike të saj prej 2.6 mJ/m². Ndërsa Letra 2 me pH neutral ka vlera të përafërta të komponentes acide dhe asaj bazike. Këto rezultate tregojnë se teoria e van Oss përputhet me të dhënat e prodhuesve për karakterin e sipërfaqes tek letra.

Literatura:

1. "Relation of equilibrium contact angle to the liquid and solid constitution", W.A.Zisman, ACS, Advances in Chemistry Series, #43, 1961, pp. 1 -51.
2. Owens D.K., Wendt R.C.; *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741, (1969).
3. Good R.J.; Girifalco L.A.; *J. Phys. Chem.*; 64, 561, (1960).
4. Fowkes F.M.; *Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 12, 40, (1964).
5. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K.; *J. Coll. Inter. Sci.*, 376, 111, (1986).
6. Lyne M.B., Huang Y.C.; *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1, 120, (1993).
7. Schultz J.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 59, 272, (1977).

Grafiku Zisman për një sipërfaqe polietileni me densitet të ulët



E. DISPERSITETI DHE VETITË TERMODINAMIKE TË TRUPAVE

1. RREGULLA E FAZAVE E GIBSIT PËR SISTEMET DISPERSE

Dispersiteti (ose sipërfaqja specifike), është një parametër termodinamik I pavarur I gjëndjes së sistemit . Ndryshimi i tij shkakton ndryshimin e vetive të tjera të sistemit në gjëndjen e ekuilibrit. Kjo shpjegohet me faktin se me rritjen e dispersitetit rritet pjesa e lëndës, që ndodhet në shtresën sipërfaqësore, d.m.th rritet pjesa e lëndës që ndodhet në gjëndje koloidale . Në këtë rast ndodh kalimi i lëndës nga një gjëndje në një tjetër ose nga një modifikim në tjetrin.

Le të shohim si shëmbull sistemin heterogjen me tre komponentë, në të cilin ndryshimi i dispersitetit (sipërfaqes specifike) con në ndryshimin e përbërjes së fazave në ekuilibër Le të përfytyrojmë sistemin dy fazor ujë – benzen , në të cilin është shpërndarë LAS, pjesa kryesore e të cilës përqëndrohet në sipërfaqen e ndarjes së fazave. Po qe se ky sistem ndodhet në një cilindër të gjatë dhe të ngushtë, atëherë sipërfaqja ndërfaqore nuk do të jetë më e madhe dhe sasia e LAS të adsorbuar në të do të jetë më e vogël. Po qe se lënda që përmban cilindri derdhet në një kyvetë, sipërfaqja ndërfaqore rritet në mënyrë të dukshme. Sasia e përgjithshme e LAS që ndodhet në sipërfaqe rritet, kurse përqëndrimi i saj në brëndësi të fazave përkatësisht zvogëlohet. Një ndryshim i tillë i gjëndjes së sistemit bëhet duke qëndruar constant: vëllimi, masa, temperature, shtypja, numri i komponentëve dhe i fazave. Ky ndryshim i gjëndjes së ekuilibrit të sistemit ka ardhur vetëm si rrjedhojë e ndryshimit të dispersitetit (sipërfaqes specifike). Po qe se sistemi hidhet përsëri në cilindër ai kthehet në gjëndjen fillestare. Në qoftë se nuk merret parasysh prania e sipërfaqes ndërfaqore, nga rregulla e fazave të Gibbsit (II. 44) rrjedh se, për sistemin që po studiojmë dhe për kushtet që thamë ($K=3$, $F=2$, T dhe $P = \text{const}$), numri i gradëve të lirisë është i barabartë me njësinë ($F=1$). Kjo do të thotë që mund të ndryshojmë si të duam vetëm sasinë e LAS në sistem dhe vetitë e tjera do të marrin vlerat përkatëse. Për një përmbajtje konstante të LAS gjëndja e sistemit është e fiksuar dhe kësaj gjëndje i përgjigjet $L=0$. Megjithatë, nga shëmbulli që pamë del se, me rritjen e sipërfaqes specifike, shpërndarja e LAS në sistem ndryshon dhe kjo do të thotë që sistemi ka një shkallë lirie suplementare.

Në këtë mënyrë, sipërfaqja specifike ose dispersiteti hyn si një faktor intensive i sistemit . Ajo ka lidhje të drejtpërdrejtë me sasinë e lëndës që ndodhet në gjëndje koloidale që i takon njësisë së vëllimit të sistemit. Rrjedhimisht, sipërfaqja (ose gjëndja koloidale e lëndës) del në

rolin e një komponenti të vecantë. Me rritjen e dispersitetit të lëndës, rritet dhe tretshmëria e saj.

Në këtë rast mund të shihet ngjashmëria e këtij parametri të ri (dispersitetit) me parametrat e tjerë të tillë, si: temperatura dhe shtypja.

Si përfundim mund të thuhet se dispersiteti është një parameter termodinamik i pavarur i sistemit. Për këtë arsye, rregulla e fazave të Gibbsit për sistemet disperse merr trajtën.

$$L = K - F + 3 \quad (\text{II. 163})$$

Duhet vënë në dukje që në këtë paragraf studiohet ndikimi i dispersitetit mbi vetitë termodinamike të sistemeve me një komponent, gjë që faktikisht do të thotë ndikim i sasisë së fazës mbi vetitë e saj. Ky problem në një farë mase bie në kundërshtim me vetë konceptin e fazës. Ky i fundit në termodinamikë hyn në makrokonceptet, dhe prandaj vetitë e fazës nuk duhen të varen nga sasia e saj. Megjithatë, pikërisht për faktin se faza disperse paraqitet si fazë e vecantë, pavarësisht nga varësia e vetive të saj termodinamike nga dispersiteti, rregulla e fazave të Gibbsit duhet të përdoret në trajtë të ekuacionit (II. 165), i cili e merr parasysh dispersitetin si parametër të vecantë.

2. NDIKIMI I DISPERSITETIT MBI SHTYPJET E BRËNDSHME TË TRUPAVE

Si rrjedhojë e energjisë sipërfaqësore shtesë dhe në sajë të lëvizshmërisë që kanë, lëngjet marrin formën sferike kur ndodhen në kushtet e mungesës së peshës (d.m.th. kur neutralizohet forca e rëndesës). Në lumenjtë, detet dhe liqenet uji formon sipërfaqe të rrafshët, vetëm për arsye se mbi të vepron forca e rëndesës. Me zvogëlimin e sasisë së lëngut, roli i forcës së rëndesës në krahasim me rolin e sipërfaqes zvogëlohet, për arsye se forca e rëndesës zvogëlohet në përpjestim të drejtë me përmasën në fuqi të tretë, ndërkohë që sipërfaqja zvogëlohet në përpjestim të drejtë me përmasën në fuqi të dytë.

D.m.th. me zvogëlimin e sasisë së lëngut rritet roli që luan sipërfaqja, pra dhe roli që luan energjia sipërfaqësore. Ajo shpie në shfaqjen e kurbëzimit të sipërfaqes së lëngut; sepse kurbëzimi zvogëlon syprinën e sipërfaqes, për një vëllim të dhënë. Po që se lëngu ndodhet mbi sipërfaqen e ndonjë trupi tjetër të kondensuar, atëherë gjatë vlerësimit të kurbëzimit duhet të merret parasysh edhe adezioni, sepse ky, sikurse edhe forca e rëndesës, e favorizon rrjedhshmërinë e lëngut.

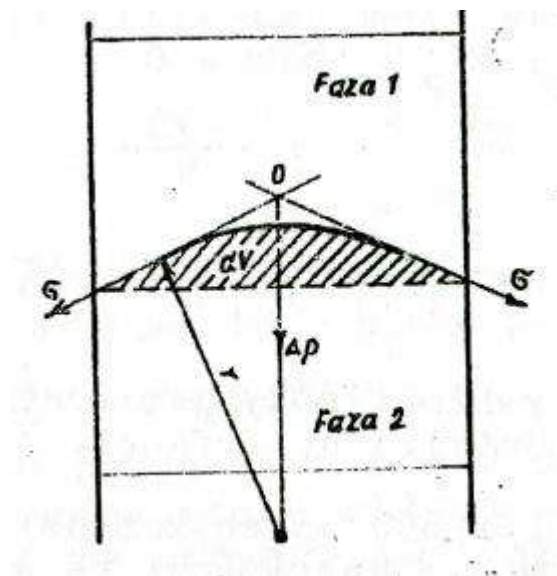


Fig. II. 22. Skema që ilustron ndikimin e kurbëzimit të sipërfaqes ndërfazore mbi shtypjen e brëndshme të fazave të lëngëta.

Le të shohim ndikimin e kurbëzimit të sipërfaqes së ndarjes së dy lëngjeve që nuk përziejhen, mbi shtypjen e brëndshme të fazave (fig. 22). Kurbëzimi shkakton ndryshimin e syprinës dhe të pozicionit të sipërfaqes ndërfazore. Ky ndryshim mund të shprehet si rritje e energjisë sipërfaqësore σds . Krahas kësaj ndryshojnë edhe vëllimet e fazave 1 dhe 2, përkatësisht me dV_1 dhe dV_2 . Kur vëllimi i përgjithshëm i sistemit mbetet constant, kemi $dV_1 = -dV_2$. Ndryshimi i vëllimeve sjell ndryshimet përkatëse të energjisë së fazave 1 dhe 2 me $p_1 dV_1$ dhe $p_2 dV_2$ (ku p_1 dhe p_2 janë shtypjet brënda fazave). Lidhja ndërmjet energjisë sipërfaqësore dhe asaj vëllimore mund të shkruhet me anë të ekuacionit që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës , duke iu referuar energjisë së Helmholtz F për $T = \text{konst}$;

$$dF = - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma ds, \quad (\text{II. 164})$$

kur fazat janë në ekuilibër $\Delta F = 0$, prandaj

$$(p_1 - p_2) dV_2 + \sigma ds = 0$$

ose

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \sigma \frac{ds}{dV}, \quad (\text{II. 165})$$

Ku Δp është ndryshim i shtypjes brënda fazave; ds/dV është kurbëzimi i sipërfaqes.

Ekuacioni (II. 165) pasqyron në trajtë të përgjithshme ndikimin e kurbëzimit të sipërfaqes mbi shtypjen e brëndshme të fazave. Sa më i madh të jetë tensioni ndërfaqor, aq më i madh është ndikimi i kurbëzimit mbi shtypjen e brëndshme të fazave. Nga ky ekuacion rrjedh se fazat që ndahen nga njëra – tjetra nga një sipërfaqe e përkulur mund të ndodhen në ekujlibër, po qe se i kanë të ndryshme shtypjet brënda fazave. Shtypja brënda fazës, që ka kurbëzim pozitiv , është më e madhe se shtypja brënda fazës që ka kurbëzim negative.

Kjo del edhe nga figura (II. 22). Synimi i tensionit sipërfaqësor, për ta zvogëluar sipërfaqen con në rritjen e shtypjes në fazën 2. Rritja Δp , mund të paraqitet si një forcë rezultante e tensioneve ndërfaqore σ , që dalin nga pika 0. Rezultantja është e drejtuar pingul me sipërfaqen drejt qendrës së kurbëzimit. Në qoftë se shtypja në njërin nga fazat mund të mbahet konstante, p.sh. shtypja atmosferike ne fazën ajrore, atëherë diferenca e shtypjeve do të tregojë ndryshimin, që ka shtypja p_T , në krahasim me shtypjen p_∞ që ka po kjo fazë, por me sipërfaqe të rrafshët : $\Delta p = p_T - p_\infty$.

Kurbëzimi i sipërfaqes sferike të rregullt me rreze r do të jetë:

$$\frac{ds}{dV} = \pm \frac{2}{r}$$

Atëherë ekuacioni (II. 165) merr trajtën :

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{II. 166})$$

Ky ekuacion përdoret për të përcaktuar rritjen e shtypjes së brëndshme të lëngut me sipërfaqe sferike. Madhësia $\frac{1}{r}$ karakterizon dispersitetin D të grimcës. Kështu që sa më i lartë të jetë dispersiteti, aq më e madhe është shtypja e brëndshme. P.sh në pikën e ujit me përmasë 10^{-6} cm shtypja shtesë (Δp) arrin 15 MPa . Kjo përbën vetëm një pjesë të vogël të shtypjes së brëndshme të ujit (e cila arrin mbi 1000 MPa). Megjithatë, kjo shtypje është plotësisht e shkaktuar për të plotësuar disa dukuri, duke përfshirë këtu atë që pikat të marrin formën sferike. Një shtypje shtesë e tillë edhe në fllokat e ajrit në lëngje.

Kurbëzimi i sipërfaqes cilindrike me gjatësi l dhe rreze r do të jetë:

$$\frac{ds}{dV} = \pm \frac{1}{r}.$$

Në këtë mënyrë ekuacioni (II. 165) merr trajtën :

$$dP = \pm \frac{\sigma}{r} \quad (\text{II. 167})$$

Për sipërfaqet që nuk kanë formë të rregullt përdoret përfytyrimi i kurbëzimit mesatar, i cili përcaktohet nga ekuacioni:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

Ku $\frac{1}{r_1}$ dhe $\frac{1}{r_2}$ janë kurbëzimet e prerjeve kryesore normale 1 dhe 2 .

Duke patur parasysh këtë relacion, mund të nxirret një ekuacion më i rëndësishëm për shtypjen shtesë, që shkaktohet nga kurbëzimi i sipërfaqes :

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (\text{II. 168})$$

Për sferën, meqënëse $r_1 = r_2$, ekuacioni (II. 168) kalon në ekuacionin (II. 166). Për sipërfaqen cilindrike, njëra nga rrezet është e barabartë me ∞ dhe ekuacioni (II. 168) kalon në ekuacionin (II. 167). Ekuacionet që lidhin ndryshimin e shtypjes së brëndshme të trupit me ndryshimin e kurbëzimit të sipërfaqes, d.m.th. ekuacionet (II. 165) – (II. 168) quhen ekuacionet e Laplasit .

Shtypja shtesë, që shkaktohet nga kurbëzimi i sipërfaqes, gjithnjë është e drejtuar drejt qendrës së kurbëzimit. Qendra e kurbëzimit mund të ndodhet brënda lëngut (kurbëzim pozitiv) ose jashtë lëngut (kurbëzim negativ). Atëherë shtypja shtesë në rastin e parë rrit shtypjen e brëndshme të lëngut (dhe kemi tkurrje të tij), kurse në rastin e dytë e zvogëlon atë (dhe kemi shtrirje të tij). Tkurrja dhe shtrirja e lëngut ndodh si rrjedhojë e zvogëlimit të vetvetishëm të energjisë sipërfaqësore (d.m.th. edhe të syprinës së sipërfaqes).

Për fluskat e sapunit vërehet edhe një vecori tjetër. Ato kanë sipërfaqe të jashtme dhe të brëndshme. Rrezet e kurbëzimit të këtyre sipërfaqeve janë pothuajse të barabarta (trashësia e cipës së fluskës nuk merret parasysh) dhe kanë të njëjtën qëndër kurbëzimi. Si rrjedhojë e kësaj shtypja në fluskat është e barabartë më dyfishin e vlerës së llogaritur sipas formulës (II.

166). Po ashtu, sikurse është në rastin e pikave të lëngut , shtypja në flluskat e vogla është më e madhe se në flluskat e mëdha. Po qe se bashkohen këto flluska me njëra tjetrën me ndonjë tub, atëherë ajri do të kalojë nga flluska më e vogël në flluskën më të madhe.

Ekuacioni i La Plazit është bazë e metodës eksperimentale të “shtypjes maksimale të flluskës” me anë të së cilës përcaktohet tensioni sipërfaqësor i lëngut dhe i tretësirave të lëngëta, si dhe tensioni ndërfaqësor.

3. ENERGJIA SIPËRFAQËSORE DHE FORMA E TRUPAVE NË GJËNDJEN E EKUILIBRIT

Synimi i energjisë sipërfaqësore për të arritur vlerën minimale shkakton kurbëzimin e sipërfaqes së lëngut. Prandaj mund të supozojmë se ekziston një lidhje ndërmjet energjisë sipërfaqësore dhe formës së trupave. Kjo do të thotë që me anë të termodinamikës kimike të përcaktohet kushti se, kur mund të kemi gjëndje agregate të lëngët dhe kur do të kemi gjëndje agregate të ngurtë. Pra kufiri ndërmjet njëres gjëndje agregate dhe tjetrës. Kjo lidhje formulohet si parimi i Gibbs Kyrisë, i cili thotë: është më e qëndrueshme nga pikpamja termodinamike ajo formë e trupit për të cilën sistemi ka vlerën minimale të energjisë së Gibbsit sipërfaqësore. Matematikisht kjo do të thotë që:

$$\sum_i \sigma_i s_i = \min (V = \text{const}); \quad (\text{II} .169)$$

ku σ_i dhe S_i janë përkatësisht energjia sipërfaqësore specifike dhe syprina e pjesëve të vecanta të sipërfaqes së trupit. Shuma bëhet për të gjithë sipërfaqen e trupit njëfazor.

Lëngjet janë izotrope, prandaj të gjitha vetitë e tyre, përfshirë dhe tensionin sipërfaqësor, në cdo pikë të sipërfaqes së lëngut kanë të njëjtën vlerë. Lidhur me këtë, relacioni (II. 169) merr trajtën :

$$\sum_i s_i = \min (V = \text{konst}) \quad (\text{II} .170)$$

nga rrjedh se forma termodinamikisht e qëndrueshme e trupit të lëngët është ajo, e cila ka sipërfaqe më të vogël për vëllimin e dhënë. Këtë kusht e plotëson forma sferike.

Kristalet janë anizotrope prandaj cdo faqe e tyre ka një energji sipërfaqësore të caktuar. Për kristalin treguesi i në relacionin (II. 169) tregon faqet e ndryshme të tij. Energjia sipërfaqësore

minimale për kristalet përcaktohet nga ligji i Vulfit, i cili mund të nxirret duke shfrytëzuar ekuacionin e Laplasit. Për një pjesë të vecantë të kristalit, p.sh piramida A (fig.II. 23) kemi:

$$S_i = k l_i^2 ; v_j = \frac{1}{3} k l_i^3 \text{ dhe } ds_i = 2k l_i dl_i , dV_i = k l_i^2 dl_i .$$

Duke I vendosur këto vlera në ekuacionet e Laplasit (II. 165) kemi

$$\Delta p = \frac{2 \sigma_i}{l_i} \quad (\text{II. 171})$$

Ku σ_i është energjia sipërfaqësore specifike e faqes së kristalit, që ndodhet në largësinë l_i nga qendra e kristalit.

Meqënëse për kristalin, që ndodhet në gjëndje ekuilibri, shtypja shtesë mbi të gjitha faqet duhet të jetë e njëjtë, atëherë nga ekuacioni (II. 171) rrjedh trajta matematike e ligjit të Vulfit

$$\frac{\sigma_1}{l_1} = \frac{\sigma_2}{l_2} = \dots = W = \text{konst, ose } \frac{\sigma_1}{l_1} = \frac{\sigma_2}{l_2} . \quad (\text{II. 172})$$

Konstantja W quhet konstantja e Vulfit. Është e qartë se ajo është konstante për kristalin me përmasa të caktuara. Me rritjen e përmasës së kristalit, W zvogëlohet ($\sigma_1 = \text{konst}$, kurse l_1 rritet). Në përputhje edhe me relacionin (II. 172) ligji i Vulfit thotë : kushti i minimumit të energjisë sipërfaqësore të kristalit në gjëndje ekuilibri është që: energjitë sipërfaqësore specifike të faqeve të tij duhet të jenë përpjestimore me largësinë nga qendra e kristalit.

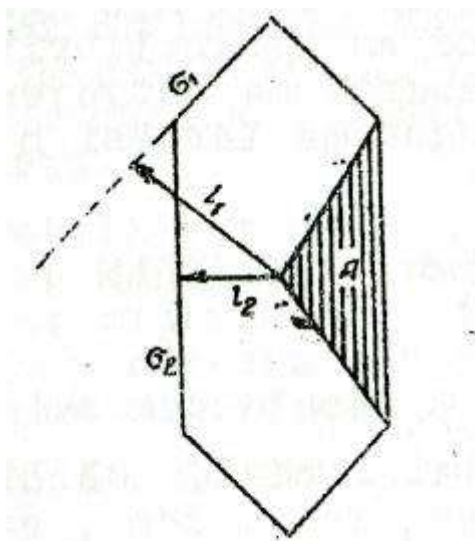


Fig. II. 23. Ilustrimi I ligjit të Vulfit

Sa më e madhe të jetë energjia sipërfaqësore specifike e faqes, aq më larg ndodhet ajo nga qendra e kristalit dhe aq më të vogël e ka sipërfaqen (shih fig. II. 23).

Në këtë mënyrë, forma e trupit në gjëndjen e ekuilibrit, është rrjedhojë e synimit të energjisë sipërfaqësore drejt minimumit dh është e lidhur drejtpërdrejt me natyrën e tij (forma e ndryshme e kristaleve) dhe me gjëndjen agregate. Prej këtej rrjedh, gjithashtu, se defektet e strukturës së kristalit real u përgjigjen zonave me tepricë energjie të Gibbsit (sipërfaqësore) .

4. DUKURITË KAPILARE

Dukuritë kapilare vërehen në enët e ngushta (kapilarët), që përmbajnë lëngje. Në këtë enë largësia midis mureve është e afërt me rrëzen e kurbësimit të sipërfaqes së lëngut me muret e enës (adezioni, lagie). Specifika e sjelljes së lëngut në enët kapilare, varet nga fakti, nëse lëngu i lag apo nuk i lag muret e enës, ose më saktë, nga vlera e këndit të lagies.

Le të shohim nivelet e lëngut në dy kapilarë, njëri prej të cilëve e ka sipërfaqen liofile, pra edhe laget nga lëngu, kurse tjetri e ka sipërfaqen liofobe dhe nuk laget nga lëngu i dhënë (fig. II. 24). Në kapilarin e parë (shih fig. II. 24, a) sipërfaqja e lëngut ka kurbëzim negativ, prandaj shtypja shtesë e Laplasit synon ta shtrijë lëngun (shtypja është e drejtuar drejt qendrës së kurbësimit) dhe bën që si të ngrihet në kapila. Kurbëzimi i sipërfaqes së lëngut në kapilarin e dytë është pozitiv (shih fig. II. 24, b). Si rrjedhojë shtypja shtesë është e drejtuar për në brëndësi të lëngut, prandaj lëngu për në kapilar ulet (d.m.th. kemi një ngritje kapilare negative). Në gjëndjen e ekuilibrit shtypja laplasiane bëhet e barabartë me shtypjen hidrostatike të shtyllës së lëngut me lartësi h :

$$\Delta p = \pm 2\sigma'/r = (\delta - \delta_0) gh, \quad (\text{II. 173})$$

Ku δ është dendësia e lëngut ; δ_0 është dendësia e fazës së gaztë, g është nxitimi i rënies së lirë dhe r është rrezja e meniskut.

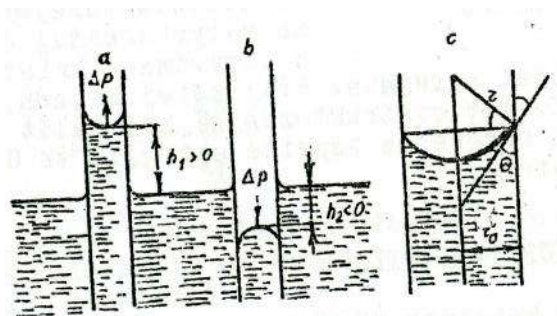


Fig. II. 24. Ngritja Kapilare e Lëngut

a) $\cos \theta > 0$; $\cos \theta < 0$; c) lidhja e rrezes së kurbëzimit r të meniskut me rrezen r_0 të kapilarit

Për të lidhur lartësinë e ngritjes kapilare me karakteristikën e lagies (këndin θ), duhet që rrezja e meniskut r të shprehet në funksion të këndit të lagies θ me të rrezes r_0 të kapilarit. Në figurën II. 24, c, është paraqitur (në formë të zmadhuar) menisku i lëngut në kapilar. Duket qartë që $r_0 = r \cos \theta$ dhe lartësia e ngritjes kapilare mund të paraqitet nga formula e Zhurenit.

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 (\delta - \delta')g} \quad (\text{II. 174})$$

Kur nuk kemi lagie $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$ dhe niveli i lëngut në kapilar zbrit sa vlera e k . Kur kemi lagie të plotë $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$, dhe në këtë rast zbrazia e meniskut bëhet e barabartë me rrezen e kapilarit.

Praktikisht në po atë lartësi ngrihet ose zbrit lëngu në kapilarët e zhytur në lëng në një farë këndi me sipërfaqen e tij. Mbushja e kapilarit varet nga pjerrësia e vendosjes, pra nga këndi që formon ai me sipërfaqen e lëngut, ku zhytet.

Këndi i lagies për ujin dhe për hidrokarburet e ulëta, mbi muret prej qelqi të kapilarit është i vogël. Për shumicën e lëngjeve të tjera ai është më i vogël se 10° . Llogaritja sipas formulës (II. 174) tregon se gabimi relativ që shkaktohet, po qe se këndi i lagies mbi kapilarin prej qelqi, merret zero, nuk e kalon 1.5 %. Matja e lartësisë së ngritjes kapilare është bazë e njëres prej metodave më të sakta të përcaktimit të tensionit sipërfaqësor të lëngjeve.

Me ngritjen kapilare të lëngjeve shpjegohen një sërë dukurish dhe procesesh të njohura si ujëthithja nga letra, që ndodh për arsye të ngritjes kapilare të lëngut në poret e tij.

Ndryshimi i shtypjes laplasiane në varësi nga kurbëzimi i meniskut të lëngut shfrytëzohet në matjet porometrike për të përcaktuar vëllimin e poreve të trupave të ngurtë. Kështu, në metodën e porometrisë me zhivë, detyrohet zhiva, që nën veprimin e shtypjes, të depërtojë në poret e trupit të ngurtë. Zhiva nuk i lag trupat e ngurtë, prandaj duke rritur gradualisht shtypjen, poret që janë gjithnjë e më të vogla, fillojnë mbushen. Shtypja që duhet ushtruar që zhiva të depërtojë në pore, lidhet me rrezen e poreve me relacionin që vijon:

$$p = \frac{2\sigma' \cos \theta}{r_0},$$

prej nga,

$$r_0 = \frac{2 \sigma' \cos \theta}{p}, \quad (\text{II. 175})$$

Përcaktimi eksperimental i vëllimit të zhivës, që mbush trupin poroz jep mundësi që të llogaritet funksioni i shpërndarjes së vëllimit të poreve sipas rrezes $V = f(r)$ për trupin e ngurtë. Ndonjëherë për këtë qëllim, përvec zhivës, përdoret dhe ndonjë lëng tjetër që e lag trupin e ngurtë. Ky lëng i mbush vetvetiu poret e trupit poroz dhe kur përcaktohen përmasat e poreve lëngu zhvendoset prej tyre me anë të gazit nën shtypje. Shtypja që duhet ushtruar rritet gradualisht për të zhvendosur lëngun nga poret. Për të zhvendosur lëngun nga poret më të vogla duhet të ushtrohet një shtypje gjithnjë e më e madhe. Rrezja e poreve llogaritet me anë të formulës (II. 175).

Gjatë lëvizjes së lëngut nëpër kapilarë shtypja kapilare mund të shihet si potencial kapilar Ψ_k kurse ndryshimi $\Delta \Psi_k$ si forcë lëvizëse e zhvendosjes së lëngut nëpër kapilar.

$$\Delta \Psi_k = \frac{2\sigma}{r_2} - \frac{2\sigma}{r_1} = 2\sigma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (\text{II. 176})$$

ku r_2 dhe r_1 janë përkatësisht rrezet e menisqeve të lëngut në anët e kundërta të kapilarit.

Në figurën II. 25 , a tregohet kapilari në formën e një koni të prerë tërthorë brënda të cilit ndodhet lëngu që e lag atë. Në të dyja menisqet e lëngut lindin potenciale kapilare me drejtime të kundërta dhe që nuk janë të barabarta nga vlera absolute. Si rrjedhojë e kësaj lëngu brënda kapilarit vihet në lëvizje, e cila vazhdon derisa të barazohen potencialet (derisa të arrihet që $r_1 = r_2$). Kjo ndodh atëherë kur menisku me rreze r_2 arrin fundin e ngushtë të kapilarit. Në këtë mënyrë ndodh mbushja e vetvetishme e kapilarëve në trupat porozë.

Shpesh ndodh të vëmë re se lëngu nuk rrjedh nga kapilari nën veprimin e forcës së rëndesës (fig. II. 25, b). Kjo shpjegohet me shfaqjen e veprimit të potencialit kapilar, që është i drejtuar kundër forcës së rëndesës, sepse në fundin e poshtëm të kapilarit lëngu formon menisk me kurbëzim pozitiv. Në qoftë se pjesa e kapilarit që ndodhet mbi lëng është më e vogël se lartësia e ngritjes së lëngut (fig. II. 25, c) , lëngu nuk rrjedh prej tij, sepse kurbëzimi i meniskut të lëngut në pjesën e sipërme të kapilarit bëhet pozitiv (rreze positive e kurbëzimit). Këtij kurbëzimi i përgjigjet shtypja hidrostatike e shtyllës së lëngut e barabartë me lartësinë e kapilarit, d.m.th vendoset ekuilibri. Ngritja kapilare vërehet edhe kur kemi dy pllaka paralele të zhytura në lëng, dhe që janë afër njëra – tjetrës (fig. II. 26). Në këtë rast menisku ka formë cilindrike, prandaj

shtypja laplasiane do të jetë dy herë më e vogël se në kapilarin, ku menisku ka formë sferike me po atë rreze kurbëzimi të sipërfaqes së lëngut.

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r} = (\delta - \delta_0) gh \quad (\text{II. 177})$$

Meqënëse rrezja e kurbëzimit r e meniskut lidhet me largësinë d ndërmjet pllakave me anë të relacionit $d = 2r \cos \theta$, atëherë lartësia e ngritjes kapilare të lëngut ndërmjet pllakave do të jetë :

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{d(\delta - \delta_0)g} \quad (\text{II. 178})$$

Formula (II. 178) është e ngjashme me formulën e Zhurenit (II. 174). Këtu në vënd të rrezes kapilare është vendosur largësia ndërmjet pllakave.

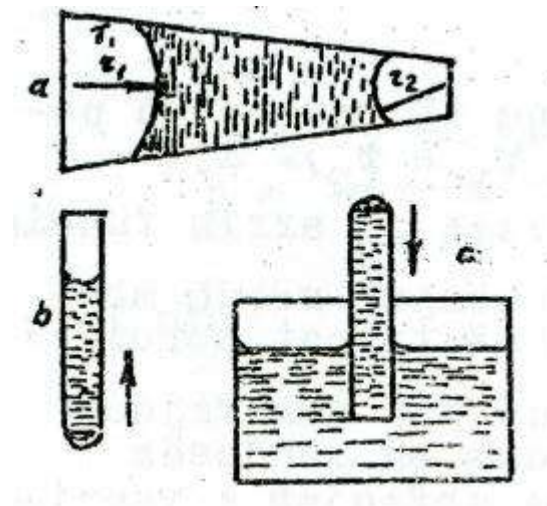


Fig II. 25. Shëmbuj të shfaqjes së potencialit kapilar. a. në kapilarin konik b dhe c, në kapilarin cilindrik potenciali kapilar është I drejtuar kundër forcës së rëndesës (b) dhe kundër shtypjes hidrostatike (c). Shigjetat tregojnë drejtimin e forcave kapilare

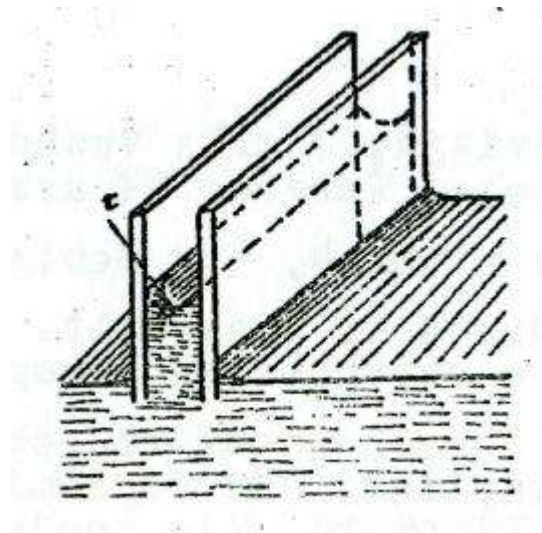


Fig. II. 26. Ngritja kapilare e lëngut ndërmjet pllakave.

Në qoftë se pllakat ngjeshen me njëra – tjetrën aq sa ndërmjet tyre të mbetet një shtresë e hollë e lëngut lagës, atëherë menisku i lëngut do të marrë formën e cilindrit të mysët (të dalë). Kjo do të thotë që shtypja laplasiane e zvogëlon shtypjen e brëndshme të lëngut me një vlerë të tillë që llogaritet me anë të formulës (II. 177). Prandaj, me të njëjtën vlerë të p , pllakat do të ngjishen me tepër ndërmjet tyre. Forca tërheqëse ndërmjet pllakave, që kanë sipërfaqen s , të lagur nga lëngu llogaritet me anë të ekuacionit:

$$f = \Delta p s = \frac{2\sigma \cos\theta}{d}, \quad (\text{II. 179})$$

Le ta zëmë se vlera e hapësirës ndërmjet pllakave është 1 mikrometër (10^{-4} cm) dhe kjo hapësirë është e mbushur me ujë, I cili I lag mirë pllakat ($\theta \approx 0$).

Atëherë shtypja shtesë do të jetë :

$$\Delta p = \frac{\sigma}{r} = \frac{2\sigma}{d} = \frac{2 \times 72 \times 10^{-3}}{10^{-6}} \approx 150000 \text{ Pa.}$$

Në qoftë se pllakat i kanë përmasat 10 x 10 cm, atëherë forca tërheqëse ndërmjet tyre arrin në 1500 N. Një forcë e tillë duhet të ushtrohet (pingul me sipërfaqet) që do të shpëruar pllakat nga njëra tjetra. Në qoftë se këndi i lagies do të jetë më i madh se 90° , atëherë lind një forcë që i shtyn pllakat, Forca shtytëse përcaktohet me të njëjtin ekuacion (II. 179).

Së fundi, duhet të theksojmë se dukuritë kapilare shfaqen në kufirin e tri fazave; trup i ngurtë – lëng – gaz (ose lëngu i dytë) d.m.th. duhet të ekzistojë menisku i lëngut. P.sh. në qoftë se

pllakat ose thërrmijat ndodhen plotësisht të zhytura në lëng, atëherë dukuritë kapilare nuk lindin në sistem, por në qoftë se largohet lëngu deri në atë masë sat ë shfaqet sipërfaqja ndarëse trup I ngurtë - gaz, atëherë pllakat ose grimcat fillojnë të tërhiqen (për $\theta < 90^\circ$) ose të shtyhen (për $\theta > 90^\circ$).

Hidrofobizimi i sipërfaqes së trupit kapilar-poroz siguron gjithashtu edhe mospërshkueshmërinë ujore për kushtet kur $\Delta p < 0$, d.m.th., kur $\theta > 90^\circ$ gjë që rrjedh nga relacioni (II. 173) dhe (II. 174) ose

$$\Delta p \frac{2\sigma_{l-g} \cos \theta}{r_0} < 0, \text{ ose } \cos \theta < 0$$

Duke pasur parasysh ligjin e Jungut kemi:

$$\Delta p = \frac{2(\sigma_{ng-g} - \sigma_{ng-l})}{r_0} < 0 \quad (\text{ II. 180})$$

Nga ky relacion rrjedh që mospërshkueshmëria ujore sigurohet për kushtet kur $\sigma_{ng-g} < \sigma_{ng-l}$, d.m.th. është e domosdoshme të zvogëlohet tensioni sipërfaqësor i trupit të ngurtë në kufi me gazin dhe njëkohësisht të rritet tensioni sipërfaqësor i trupit të ngurtë në kufi me lëngun. Kjo mund të arrihet duke hidrofobizuar sipërfaqe, p.sh. duke përdorur lëndë dyllore.

5. VARËSIA E AFTËSISË REAGUESE TERMODINAMIKE NGA DISPERSITETI

Aftësia reagueuse termodinamike tregon aftësinë e lëndës për të kaluar në një gjëndje tjetër, p.sh të kalojë në fazën tjetër, të hyjë në reaksion kimik etj. Aftësia reagueuse në një farë mënyre tregon sesa larg është gjëndja e dhënë e lëndës ose e një sistemi komponentësh për kushtet e dhëna nga gjëndja e ekuilibrit. Aftësia reagueuse termodinamike përcaktohet me anë të afërsisë kimike, të ndryshimit të energjisë së Gibbsit ose me anë të ndryshimit të potencialeve kimike.

Aftësia reagueuse varet nga shkalla e dispersitetit, ndryshimi i së cilës mund të cojë në ndryshimin e ekuilibrit fizik ose fazor.

Rritja përkatëse e energjisë së Gibbsit dG_d (në sajë të ndryshimit të dispersitetit mund të paraqitet me anë të ekuacionit që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës

$$dG_d = -S dT + V dp$$

Për lëndën e pastër $V = V_m$ (vëllimi molar) dhe për $T = \text{konst}$ do të kemi :

$$dG_d = V_m dp \text{ ose } \Delta G_d = V_m \Delta p$$

Duke vendosur në këtë ekuacion relacionin e Laplasit (II. 165) do të marrim:

$$\Delta G_d = \sigma V_m \frac{dS}{dV} \quad (\text{II. 181})$$

Dhe për kurbëzimin sferik

$$\Delta G_d = \pm \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (\text{II. 182})$$

Ekuacionet (II. 181) dhe (II. 182) tregojnë se rritja e aftësisë reaguese, që shkaktohet nga ndryshimi i shkallës së dispersitetit, është përpjestimore me kurbëzimin e sipërfaqes ose me dispersitetin . Shenjat “ +” dhe “ - “ i takojnë kurbëzimit pozitiv dhe atij negativ.

Në qoftë se studiohet kalimi i lëndës nga faza e konsensuar në fazë të gaztë, energjia e Gibbsit mund të shprehet nëpërmjet shtypjes së avujve, duke i konsideruar avujt si gaz ideal. Ndryshimi shtesë i energjisë së Gibbsit, që lidhet me ndryshimin e shkallës së dispersitetit do të jetë:

$$\Delta G_d = RT \ln \frac{P_d}{P_s}, \quad (\text{II. 183})$$

ku p_d dhe p_s janë përkatësisht shtypja e avujve të ngopur mbi sipërfaqen e rrafshët.

Duke vendosur barazimin (II. 183) te barazimi (II. 182), do të kemi

$$\ln \frac{P_d}{P_s} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT_r} \quad (\text{II. 184})$$

Relacioni (II. 184) quhet ekuacioni i Kelvinit (Tomsonit). Nga ky ekuacion rrjedh se për kurbëzimin pozitiv (p.sh. për pikat sferike shtypja e avujve të ngopur mbi sipërfaqen e përkulur (mbi pikën) do të jetë aq më e madhe, sa më i madh të jetë kurbëzimi, d.m.th. sa më e vogël të jetë rrezja e pikës. Për kurbëzimin negative, i cili vihet re kur lagen kapilarët përftohet një varësi e kundërt nga ajo e mësipërmja. Në këtë rast shtypja e avujve të ngopur mbi sipërfaqen e përkulur zvogëlohet me rritjen e kurbëzimit (me zvogëlimin e rrezes së kurbëzimit). Në këtë mënyrë, po që se lëngu e lag kapilarin, kondensimi i avujve në kapilar, do të ndodhë për shtypje

më të vogël sesa mbi sipërfaqen e rrafshët. Pikërisht për këtë ekuacioni i Kelvinit shpesh quhet ekuacioni i kondensimit kapilar. Sikurse rrjedh nga ky ekuacion, shtypja e avujve të ngopur mbi pikat varet jo vetëm nga përmasat e tyre, por edhe nga tensioni sipërfaqësor dhe nga vëllimi molar i lëngut, gjë që pasqyrohet në tabelën II.

Tabela II. 8

Shtypja e avujve të ngopur mbi pikat e disa lëngjeve (rrezja e pikave 10 nm, T =298 K).

Lëngu	$\sigma \frac{mJ}{m^2}$	$V_m \frac{cm^3}{mol}$	$\frac{Pr}{Ps}$
Zhivë	473.50	14.72	1.735
Ujë	71.95	17.94	1.108
Tetraklorur	25.02	96.53	1.216
Karboni			

Si shëmbull le të shohim ndikimin e dispersitetit të thërmijave mbi tretshmërinë e tyre. Duke pasur parasysh që ndryshimi i energjisë së Gibbsit shprehet nëpërmjet tretshmërisë së lëndës në gjëndje disperse të ndryshme, në ngjashmëri me relacionin (II. 183) për jo elektrolitet (duke i marrë koeficientët e aktivitetit të barabartë me njësinë), do të kemi

$$\ln \left(\frac{C_d}{C_s} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT_r}, \quad (\text{II. 185})$$

ku C_d dhe C_s janë përkatësisht tretshmëria e lëndës në gjëndje dispersiteti të lartë dhe tretshmëria e po asaj lënde, por që i ka grimcat më të mëdha. V_m është vëllimi molar i lëndës që tretet.

Për elektrolitin, që shpërbashkohet në tretësirë në ν jone (duke mos i marrë parasysh koeficientet e aktivitetit) kemi:

$$\ln \left(\frac{a_d}{a_s} \right) = \ln \left(\frac{C_d^\nu}{C_s} \right) = \nu \ln \left(\frac{C_d}{C_s} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT_r}, \quad (\text{II. 186})$$

ku a_d dhe a_s janë përkatësisht aktivitetet e elektrolitit në tretësirat e ngopura në lidhje me lëndën në gjëndje dispersiteti të lartë dhe në lidhje me lëndën në gjëndje dispersiteti të ulët. Ekuacionet (II. 185) dhe (II. 186) tregojnë se me rritjen e dispersitetit rritet dhe tretshmëria ose potenciali

kimik i thërrmijave të sistemit dispers është $\frac{2\sigma V}{r}$ më i madh se potenciali kimik i sistemit me thërrmija të mëdha. Njëkohësisht tretshmëria varet edhe nga shenja e kurbëzimit të sipërfaqes. Kjo do të thotë që, në qoftë se thërrmijat e lëndës së ngurtë kanë formë të parregullt, me kurbëzim pozitiv ose negativ dhe ndodhen në tretësirë të ngopur, atëherë pjesët me kurbëzim pozitiv do të treten, kurse ato me kurbëzim negativ do të rriten. Si rrjedhojë e kesaj, thërrmijat e lëndës, që treten, me kalimin e kohës do të marrin një formë plotësisht të caktuar, që i përgjigjet gjëndjes së ekuilibrit.

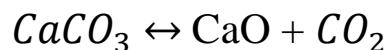
Relacionet (II. 185) dhe (II. 186) shërbejnë si bazë për përcaktimin e tensionit sipërfaqësor të trupave të ngurtë. E meta e kësaj metode është se në kristalet e imëta ka prishje të strukturës dhe kjo ndikon mbi tretshmërinë dhe si rrjedhojë edhe mbi vlerën që gjejmë për σ . Përvec kësaj, këtu nuk merret parasysh fakti që trupat kristalorë anizotropë, nga cdo faqe, kanë tension sipërfaqësor të ndryshëm dhe vlera që gjëndet për σ është një vlerë mesatare e tyre.

Shkalla e dispersitetit mund të ndikojë, gjithashtu, edhe mbi ekuilibrin e reaksionit kimik.

$$- \Delta G_d^0 = RT \ln \left(\frac{K_d}{K} \right), \quad (\text{II. 187})$$

ku ΔG_d^0 është ndryshimi i afërsisë kimike, që shkaktohet nga dispersiteti, K_d dhe K janë përkatësisht konstantet e ekuilibrit kur lënda është e disperguar dhe e padisperguar.

Me rritjen e dispersitetit rritet edhe aktiviteti i komponentëve (II. 186). Bashkë me këtë ndryshon edhe konstantja e ekuilibrit kimik në këtë apo në atë drejtim, në varësi nga shkalla e dispersitetit të lëndëve fillestare dhe të produkteve të reaksionit. P.sh. për reaksionin e zbrërthimit të karbonatit të kalciumit kemi:



Rritja e dispersitetit të karbonatit të kalciumit e zhvendos ekuilibrin nga ana e djathtë dhe rritet shtypja e dioksidit të karbonit mbi sistem. Nga ana tjetër rritja e dispersitetit të oksidit të kalciumit con në rezultat të kundërt.

Për këto arsye, me rritjen e dispersitetit dobësohet lidhja e ujit të kristalizimit me lëndën. Kështu makrokristali i $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ e cliron ujin në temperaturën 473 K, ndërkohë që fundërresa që I ka thërrmijat me përmasa koloidale e cliron ujin në temperaturën 373 K. Ai nuk bashkëvepron me acidin klorhidrik, kurse ai koloidal tretet në të.

6. NDIKIMI I DISPERSITETIT MBI TEMPERATURËN E SHNDËRRIMIT FAZOR

Me ndryshimin e dispersitetit të lëndës ndryshon edhe temperatura e shndërrimit fazor. Kjo varësi shfrytëzohet për përfitimin e qelqeve speciale, qeramikës në metalurgjinë e pluhurave etj.

Lidhja sasiore ndërmjet temperaturës së shndërrimit fazor dhe dispersitetit nxirret nga relacionet termodinamike. Për shtypje konstante, ndryshimi i energjisë së Gibbsit lidhet me ndryshimin e dispersitetit. Në përputhje me ekuacionin që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës ai është:

$$dG_d = -SdT \quad \text{ose} \quad \Delta G_d = -S\Delta T \quad (\text{II. 188})$$

Për shndërrimin fazor $\Delta T = T_d - T_\infty$, ku T_d është temperatura e shndërrimit fazor të lëndës në gjëndje të disperguar dhe T_∞ temperature e shndërrimit fazor të lëndës kur ajo është në gjëndje të disperguar. Duke krahasuar barazimin (II. 188) dhe barazimin (II. 182), kemi:

$$-SdT = V_m \sigma \frac{dS}{dV} \quad (\text{II. 189})$$

Entropia e shndërrimit fazor është:

$$S = \frac{H_{t,f}}{T_\infty},$$

ku $H_{t,f}$ është entalpia e shndërrimit fazor. Duke pasur parasysh këtë, kemi:

$$-\Delta T = T_\infty - T_d = \frac{\sigma T_\infty V_m dS}{H_{t,f} dV} \quad (\text{II. 190})$$

Për thërmijate sferike ekuacioni i dhënë merr trajtën :

$$T_\infty - T_d = \frac{2\sigma T_\infty V_m}{H_{t,f} r} \quad (\text{II. 191})$$

Nga ekuacioni (II. 191) duket që me zvogëlimin e përmasës r të thërmijave zvogëlohen dhe temperaturat e shkrirjes dhe të vlimit të thërmijave ($H_{t,f} > 0$). Me anë të këtij ekuacioni mund të llogaritet ulja e temperaturave të shkrirjes së thërmijave të disa metaleve.

Në tabelën (II. 9) është paraqitur ndikimi i dispersitetit mbi temperaturën e shkrirjes së kaliumit dhe të argjendit.

Në llogaritjet është pranuar që thërrmijat kanë formë kubike me gjatësi brinje r, prandaj në ekuacionin (II. 191) shumëzuesi 2 është zëvendësuar me 4.

Tabela II. 9

Temperatura e shkrirjes së kaliumit dhe të argjendit për shkallë të ndryshme të dispersitetit të metalit.

r, (nm)	Kaliumi ($T_{\infty} = 336 \text{ K}$) ; Argjendi ($T_{\infty} = 1235 \text{ K}$)			
	$T_d \text{ K}$	$\Delta T, \text{ K}$	$T_d \text{ K}$	$\Delta T, \text{ K}$
20	50	286	593	640
30	144	192	800	433
50	222	114	973	260
100	279	57	1110	123

Sikurse del nga ekuacioni (II. 191) dhe të dhënat e tabelës II. 9, ndryshimi i temperaturës së shndërrimit fazor me ndryshimin e dispersitetit është aq më i madh, sa më e lartë të jetë temperatura e shndërrimit fazor për trupin makroskopik, sa më i madh të jetë tensioni sipërfaqësor dhe sa më i madh të jetë vëllimi molar dhe sa më e vogël të jetë nxehtësia e shndërrimit fazor. Prandaj, për lëndët që kanë pikë shkrirjeje të lartë vërehet një efekt më i fuqishëm I uljes së temperaturës së shkrirjes me rritjen e dispersitetit.

Duhet të vënë në dukje se kur u studiua ndikimi i dispersitetit mbi vetitë termodinamike të trupave, tensioni sipërfaqësor u pranua constant. Në të vërtetë tensioni sipërfaqësor varet nga dispersiteti vecanërisht kur kemi vlera të larta të dispersitetit. Teoria termodinamike që merr parasysh ndikimin e kurbëzimit të sipërfaqes mbi tensionin sipërfaqësor jep, në përafrimin e parë , relacionin e mëposhtëm.

$$\frac{\sigma}{\sigma_d} = 1 + \frac{2 l_0}{T}, \quad (\text{ II. 192})$$

Ku σ_d është tensioni sipërfaqësor për kurbëzim të sipërfaqes së trupit $\frac{1}{r}$, σ' është tensioni sipërfaqësor kur trupi ka sipërfaqe të rrafshët, l_0 është trashësia e shtresës sipërfaqësore.

Kështu, tensioni sipërfaqësor ndryshon në mënyrë të dukshme, po qe se rrezja e kurbëzimit bëhet e bashkëmatshme me trashësinë e shtresës sipërfaqësore. Kjo varësi është e rëndësishme të njihet, vecanërisht kur studiohet teoria e formimit të embrioneve të fazës së re.

F. Energjetika e Dispergimit dhe kondensimit

1. DY METODA KRYESORE TË PËRFTIMIT TË SISTEMEVE DISPERSE. DISPERGIMI.

Dispergimi dhe kondensimi janë metoda të përfutimit të sistemeve me dispersitet të lirë, si : pluhurat, suspensionet, solet, emulsionet etj. Me dispergim kupëtohet copëtimi dhe bluarja e lëndës kurse me kondensim kupëtohet formimi i sistemit dispers heterogjen, duke u nisur nga sistemi homogjen si rrjedhojë e bashkimit në agregat, të molekulave të atomeve ose të joneve të tij.

Proceset e dispergimit dhe të kondensimit zënë një vënd kryesor në proceset e prodhimit të lëndëve të ndryshme në shkallë botërore.

Le të shohim dispergimin e lëndës që ndodhet në gjëndje të kondensuar (të ngurtë ose të lëngët). Që të shkatërrohet trupi i ngurtë ose i lëngët dhe të përfitohet sipërfaqja e re, duhen të përballohen forcat e kohezionit. Gjatë dispergimit, nën veprimin e forcave të jashtme, lënda e kondensuar, në fillim pëson shformim vëllimor (shformim elastik dhe plastik) dhe vetëm pas kësaj, pas një sforcimi mekanik të caktuar, ajo shkatërrohet. Në këtë mënyrë, puna që duhet për dispergim mund të ndahet në dy komponente, njëra prej të cilave harxhohet për shformimin vëllimor të trupit, kurse tjetra për formimin e sipërfaqes së re.

Puna e shformimit elastik dhe plastik është përpjestimore me vëllimin e trupit,

$$W_{\text{def}} = kV , \quad (\text{ II. 193})$$

Ku k është koeficient përpjesëtueshmërie i barabartë me punën e shformimit vëllimor të njësisë së vëllimit të trupit të kondensuar; V është vëllimi i trupit.

Gjatë dispergimit, puna e formimit të sipërfaqes së re është përpjestimore me rritjen e sipërfaqes,

$$W_s = \sigma \Delta s, \quad (\text{II. 194})$$

Ku σ është energjia e formimit të njësisë së sipërfaqes ose tensioni sipërfaqësor; Δs është rritja e sipërfaqes ose syprina e sipërfaqes që formohet .

Puna e plotë harxhohet për dispergim dhe shprehet me anë të ekuacionit të Rebinderit:

$$W = W_{\text{def}} + W_s = kV + \sigma \Delta s$$

Meqënëse puna e shformimit vëllimor është përpjestimore me vëllimin e trupit, kurse $V \sim d^3$ (d është përmasa lineare e trupit), kurse ndryshimi i sipërfaqes është përpjestimore me sipërfaqen e tij fillestare $s \sim d^2$, atëherë :

$$W = k_1 d^3 + k_2 \sigma d^2 = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma), \quad (\text{II. 196})$$

ku k_1 dhe k_2 janë koeficientë përpjestueshmërie.

Nga relacioni (II. 196) rrjedh që, kur trupi ka përmasa të mëdha (kur d ka vlerë të madhe), puna e formimit të sipërfaqes mund të mos merret parasysh dhe atëherë

$$W \approx k_1 d^3, \quad (\text{II.196})$$

d.m.th. puna e plotë e dispergimit përcaktohet kryesisht nga puna e shformimit elastik dhe plastik.

Relacioni (II. 197) mund të përdoret për të llogaritur punën e copëtimit, si etapë e parë e dispergimit, deri në copa relativisht të mëdha.

Për vlera të vogla të d, kur mund të mos merret parasysh puna e shformimit vëllimor, ekuacioni (II. 196) kalon në ekuacion,

$$W \approx k_2 \sigma d^2 \quad (\text{II. 198})$$

Sa më i imët të jetë materiali që dispergohet, aq me mirë duhet të plotësohet relacioni (II. 198). Në këtë mënyrë, ky relacion mund të përdoret për të përcaktuar punën e bluarjes, pra punën e etapës së dytë të dispergimit. Në këtë etapë, sikurse del edhe nga relacioni (II. 198), puna e plotë e dispergimit, përcaktohet kryesisht nga puna e formimit të sipërfaqes së re, d.m.th. nga puna për përballimin e forcave të kohezionit.

Gjatë copëtimit dhe bluarjes, materialet shkatërrohen, në rradhë të parë, në vëndet e defekteve të fortësisë (në makro dhe mikro carjet). Prandaj, me rritjen e shkallës së bluarjes, fortësia e thërrmijave rritet, gjë kjo që shfrytëzohet zakonisht për të krijuar material më të forta. Nga ana

tjetër rritja e fortësisë së materialeve me rritjen e shkallës së bluarjes së tyre, con në shpenzim më të madh energjie që duhet për dispergimin e mëtejshëm.

Shkatërrimi I materialeve mund të lehtësohet duke shfrytëzuar efektin e Rebinderit , që është ulja adsorbitive e fortësisë së trupave të ngurtë. Ky efekt është ulja e energjisë sipërfaqësoreme anë të lëndëve me aktivitet sipërfaqësor, si rrjedhojë e të cilit lehtësohet shformimi dhe shkatërrimi i trupave të ngurtë. Si lëndë të tilla me aktivitet sipërfaqësor, që në këtë rast quhen ulës të fortësisë, mund të përdoren, p.sh. metalet e lëngëta për shkatërrimin e metaleve të ngurta, lëndët organike për zvogëlimin e fortësisë së monokristaleve organike. Për ulësit e fortësisë mjaftojnë sasira të vogla për të shkatërruar efektin e Rebinderit. Gjithashtu, ata kanë veprim specifik. Lëndët me aktivitet sipërfaqësor jo vetëm mund të ulin fortësinë (ndihmojnë shkatërrimin e materialit), por edhe stabilizojnë gjëndjen disperse.

Për përfitimin e sistemeve disperse me metodën e dispergimit përdoren gjërësisht aparatet mekanike, si: copëtuesit, mullinjtë, havanët, sprucatorët (për lëngjet etj). Dispergimi i gazeve realizohet nëpërmjet barbotazhit të tyre në lëngje. Shpesh për dispergimin e lëngjeve të polimerëve , të metaleve me pikë shkrirjeje të ulët, të grafitit etj, përdoret metoda e ultratingujve. Ultratingujt prodhohen me anë të gjeneratorëve pezoelektrikë që shndërrojnë lëkundjet elektrike në lëkundje mekanike me frekuenca të larta (nga 20000 deri në 1 milion lëkundje në sekondë). Këto shkaktojnë rritjen e shtypjes në mjedis deri në qindra megapaskal (MPa) dhe nën veprimin e saj ndodh shkatërrimi i materialit .

Pavarsisht nga përdorimi i gjerë që kanë metodat e dispergimit me to nuk mund të arrihet shkalla koloidale e dispersitetit ($a = 1 - 100 \text{ m}\mu$). Kjo mund të arrihet vetëm me anë të metodës së kondensimit.

2. TERMODINAMIKA E FORMIMIT TË SISTEMEVE DISPERSE ME METODËN E KONDENSIMIT

Procesi I kondensimit presupozon formimin e një faze të re mbi sipërfaqet që kanë ekzistuar që më parë (muret e enës, thërrmijat e lëndëve të huaja që shërbejnë si bërthama kondensimi) ose mbi sipërfaqet e embrioneve, që lindin vetvetiu si rrjedhojë e fluktuacioneve të dendësisë dhe të përqëndrimit të lëndës në sistem.

Në rastin e parë kondensimi quhet kondensim heterogjen, kurse në rastin e dytë quhet kondensim homogjen.

Si rregull, kondensimi zhvillohet mbi sipërfaqen e bërthamave të kondensimit ose mbi sipërfaqen e embrioneve me përmasa shumë të vogla. Mbi këto sipërfaqe aftësia reaguese e lëndës që kondenson, sikurse del edhe nga ekuacioni i kondensimit kapilar, është më e madhe se ajo e makrofazës. Nga sa kemi parë më sipër del se që të vazhdojë procesi i kondensimit duhet që lënda që është kondensuar të mos kthehet më në fazën, ku ka qënë (në tretësirë ose në shkrirje). Që të ndodhë kjo, duhet që sistemi, nga I cili u nisëm, të ketë qënë i tejngopur. Në rast të kundërt kondensimi nuk mund të zhvillohet, sepse zhduken embrionet e kondensimit, duke u avulluar, duke u tretur ose duke u shkrirë. P.sh. në avullin e ngopur, si rrjedhojë e fluktuacioneve të dendësisë lindin pika shumë të vogla lëngu të cilat po aty avullohen, sepse shtypja e avujve mbi to është më e madhe se shtypja e avujve të ngopur. Prandaj, që të bëhet kondensimi i avullit është e nevojshme që ai të jetë i tejngopur. Kështu, shpjegohet mundësia e ekzistencës së sistemeve në gjëndje të tejngopur të tejnxehur dhe të tejftohur , të cilët quhen sisteme metastabël.

Domosdoshmëria e tejngopjes për të formuar sistem dispers heterogjen, duke u nisur nga sistemi homogjen, vjen nga fakti se lindja e energjisë sipërfaqësore shtesë gjatë kondensimit duhet të kompensohet paraprakisht nga teprica e energjisë së Gibbsit të sistemit.

Kjo sigurohet nga tejngopja. Shkalla e tejngopjes për avullin dhe për tretësirën jepet nga relacionet :

$$\gamma = \frac{p}{p_s} \text{ dhe } \gamma = \frac{C}{C_s}, \quad (\text{II. 199})$$

ku p është shtypja e avullit të tejngopur ; p_s është shtypja e ekuilibrit e avullit të ngopur mbi sipërfaqen e rrafshët të lëngut ; C është përqëndrimi i lëndës në tretësirën e tejngopur; C_s është tretshmëria e ekuilibrit në lidhje me makrokristalin. Në mungesë të bërthamave të huaja të kondensimit, shkalla e tejngopjes mund të arrijë vlera të mëdha. P.sh në shtresat e larta të atmosferës, ku praktikisht nuk ka thërrmija pluhuri, uji te retë, mund të ndodhet në gjëndje të lëngët edhe në temperaturat -20 deri në -40°C.

Fillimit të fazës së re, d.m.th. lindjes së qëndrave të kondensimit, i përgjigjet një shkallë kritike e caktuar e tejngopjes. Kjo varet si nga natyra e lëndës, ashtu dhe nga prania e bërthamave të kondensimit. Gjatë kondensimit homogjen ndodh formimi i vetvetishëm i embrioneve; energjia sipërfaqësore del si barrierë potenciale e kondensimit. Energjia e Gibbsit e formimit të embrioneve shprehet (në përputhje me ekuacionin që bashkon parimin e parë dhe të dytë të

termodinamikës në formën e katër komponentëve: të komponentes entropike, mekanike, sipërfaqësore dhe kimike. Ndhimesa e komponentes entropike, kur mungon stabilizatori si rregull është e vogël. Komponentja mekanike, e cila pasqyron energjinë e shformimit elastik është karakteristike për lëndët e ngurta, për të cilat procesi i kondensimit shoqërohet zakonisht me ndryshime strukturore. Për fazën e lëngët dhe të gaztë mund të kufizohemi me dy komponentet e para të energjisë së Gibbsit të formimit të embrioneve.

Komponentja kimike (vëllimore) përcaktohet nga ndryshimi i potencialit kimik të lëndës në avull μ_a dhe në fazë të kondensuar μ_l

$$\Delta G^v = n (\mu_l - \mu_a) = \frac{V}{V_m} (\mu_l - \mu_a); \quad (\text{II. 200})$$

Ku n është numri i moleve të lëndës në embrione; V është vëllimi i embrionit; V_m është vëllimi molar i lëndës në gjëndje të lëngët.

Ndryshimi I energjisë sipërfaqësore si rrjedhojë e formimit të fazës së re është $\Delta G^s = \sigma_s$. Ndryshimi I plotë i energjisë së Gibbsit gjatë formimit të embrionit të kondensimit do të jetë:

$$\Delta G = \Delta G^v + \Delta G^s = \frac{V}{V_m} (\mu_l - \mu_a) + \sigma_s \quad (\text{II. 201})$$

Duke analizuar këtë ekuacion mund të shihet se, në qoftë se shtypja e avujve të ngopur $p < p_s$, atëherë $\mu_l > \mu_a$ dhe $\Delta G > 0$, d.m.th. faza e re nuk mund të formohet vetvetiu. Në kushtet e tejnngopjes $p > p_s$, $\mu_l < \mu_a$ dhe lindja e fazës së re varet nga raport ndërmjet komponentes energjitike sipërfaqësore dhe vëllimore. E para (r^2) zvogëlohet me zvogëlimin e përmasave të embrionit më ngadalë se e dyta (r^3).

Në qoftë se embrioni I kondensimit ka formë sferike (me rreze r), atëherë ekuacioni (II. 201) merr trajtën:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{(\mu_l - \mu_a)}{V_m} + 4\pi r^2 \sigma_s. \quad (\text{II. 202})$$

Për të studiuar varësinë e energjisë së Gibbsit të formimit të embrionit nga përmasa e embrionit r , me qëllim që të përcaktohet prania e ekstremumit, barazohet derivati me zero,

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = \frac{4\pi r^2}{V_m} (\mu_l - \mu_a) + 8 \pi r \sigma_s = 0$$

Prej këtej rrjedh,

$$\mu_a - \mu_l = \frac{2\sigma V_m}{r_{kr}^2} \quad (\text{II. 203})$$

ku r_{kr}^2 është rrezja kritike e embrionit në pikën ekstreme.

Duke e shprehur potencialin kimik të lëngut dhe të avullit të tij nëpërmjet shtypjejeve përkatëse të avujve kemi:

$$\ln \gamma_{kr} = \ln \left(\frac{P_{kr}}{P_s} \right) = \frac{2\sigma V_m}{r_{kr} RT}, \quad (\text{II. 204})$$

ku γ_{kr} është shkalla kritike e tejpgopjes.

Në këtë mënyrë kushti i ekstremumit të varësisë energjike të formimit të embrionit nga përmasa, përputhet me ekuacionet e Kalvinit (II. 184). Gjatë lindjes së embrionit të kondensimit shtypja e avullit të tejpgopur p_{kr} (kritikja) duhet të jetë e barabartë me shtypjen e avullit të ngopur P_d mbi sipërfaqen e embrionit. Përmasa r_k e embrionit në këto kushte quhet përmasë kritike.

Për të zgjidhur problemin, nëse ekstremumi i varësisë që studiohet është maksimum apo minimum, gjejmë derivatin e dytë të energjisë së Gibbsit:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} = \frac{8\pi R r_{kr}}{V_m} (\mu_l - \mu_a) + 8\pi\sigma \quad (\text{II. 205})$$

Vendosim, në këtë ekuacion, vlerën e ndryshimit të potencialeve kimike nga (II. 203) :

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} = \frac{8\pi r_{kr}}{V_m} \left(- \frac{2\sigma V_m}{r_{kr}} \right) + 8\pi\sigma = -8\pi\sigma \quad (\text{II. 206})$$

Shenja negative e derivatit të dytë tregon se funksioni $\Delta G = f(r)$ kalon nëpër maksimum. Kjo varësi është treguar në figurën II. 27. Nga figura rrjedhe se energjia e Gibbsit, që harxhohet për formimin e embrionit të kondensimit me rreze kritike r_{kr} , ka vlerë positive maksimale. Maksimumi I funksionit dëshmon për ekuilibrin e paqëndrueshëm ndërmjet dy fazave, në pikën e dhënë.

Sjellja e embrioneve të kondensimit, në sistemet që ndodhen në gjëndje metastabël, kuptohet lehtë , duke parë varësinë, që paraqitet në figurën II. 27 dhe duke parë ekuacionin (II. 204), që

i përgjigjet ekuilibrit në pikën kritike. Në qoftë se shkalla e tejngopjes γ është më e vogël se kritikja, atëherë embrionet që lindin avullohen (treden) vetvetiu. Përmasat e tyre janë më të vogla se kritikja, prandaj energjia e Gibbsit zvogëlohet me zvogëlimin e përmasës së embrionit. Tretësira oose avulli i tejngopur, në këto kushte, është e përshtatshme të paraqitet si sistem heterogjenodispers, në të cilin janë të pranishëm një shumicë embrionesh të fazës së re që formohen dhe zhduken me shpejtësi konstante.

Në pikën kritike paqëndrueshmëria e ekuilibrit shfaqet me faktin se ekziston probabiliteti i njëjtë i lindjes dhe i zhdukjes së embrioneve të kondensimit.

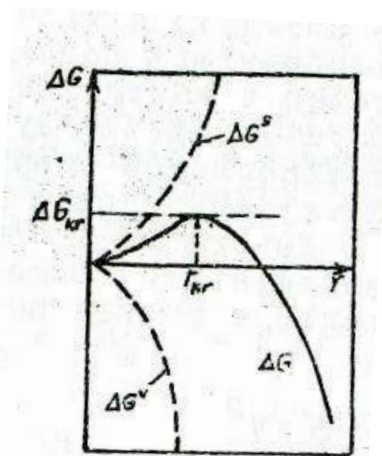


Fig. II. 27. Varësia e energjisë së Gibbsit të formimit të embrionit nga rrezja e tij.

Në qoftë se shkalla e tejngopjes është më e madhe se vlera kritike, atëherë embrionet që lindin, rriten vetvetiu. Energjia e Gibbsit (shih fig. II. 27) zvogëlohet me rritjen e përmasave të embrioneve, mbi vlerën kritike, që i përgjigjet ekuilibrit, në përputhje me ekuacionin e Kelvinit dhe formimi i embrioneve të reja ndërpritet. Gjëndja e dhënë e sistemit, gjithashtu, është e qëndrueshme, sepse në sistem ndodhin procese të vazhdueshme të rritjes dhe zhdukjes së thërmijave të fazës disperse. Një pjesë e thërmijave rritet për llogari të zhdukjes së të tjerave.

Energjia kinetike e Gibbsit e formimit të embrioneve të kondensimit i përgjigjet pikës kritike, maksimumit të funksionit $\Delta G = f(r)$. Për këtë kusht ekuacioni (II. 202) kalon në trajtën:

$$\Delta G_{kr} = \frac{4}{3} \frac{\pi r_{kr}^3 \sigma}{V_m} \left(- \frac{2 \sigma V_m}{r_{kr}} \right) + 4 \pi r_{kr}^2 \sigma = - \frac{8}{3} \pi r_{kr}^2 \sigma + 4 \pi r_{kr}^2 \sigma = 4 \pi r_{kr}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3} \sigma \right)$$

ose,

$$\Delta G_{kr} = \frac{1}{3} \sigma S_{kr} \quad (\text{ II. 207})$$

Në këtë mënyrë energjia e Gibbsit e formimit të embrioneve gjatë kondensimit homogjen është e barabartë me një të tretën e energjisë sipërfaqësore. Pjesa tjetër që mbetet, d.m.th. dy të tretat e punës së formimit të sipërfaqes kompensohen nga komponentja kimike e energjisë, e cila kushtëzohet nga fakti se sa është i favorshëm i “ dobishëm” shndërrimi nga pikpamja energjitike. Duke vendosur në ekuacionin (II. 207) vlerën e rrezes nga ekuacioni (II. 204) marrim:

$$\Delta G_{kr} = \frac{16 \pi \sigma^3 V_m^2}{3 R^2 T^2 \ln^2 \gamma_{kr}} \quad (\text{ II. 208})$$

Nga ky relacion del që energjia e formimit të embrionit të kondensimit varet nga shkalla e tejngopjes. Po ashtu nga shkalla e tejngopjes varet edhe përmasa e rrezes kritike të embrionit.

Sa më e lartë të jetë shkalla e tejngopjes, aq më e ulët është energjia e Gibbsit e formimit të embrioneve dhe aq më të vogla janë përmasat e embrioneve që formohen dhe që janë të afta për tu rritur më tej.

Nga relacioni (II. 208) duket që energjia e formimit të embrionit të kondensimit varet shumë nga tensioni ndërfaqësor σ , i cili mund të ketë vlera të vogla, vecanërisht në mjediset e lëngëta. Tensionin ndërfaqësor mund të zvogëlohet deri në vlera shumë të vogla, duke siguruar një adezion të mjaftueshëm të thërmijave me mjedisin. Gjatë nxjerrjes së relacioneve (II. 201) – (II. 208) u muar në shqyrtim vetëm një embrion dhe nuk u mor parasysh komponentja entropike e energjisë së formimit të embrioneve (lindja e masës së embrioneve) që zvogëlon energjinë e formimit të fazës së re. Për vlera të vogla të tensionit ndërfaqësor komponentja entropike mund të kompensojë energjinë sipërfaqësore dhe të sigurojë dispergimin e vetvetishëm (shenja negative e ndryshimit të energjisë së Gibbsit të formimit të fazës së re).

Parametrat e embrioneve të ngurta, që formohen në fazën e lëngët, gjatë tejftohjes mund të vlerësohen me anë të ekuacioneve të avujve të tejngopur. P.sh. përcaktimi përmasës kritike të embrionit bëhet me anë të ekuacionit (II. 203), duke shkruar paraprakisht ndryshimin e potencialeve kimike të lëndëve në gjëndjen e ngurtë dhe të lëngut. Meqënëse ky ndryshim është :

$$\mu_l - \mu_{ng} = \Delta H_{shk} - T \Delta S_{shk},$$

$$\Delta S_{shk} = \frac{\Delta H_{shk}}{T},$$

atëherë,

$$\mu_l - \mu_{ng} = \frac{\Delta H_{shk} \Delta T}{T_{shk}}, \quad (\text{II. 209})$$

ku, $\Delta T = T_{shk} - T$ është tejftohja.

Duke vendosur (II. 209) tek (II. 203), kemi :

$$r_{kr} = \frac{26V_m T_{shk}}{\Delta H_{shk} \Delta T}, \quad (\text{II.210})$$

d.m.th sa më e madhe të jetë tejftohja aq më e vogël është përmasa e embrionit kritik.

Edhe relacionet sasiore për kondensimin heterogjen nxirren në mënyrë të ngjashme. Për këtë përdoren përfytyrimet mbi lagjen e sipërfaqes së huaj të bërthamave të kondensimit.

Relacionet që nxirren për këtë rast tregojnë se edhe gjatë kondensimit heterogjen, energjia e Gibbsit e formimit të embrioneve është sa një e treta e energjisë sipërfaqësore. Proceset e adezionit dhe të lagjes (të bashkëveprimit ndërmjet fazës së re dhe sipërfaqes së huaj) e ulin energjinë e formimit të embrioneve, dhe sa më i fuqishëm të jetë adezioni dhe lagia aq më e vogël do të jetë shkalla e tejngopjes që është e domosdoshme për procesin e kondensimit.

Puna e procesit heterogjen të formimit të embrioneve nga avulli i tejngopur është aq herë më e vogël se puna e procesit heterogjen sa herë vëllimi i embrionit, d.m.th. vëllimi i pikës mbi sipërfaqen e bërthamës së kondensimit është më i vogël se vëllimi i sferës që ka po atë kurbëzim.

Shfaqja e ngarkesës në sistemin metastabël con gjithashtu në uljen e energjisë së Gibbsit të formimit të embrioneve. Sipas ekuacionit të Lipmanit tensioni sipërfaqësor, p.sh. në kufirin e pikës me ajrin, zvogëlohet me rritjen e potencialit elektrik të sipërfaqes. Sa më e madhe të jetë ngarkesa, aq më tepër ai zvogëlohet. Në këtë mënyrë embrionet që kanë ngarkesa formohen për shkallë më të vogël tejngopjeje. Shtypja e avullit të ngopur mbi to është më e vogël se ajo

e llogaritur sipas ekuacionit (II. 204). Ky fakt shfrytëzohet për të shkaktuar kondensime në dhomën e Vilsonit.

3. DY STADET E FORMIMIT TË FAZËS SË RE

Studimi i kinetikës së formimit të fazës së re tregon se ky proces përbëhet nga dy stade të njëpasnjëshme: të formimit të qendrave të kondensimit (embrioneve) dhe të rritjes së embrioneve.

Shpejtësitë e të dyja stadeve varen nga natyra e komponentëve të sistemit, shkalla e tejngopjes të tij, tejftohja etj. Të dyja stadet nga ana e tyre përfshijnë lindjen e qendrave të kondensimit (shpejtësia e të cilëve përcaktohet nga teoria e fluktuacioneve me anë të probabilitetit të formimit të këtyre qendrave) dhe vendosjen e lëndës në qendrën e kondensimit, që siguron formimin e embrioneve të qëndrueshme.

Sipas teorisë moderne, shpejtësia i e lindjes së qendrave të kondensimit është përpjestimore me probabilitetin e lindjes së tyre

$$I = A_1 \exp \left[- \frac{\Delta G_1}{RT} \right], \quad (\text{II. 211})$$

kurse shpejtësia U e vendosjes së lëndës mbi qendrat e kondensimit që lindin

$$U = A_2 \exp \left[- \frac{E_\eta}{RT} \right], \quad (\text{II. 212})$$

Ku A_1 dhe A_2 janë koeficiente përpjestueshmërie; ΔG_1 është energjia e Gibbsit e formimit të embrionit (II. 207); E_η është energjia e aktivizimit të rrjedhjes viskoze, d.m.th. energjia e kalimit të lëndës nga faza fillestare mbi sipërfaqen e embrionit.

Meqënëse viskoziteti I sistemit është:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{E_\eta}{RT} \right], \quad (\text{II. 213})$$

ku η_0 është një konstante që ka përmasat e viskozitetit, atëherë shpejtësia e vendosjes së lëndës mbi qendrën e kondensimit është në përpjestim të zhdrejtë me viskozitetin e sistemit.

Shpejtësia e përgjithshme e formimit të qendrave të kondensimit (embrioneve) është përpjestimore me prodhimin e probabiliteteve të treguara më sipër, sepse karakterizon dy procese të njëpasnjëshme. Vlera e saj është më e vogël se ajo e shpejtësive që e përbëjnë atë.

$$V_1 = IU = A_3 \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right) \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) = A_3 \exp\left(-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}\right), \quad (\text{II. 214})$$

Ku $A_3 = A_1 A_2$ është koeficient përpjestueshmërie.

Analiza e këtij ekuacioni të përdorur për kristalizimin e lëngut të tejftohur tregon se me rritjen e shkallës së tejftohjes shpejtësia e lindjes së qendrave të kristalizimit rritet (zvogëlohet ΔG_1) dhe zvogëlohet shpejtësia e vendosjes së lëndës (rritet viskoziteti). Për një karakter të tillë të varësisë, në kurbën e ndryshimit të shpejtësisë së formimit të qendrave të kristalizimit nga temperatura, duhet të shfaqet një maksimum (fig. II. 28). Kështu p.sh tek piretri (ekstrakt nga vaji i luleve), në temperaturë shkrirjeje 129 °C, kur mungojnë bërthamat e huaja të kondensimit, qendrat e kristalizimit fillojnë të lindin për temperaturë më të ulët se 80 °C, kurse maksimumi i shpejtësisë së formimit të qendrave të kondensimit arrihet në temperaturën 40 °C, d.m.th. për një tejftohje prej 90 °C.

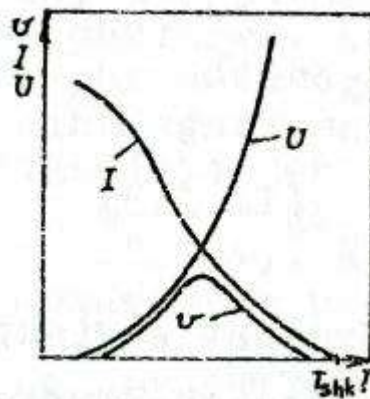


Fig. II. 28. Varësia shpejtësisë së lindjes së qendrave të kristalizimit I, e shpejtësisë së vendosjes së lëndës U mbi to dhe e shpejtësisë së përgjithshme të formimit të qendrave të kondensimit v nga temperature në lëngun e tejftohur.

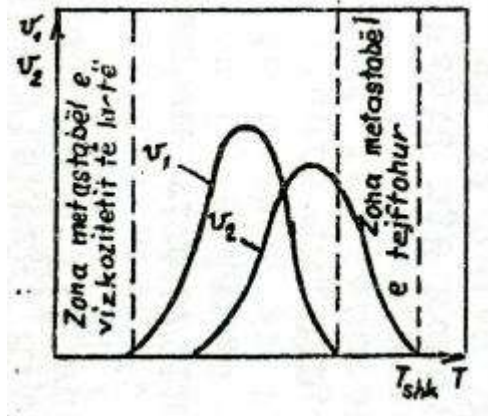


Fig. II. 29. Varësia e shpejtësisë së formimit të embrioneve v_1 dhe e shpejtësisë së rritjes së kristaleve v_2 , nga temperatura në lëngun e tejftohur.

Pas formimit të qëndrave të kristalizimit bëhet rritja e mëtejshme e tyre, që është stadi i dytë i formimit të fazës së re. Ai mund të zhvillohet për çfarëdo shkallë tejngopjeje. Rritja e thërmijave të ngurta nuk duhet parë thjesht si një bashkim molekular mbi sipërfaqen e embrionit kristalor, sepse probabiliteti i një bashkimi të tillë është shumë i vogël, për shkak të energjisë së ulët të bashkëveprimit. Stadi i rritjes së embrioneve, sikurse është stadi i parë, përfshin në vetvete procesin e lindjes së qëndrave dy përmasore të kondensimit mbi sipërfaqen e embrionit dhe mbartjen e lëndës mbi këto qëndra, të cilat si rrjedhojë e rritjes krijojnë shtresa të reja të lëndës mbi embrione.

Prej kësaj rrjedh që ekuacioni i shpejtësisë së rritjes së embrioneve është i njëjtë me anë të stadi të parë të procesit që është stadi i formimit të embrioneve. Ekuacioni i shpejtësisë së rritjes së embrioneve ka trajtën

$$V_2 = B \exp \left(- \frac{\Delta G_2}{RT} \right) \exp \left(- \frac{E_\eta}{RT} \right) = B \exp \left(- \frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT} \right), \quad (\text{II. 215})$$

ku B është koeficienti i përpjestueshmërisë, ΔG_2 është energjia e Gibbsit e formimit të qëndrave dypërmasore të kondensimit. E_η është energjia e aktivizimit të rrjedhjes viskoze.

Varësia e shpejtësisë së rritjes së embrioneve nga shkalla e tejngopjes dhe e tejftohjes, gjithashtu duhet të ketë maksimum. Në figurën II. 29 tregohet varësia e shpejtësisë së formimit të qëndrave të kristalizimit V_1 dhe e rritjes së kristaleve V_2 në lëngun e tejftohur nga temperatura. Lidhja ndërmjet këtyre shpejtësive dhe vendosja e ndërsjellë e maksimumeve të tyre përcaktojnë karakterin e kristalizimit dhe strukturën e produkteve të kristalizimit. Zonat e temperaturës, që shtrihen në të dyja anët e kurbës së shpejtësisë së formimit të qëndrave të

kristalizimit V_1 , u përgjigjen zonave metastabël, në të cilat kristalizimi i vetvetishëm është i pamundur. Në zonën metastabël të temperaturës së lartë nuk formohen embrione (është e vogël shkalla e tejftohjes), por mund të rriten qendra kondensimi të futura nga jashtë, sepse temperatura në këtë zonë është më e ulët se temperatura e shkrirjes së lëndës që kristalizon. Prania e zonës metastabël me temperaturë të ulët shkaktohet nga viskoziteti i lartë i sistemit, i cili pengon bartjen e lëndës drejt qendrës së kristalizimit, kështu që qendra e kristalizimit nuk formohet.

Në rastin e përgjithshëm maksimumet e kurbave nuk përputhen sepse veprimi përpjestues i tejftohjes, gjatë formimit të qendrave të kristalizimit shfaqet më me forcë sesa gjatë rritjes së embrioneve. Po që se maksimumet janë vendosur afër me njëri- tjetrin, kjo do të thotë që lënda kristalizohe lehtë. Një varësi e tillë vërehet te metalet. Në qoftë se maksimumet janë larg, kjo tregon se lëngjet tejftohen lehtë dhe mund të kalojnë në gjëndje qelqore. Prerja pjesërisht e kurbave pasqyron faktin se lënda mund të përfitohe, në varësi nga kushtet, sin ë gjëndje qelqore ashtu dhe kristalore (seleni, squfuri). Tejftohjen e favorizon struktura e atyre lëndëve që përmbajnë lidhje kovalente të drejtuara nën kënde të caktuara. Për këto lëndë është i vogël probabiliteti i goditjeve efektive të atomeve dhe të molekulave. Për shkrirjen metalike ky faktor nuk luan rol të madh gjatë formimit të embrioneve. Pikërisht për këtë arsye ato nuk tejftohen dhe kalojnë menjëherë në gjëndje kristalore.

Rritja e viskozitetit gjate uljes së temperaturës shkakton zvogëlimin, si të shpejtësisë së formimit të embrioneve ashtu dhe të shpejtësisë së rritjes të tyre. Prandaj, glicerina, p.sh. tejftohet shumë lehtë. Në temperaturën e ngrirjes viskoziteti i saj është i lartë. Kjo vështirëson lëvizjen e molekulave, që është e nevojshme për orientimin e rregullt të tyre gjatë fluktuacioneve të dendesisë.

Përzierjet e lëndëve kristalizojnë mjaft më me vështirësi se sa lëndët e pastra individuale në gjëndje të lëngët. Kjo shpjegohet me faktin se formimi i fazës së re bëhet në atë rast kur njëkohësisht mund të mbliidhen dhe të vendosen sipas një rregulli të caktuar një shumicë relativisht e madhe molekulash të njëjta. Një mundësi e tillë zvogëlohet kur kemi përzierje të ndryshme lëngjesh. Probabiliteti i formimit të fazës së re, varet nga një shkallë e konsiderueshme dhe nga shpejtësia e tejftohjes ose nga shpejtësia e tejnngopjes. Gjatë tejftohjes së shpejtë, embrionet e fazës së re nuk arrijnë të formohen dhe sistemi kalon në gjëndje qelqore.

Kur në lëngjet e tejftohura ose në shkrirjet ka bërthama të huaja kondensimi, ulet shumë barriera e lindjes së fazës së re, rritet shpejtësia e formimit të embrioneve dhe rritet probabiliteti

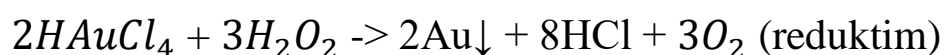
për të formuar strukturë kristalore. Mundësia e ndryshimit të shpejtësisë së formimit të embrioneve bën të mundur drejtimin e shkallës së dispersitetit në sistem. Për shpejtësi të vogël të formimit të embrioneve dhe shpejtësi të madhe të rritjes së tyre (që realizohet kur kemi shkallë të ulët të tejnngopjes ose tejftohjes) lind një numër i pakët thërrmijash, por ato janë të mëdha. Për shpejtësi të madhe të formimit të embrioneve dhe shpejtësi të vogël të rritjes së tyre përfitohen shumë thërrmija, por ë vogla.

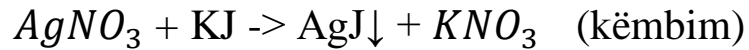
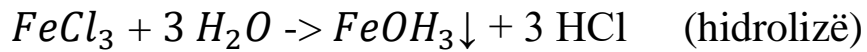
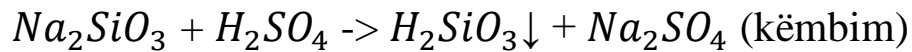
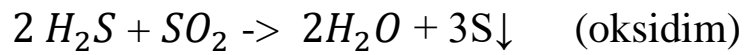
Si rregull, kur lëndët kanë tretshmëri të vogël arrihen shkallë tejnngopjeje të larta dhe shpejtësi të vogla të bartjes së lëndës (është i vogël gradienti i përqëndrimit). Kjo shkakton formimin e sistemit me dispersitet të lartë. Rritja e tretshmërisë (ulet tejnngopja dhe rritet gradienti I përqëndrimit) con në formimin e sistemit me thërrmija të mëdha . Po qe se lindja e embrioneve dhe rritja e tyre vazhdon për një kohë të gjatë atëherë formohet një sistem polidispers, sepse disa embrione vetëm formohen, kurse të tjerët rriten që nga casti i fillimit të lindjes së fazës së re. Që këtu rrjedh se kufizimi i kohës së formimit të fazës së re dhe futja e embrioneve nga jashtë, favorizojnë përftimin e sistemit monodispers. Dispersiteti mund të rregullohet, gjithashtu duke ndryshuar viskozitetin dhe duke futur lëndë të ndryshme me aktivitet sipërfaqësor që adsorbohen mbi sipërfaqen e embrioneve dhe kryejnë rritjen e tyre. Duke shtuar disa lëndë, parandalohet formimi i vetvetishëm homogjen i embrioneve.

4. SHËMBUJ TË PËRFITIMIT TË SISTEMEVE ME DISPERSITET TË LIRË

Ndër sistemet me dispersitet të lirë, që janë më të përhapura, pluhurat dhe suspensionet. Ato përfitohen me metoda të ndryshme. Metodat industrial të përftimit të pluhurave dhe të suspensioneve ndahen në metoda fiziko – mekanike dhe fiziko- kimike. Në metodat fiziko – mekanike hyjnë copëtimi dhe bluarja e materialeve të ngurta, si pulverizimi i lëngjeve. Të gjitha këto janë metoda dispergimi. Gjatë përdorimit të tyre nuk ndryshon përbërja kimike e materialeve. Nga përftimi i suspensioneve dhe i pluhurave me metodat fiziko-kimike ndryshon përbërja e materialeve. Në këto metoda hyn ajo e rduktimit të oksideve, ajo e elektrolizës së tretësirave ujore, e shpërbashkimit termik etj. Zgjedhja e metodës së përdorimit varet nga natyra e materialit, qëllimi i përdorimit, si dhe nga faktorë ekonomikë.

Në metodat fiziko – kimike hyn dhe përftimi i hidrosolveve, që bazohet në formimin e komponimeve pak të tretshme në ujë me anë të reaksioneve kimike sic janë: reaksionet e rduktimit, të oksidimit, të hidrolizës, të kombinimit etj. P.sh.:





Që të përftohen sole të qëndrueshme, është e domosdoshme të përdoren stabilizatorët, të cilët pengojnë bashkimin e thërmijave, gjë që con në koagulim, pra në prishjen e solit. Hollësi më të mëdha për realizimin konkret të përfitimit të sistemeve disperse jepen në praktikumet dhe monografite përkatëse.

III. EKUILIBRAT ADSORBTIVË

A. ADSORBIMI I GAZEVE DHE I AVUJVE MBI SIPËRFAQET HOMOGENE

1. BASHKËVEPRIMET ADSORBTIVE GJATË ADSORBIMIT FIZIK

Nga pikpamja termodinamike, adsorbimi është procesi i vetvetishëm i barazimit të potencialit kimik të lëndës në vëllimin e sistemit me lëndën e shtresës ndërfazore (sipërfaqësore). Ky process bëhet si rrjedhojë e synimit që ka energjia sipërfaqësore ose energjia e Gibbsit e gjithë sistemit për të marrë vlerën minimale.

Adsorbimi mund të shihet si bashkëveprim i molekulave të adsorbatit me qëndrat me qëndrat active të sipërfaqes së adsorbantit. Një përfytyrim i tillë i kësaj dukurie është mjaft i përshtatshëm, vecanërisht për adsorbimin mbi adsorbentët e ngurtë për të cilën lindën vështirësi lidhur me përcaktimin eksperimental të tensionit ndërfazor. Përvec kësaj një interpretim i tillë i adsorbimit hap mundësira për studimin e natyrës së bashkëveprimit adsorbktiv. Në qoftë se nuk ka bashkëveprim kimik të adsorbatit me adsorbantin, atëherë adsorbimi si rregull kryhet si rrjedhojë e zvogëlimit të vetvetishëm të energjisë sipërfaqësore te sistemit. Ky zvogëlim bëhet duke kompesuar fushën e forcave sipërfaqësore. Kur ka afri të vecantë të adsorbatit ndaj adsorbantit, adsorbimi shkaktohet nga zvogëlimi i vetvetishëm i energjisë së Gibbsit të gjithë sistemit dhe kjo mund të çojë madje dhe në rritjen e energjisë sipërfaqësore. Kjo është e mundur në këtë rast, kur ndryshimi i komponentes kimike të energjisë së Gibbsit të sistemit është më i madh se ndryshimi i energjisë sipërfaqësore. Gjatë adsorbimit kimik , ndërmjet adsorbatit dhe adsorbentit formohet lidhja kimike dhe ata e humbin individualitetin.

Proceset e adsorbimit klasifikohen sipas tipit të bashkëveprimit të adsorbatit me adsorbentin. Klasifikimi fiziko – kimik bazohet në faktin se rishpërndarja e komponentëve ndërmjet fazës vëllimore dhe shtresës sipërfaqësore mund të bëhet nën veprimin e forcave fizike ose si rrjedhojë e reaksionit kimik ndërmjet adsorbatit dhe adsorbantit. Në këtë rast reaksioni kimik mund të shihet ose si bashkëveprim kimik i atomeve (molekulave) ose si bashkëveprim jono-shkëmbyes. Sipas klasifikimit fiziko – kimik kemi adsorbim fizik (molekular), kemi sorbim (bashkim kimik të atomit apo molekulës) dhe shkëmbim jonik. Këtu do të shohim kryesisht adsorbimin e gazeve dhe avujve.

Gjatë adsorbimit fizik bashkëveprimi i adsorbentit dhe adsorbatit realizohet me anë të forcave vandervalsiane dhe me anë të lidhjeve hidrogjenore. Këto forca adsorbitive sigurojnë tërheqjen

e atomeve (molekulave). Nga ana tjetër, në afërsi të mëdha shfaqen forcat e shtytjes, që veprojnë në largësi të vogla.

Forcat e Vandervalsit përfshijnë në vetvete tri lloje bashkëveprimi: atë të dispersionit (veprimi i forcave të Londonit), që është më kryesori, atë të orientimit (forca e Kesonit) dhe atë të induksionit (forca e Debait). Këto të fundit kontribuojnë në masën 5 % në forcat Vandervalsiane. Karakteristike është se për të tri llojet e forcave vandervalsiane plotësohet I njëjti ligj I ndryshimit të energjisë së tërheqjes në varësi nga largësia.

$$U_t (r) = - \frac{C}{r^6} \quad (\text{III.1})$$

ku C është një konstante.

Në largësi shumë të vogla lindin forcat e shtypjes, energjia e të cilave jepet nga relacioni empirik ;

$$U_{sh} (r) = - \frac{b}{r^m} \quad (\text{III.2})$$

ku b është një konstante empirike; m është një konstante që zakonisht merret e barabartë me 12 .

Energjia e plotë potenciale e bashkëveprimit të dy atomeve (ose molekulave) përshkruhet nga ekuacioni I Lenard- Xhonsit që bashkon relacionet (III. 1) dhe (III. 2) :

$$U (r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{c}{r^6} . \quad (\text{III. 3})$$

Gjatë adsorbimit ndodh bashkëveprimi ndërmjet atomit (molekulës) të adsorbatit me sipërfaqen me sipërfaqen e adsorbentit. Prandaj varësia e energjisë së tërheqjes nga largësia, gjatë adsorbimit, është e ndryshme nga ajo që përshkruhet nga ekuacioni (III. 3).

Kjo shpjegohet me faktin se forcat e dispersionit, të cilat japin ndihmesën kryesore në bashkëveprim, kanë karakter aditiv. Prandaj, në qoftë se një atom bashkëvepron me një sistem atome prej 2,3,4 e më shumë atome, energjia e bashkëveprimit do të jetë përkatësisht 2,3,4 herë më e madhe se energjia e bashkëveprimit të dy atomeve (III.1).

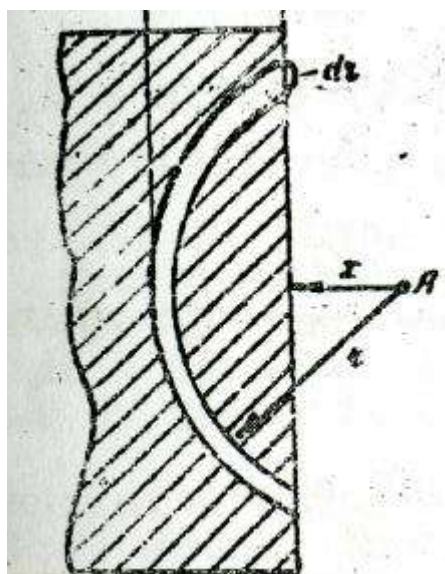


Fig. III.. Përcaktimi i energjisë së tërheqjes së atomit A nga adsorbenti i ngurtë.

Në këtë mënyrë, për të llogaritur energjinë e bashkëveprimit gjatë adsorbimit duhet të bëhet mbledhja e energjisë së bashkëveprimit të atomit që adsorbohet, me secilin atom të adsorbentit. Llogaria thjeshtësohet, po qe se zëvendësohet shuma me integralin. Për këtë duhet të supozohet se sipërfaqja e adsorbentit ka një syprinë infinit të madhe në krahasim me syprinën që zë atomi (molekula) i adsorbuar dhe se veprojnë vetëm forcat e dispersionit, që kanë karakter aditiv. Në figurën III.1 tregohet skema me të cilën llogaritet energjia e bashkëveprimit (që u pa më sipër). Vlera e x -it tregon largësinë e atomit A që adsorbohet nga sipërfaqja e adsorbentit, kurse r është largësia e atomit A nga atomet e vecanta të adsorbentit. Meqënëse energjia e përgjithshme e bashkëveprimit gjatë adsorbimit $U_a ds$ jepet nga shuma e energjisë së bashkëveprimit të atomit të adsorbuar, me të gjithë atomet në vëllimin e adsorbentit, atëherë:

$$dU_{ads} = U_t n dV, \quad (\text{III. 4})$$

ku n është numri i atomve (molekulave) në njësinë e vëllimit të adsorbentit, dV rritja e vëllimit të adsorbentit.

Vlera dV mund të përcaktohet me anë të sipërfaqes së segmentit sferik,

$$s = 2\pi r k \quad \text{ose} \quad s = 2\pi r (r-x),$$

Atëherë,

$$dV = 2\pi r (r-x) dr \quad (\text{III.5})$$

Duke vendosur në ekuacionin (III. 4) vlerën e U_t dhe të dV nga ekuacionet (III. 1) dhe (III.5) marrim,

$$dU_{\text{ads}} = - \frac{C}{r^6} n 2\pi r (r-x) dr = - \frac{2\pi C_n}{r^5} (r-x) dr.$$

Integrojmë nga kufijtë $r = x$ deri në $r = \infty$.

$$U_{\text{ads}} = - 2 \pi C_n \int_x^\infty \frac{r-x}{r^5} dr = -2\pi C_n \left(\int_x^\infty \frac{dr}{r^4} - \int_x^\infty \frac{x dr}{r^5} \right) = - 2\pi C_n \left(\frac{1}{3x^3} - \frac{1}{4x^4} \right) = - 2 \pi C_n \frac{1}{12x^3}.$$

Përfundimisht ,

$$U_{\text{ads}} = - \frac{\pi C_n}{6x^3} . \quad (\text{III. 6})$$

Energjia tërheqëse e adsorbimit zvogëlohet me rritjen e largësisë dhe ky zvogëlim bëhet në përpjestim me fuqinë e tretë të largësisë x , në vend të fuqisë së gjashtë, që bëhet në rastin kur bashkëvepronin vetëm dy atome. Një varësi e tillë tregon se energjia e tërheqjes zvogëlohet më ngadalë gjatë adsorbimit dhe se forcat e adsorbimit veprojnë në largësi më të madha. Ekuacioni (III. 6) është shfrytëzuar nga Londoni dhe më pas nga shkenctarë të tjerë për të vërtetuar natyrën dispersive të forcave të adsorbimit dhe lidhjen e energjisë së adsorbimit me vetitë e molekulave të adsorbuar dhe adsorbentit.

Energjia e plotë potenciale e bashkëveprimit gjatë adsorbimit mund të shprehet me ekuacionin:

$$U (x) = \frac{b}{x^m} - \frac{\pi C_n}{6x^3} \quad (\text{III. 7})$$

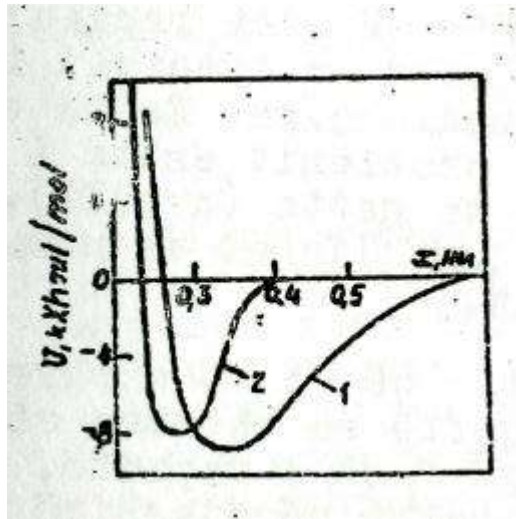


Fig. III.2. Kurba potenciale e adsorbimit të argonit në grafit (1) dhe bashkëveprimi I atomeve të argonit dhe të karbonit (2)

Në figurën III.2 jepet varësia nga largësia e energjisë potenciale të bashkëveprimit të atomit të karbonit me sipërfaqen e grafitit (kurba 1). Për krahasim jepet dhe kurba e bashkëveprimit të atomit të vecantë të argonit me atomin e karbonit (kurba 2). Kurbat (1) dhe (2) janë të ngjashme, megjithatë sikurse duket edhe nga figura, veprimi i forcave adsorbitive shtrihet në largësi më të madhe. Energjia potenciale e sistemit në pikën e minimumit praktikisht është e barabartë me energjinë e adsorbimit. Nga sa pamë lidhur me natyrën e bashkëveprimit adsorbitiv del një përfundim i rëndësishëm praktik. Adsorbati duhet të adsorbohet më mirë në të carat dhe poret, po qe se ka epërsi bashkëveprimi i dispersionit. Kjo do të ndodhë për arsye se pranë molekulës së adsorbuar në carjet dhe poret ndodhet një numër I madh atomesh (molekulash) të adsorbentit. Përveç kësaj nga ekuacionet (III. 6) dhe (III. 7) del se sa më shumë atome të përmbajë molekula e adsorbatit, aq më fort tërhiqet ajo nga adsorbenti. Në qoftë se në bashkëveprimin adsorbitiv japin ndihmesë të dukshme forcat elektrostатike , atëherë ngarkesat pozitive dhe negative në carjet dhe poret kompesojnë njëra – tjetrën dhe potenciali më i madh adsorbitiv shfaqet në majat, vecanërisht kur formohen lidhje hidrogjenore.

2 . LIGJI I HENRIT

Ekuacioni i përgjithshëm termodinamik i adsorbimit është ekuacioni themelor i adsorbimit i Gibbsit (II.57). Ai lidh ndryshimet e tensionit sipërfaqësor dhe të potencialeve kimike të komponenteve të sistemit. Këtu do të shohim shpërndarjen e lëndës në vëllim dhe në shtresën sipërfaqësore nga pikpamja termodinamike nëpërmjet rrugës së kalimit nga potencialet kimike (potenciali i adsorbimit) në aktivitetet termodinamike. Është e qartë që një shikim I tillë I problemit është I drejtë si për sistemet në fazë të gaztë (avullt), ashtu edhe për tretësirat që nuk lidhen me ndryshimin e tensionit sipërfaqësor.

Ligjet e adsorbimit që do të shohim më poshtë, nxirren lehtë, në qoftë se, shtresa sipërfaqësore përfytyrohet si një fazë e vecantë, në të cilën aktivitetet e adsorbatit në pjesë të ndryshme të fushës së adsorbimit barazohen sikurse ndodh në kufirin ndarës lëng- gaz ose lëng – lëng. Sipërfaqja e trupave të ngurtë është gjeometrikisht dhe kimikisht heterogjene (ka ashpërsi, defekte etj) prandaj për të nxjerrë ligjmëritë më të thjeshta të adsorbimit duhet të supozojmë që sipërfaqja e adsorbantit është homogjene dhe shpërndarja e adsorbatit bëhet duke formuar një shtresë mono molekulare. Kështu, në qoftë se, shtresa sipërfaqësore përfytyrohet si një fazë e vecantë atëherë procesi i rishpërndarjes së lëndës mund të shihet si barazim i potencialit kimik μ të saj në shtresën adsorbitive, me potencialin kimik μ^0 të saj në vëllim, derisa $\mu = \mu^0$.

Duke shfrytëzuar përkufizimin e aktivitetit termodinamik

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \text{ dhe } \mu = \mu^0 + RT \ln a,$$

për kushtet e,

$$\frac{\mu}{a} = \exp \left(- \frac{\mu^0 - \mu^0}{RT} \right) = K_H' \quad (\text{III.8})$$

Ku μ^0 dhe μ^0 janë përkatësisht potenciali kimik i lëndës që shpërndahet në shtresën adsorbitive dhe në vëllim në gjëndje standarte; a dhe a , janë përkatësisht aktiviteti i lëndës që shpërndahet, në shtresën adsorbitive dhe në vëllim. K_H është konstantja e shpërndarjes, e quajtur konstantja Henri; ajo nuk varet nga përqëndrimi.

Për joelektrolitët (përfshirë këtu gazet dhe avujt) $a = C$ dhe atëherë,

$$\frac{\Delta \gamma}{C \gamma} = K_H', \quad A = \frac{K_H C \gamma}{\gamma} \text{ ose } D = \frac{A}{C} = \frac{K_H \gamma}{\gamma}, \quad (\text{III. 9})$$

Ku A është vlera e adsorbimit, pra është përqëndrimi i adsorbantit në shtresën adsorbitive ose sasia e lëndës në shtresën adsorbitive, që i takon njësisë së sipërfaqes (ose njësisë së masës së adsorbentit) ; C është përqëndrimi në vëllim; γ dhe γ është përkatësisht koeficienti i aktivitetit të adsorbatit në shtresën adsorbitive dhe në vëllim; D është koeficienti i shpërndarjes.

Ekuacionet (III. 8) dhe (III. 9) pasqyrojnë në trajtë të përgjithshme izotermën e adsorbimit, për përqëndrime të ndryshme. Megjithatë, koeficientët e aktivitetit si dhe vlera e adsorbimit, varen nga përqëndrimi, kurse lloji i varësisë, në shumicën e rasteve nuk njihet (sjellja e elektrolitëve do të shihet kur të përshkruhet adsorbimi prej tretësirave). Meqënëse për tretësirat me hollim infinit (ose për shtypje të vogla të gazeve apo avujve koeficientët e aktivitetit janë të barabarta me njësinë, atëherë në bazë të ekuacionit (III. 9) mund të formulohet ligjshmëria që vijon: gjatë hollimit të sistemit (ose zvogëlimit të shtypjes) koeficienti I shpërndarjes synon drejt një vlere konstante të barabartë me konstanten e shpërndarjes së Henrit. Ky është dhe ligji i Henrit . Ky ligj, në lidhje me vlerën e adsorbimit A , shkruhet :

$$A = K_H C , \quad A = K'_H p \quad \text{(III. 10)}$$

ku p është shtypja e gazit ose e avullit, e cila është e lidhur me përqëndrimin sipas ekuacionit të Klapeiron – Mendelejevit për gazin ideal $p = cRT$ d.m.th $K_H = K'_H RT$.

Ekuacionet (III. 10) janë ekuacionet e izotermës së adsorbimit të lëndës për përqëndrime të vogla. Sipas tyre ligji i Henrit mund të formulohet: vlera e adsorbimit për shtypje të vogla të gazit (ose përqëndrime të lëndës në tretësirë) është në përpjestim të drejtë me shtypjen (përqëndrim). Kjo varësi tregohet në figurën III. 3. Për adsorbimin mbi adsorbentët e ngurtë, zona e veprimit të këtij ligji është e vogël për arsye të heterogjenitetit të sipërfaqes. Por edhe në sipërfaqen homogjene, më rritjen e përqëndrimit të lëndës osë shtypjes së avujve, vërehet një shmangie nga varësia drejtvizore. Kjo lidhet me faktin se gjatë adsorbimit pozitiv, përqëndrimi i lëndës në shtresën sipërfaqësore rritet më shpejt se rritja e tij në brëndësi të vëllimit. Prandaj edhe koeficienti I aktivitetit të adsorbatit mbi sipërfaqen e adsorbentit, fillon të shmanget më përpara se ai të marrë vlerën 1. Për përqëndrime të vogla të lëndës që shpërndahet, shmangiet nga ligji i Henrit shkaktohen kryesisht nga fakti se në c 'raport qëndron bashkëveprimi i molekulave me njëra – tjetrën në krahasim më bashkëveprimin me sipërfaqen e adsorbentit.

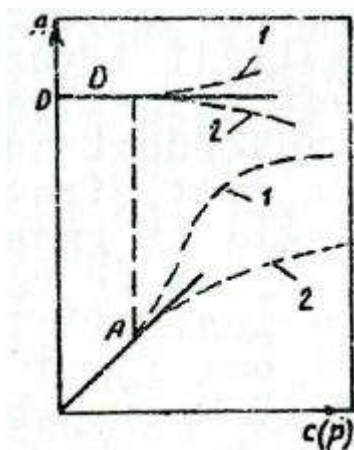


Fig. III.3. Izoterma e adsorbimit e Henrit 1 dhe 2 janë përkatësisht shmangiet positive dhe negative nga ligji i Henrit.

Në qoftë se bashkëveprimi koheziv i adsorbatit është më i madh, atëherë shmangia nga ligji i Henrit është negative. Pra koeficientet e aktivitetit janë më të vogla se njësia (shmangiet positive nga ligji i Raulit) dhe koeficienti i shpërndarjes D rritet (kurba 1 në fig. III. 3). Në qoftë se është më i fortë bashkëveprimi adsorbat – adsorbent, atëherë shmangia nga ligji i Henrit është pozitive (shmangia negative nga ligji i Raulit) dhe koeficienti i shpërndarjes zvogëlohet (kurba 2).

Me rritjen e mëtejshme të përqëndrimit të adsorbatit ose shtypjes së avujve të tij, sipërfaqja e lirë e adsorbentit zvogëlohet dhe kjo sjell si rrjedhojë uljen e aftësisë reaguese të saj. Kjo e fundit shprehet në rritjen e koeficientëve të aktivitetit të adsorbatit mbi sipërfaqen e adsorbantit (kurbat në fig. III. 3 përkulen nga boshti i abshisave).

Koeficientet e aktivitetit të adsorbatit në shtresën sipërfaqësore përcaktohen nga izoterma eksperimentale e adsorbimit. Konstantja e Henrit gjëndet duke ekstrapoluar koeficientin e shpërndarjes për përqëndrime që shkojnë drejt zeros. Në qoftë se njihet koeficienti i aktivitetit, të lëndës që shpërndahet në vëllim, atëherë nga ekuacioni (III. 9) përcaktohet lehtë koeficienti i aktivitetit të komponentit në shtresën sipërfaqësore. Problemi i kundërt, d.m.th. përfitimi i izotermës së adsorbimit kërkon njohjen e ligjshmërisë së ndryshimit të koeficientëve të aktivitetit nga eksperimente të pavarura. Zgjidhja e këtij problemi është e ndërlikuar.

Sipas rregullës së fazave të Gibbsit (II. 163) parametrat e ekuilibrit të sistemeve heterogjene varen nga dispersiteti (ose sipërfaqja specifike). Për sistemet adsorbitive kjo varësi shprehet

nëpërmjet zvogëlimit të përqëndrimit të lëndës në vëllim, kur rritet sipërfaqja specifike e adsorbentit . Në qoftë se në një sistem të tillë përmbajtja e lëndës, që shpërndahet, është konstante, atëherë:

$$A m_{S_{sp}} + CV = B,$$

ku m është masa e adsorbentit; S_{sp} është sipërfaqja specifike e adsorbentit; V është vëllimi i fazës prej së cilës del (nxirret) lënda; B është sasia konstante e lëndës në sistem.

Duke pasur parasysh ekuacionin (III.10), përqëndrimi i lëndës në fazën vëllimore është:

$$C = \frac{B}{K_H m_{S_{sp}} + V} \quad (III. 11)$$

Nga relacioni (III. 11) rrjedh që, me rritjen e sipërfaqes specifike (dispersitetit), kur sasia e adsorbentit në sistem është konstante, përqëndrimi i tij në vëllim zvogëlohet dhe zvogëlohet aq më shumë sa më e madhe të jetë konstantja e Henrit dhe sa më i vogël të jetë vëllimi i fazës.

3. ADSORBIMI MONOMOLEKULAR. IZOTERMA E ADSORBIMIT E LËNGMYRIT.

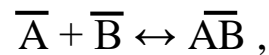
Shmangiet nga ligji i Henrit, që shprehen me ndryshimet e koeficientëve të aktivitetit në fazat, zakonisht bëjnë të pamundur përshkrimin dhe parashikimin e ecurisë së izotermave me rritjen e përqëndrimit (shtypjes) të adsorbentit. Që të përfitohet izoterma teorike e adsorbimit, që përshkruan një zonë më të gjerë të përqëndrimeve, duhet të përfytyrohet mekanizmi i adsorbimit dhe modelet konkrete.

Shpesh ndryshimi i koeficientëve të aktivitetit (ose fugacitetit) me ndryshimin e përqëndrimit (shtypjes) në brëndësi të vëllimit nuk është i konsiderueshëm. Shmangiet nga ligji i Henrit vijnë kryesisht nga fakti që koeficientët e aktivitetit të adsorbentit varen në mënyrë thelbësore nga përqëndrimi i tij në shtresën sipërfaqësore (d.m.th. nga vlera e adsorbimit ose nga shkalla e mbushjes së sipërfaqes).

Pjesën më të madhe të shmangies nga njësia të : koeficientit të aktivitetit të adsorbentit në shtresën sipërfaqësore, mund ta llogaritim duke e përfytyruar adsorbimin si reaksion kuazikimik (pothuajse kimik) ndërmjet adsorbentit të qëndrave adsorbitive të sipërfaqes të adsorbentit. Këtu qëndron ideja bazë e teorisë adsorbitive të Lëngmyrit. Kjo teori jep mundësinë që të llogariten shmangiet më të mëdha nga Ligji I Henrit, të cilat kanë lidhje me kufizimin e sipërfaqes së adsorbentit. Kufizimi i këtij parametri con në ngopjen adsorbitive të sipërfaqes së

adsorbantit me rritjen e përqëndrimit të lëndës që shpërndahet. Ky është supozimi bazë i teorisë së Lëngmyrit dhe saktësohet nga pikpamjet që vijojnë: 1. Adsorbimi është i lokalizuar (molekulat nuk zhvendosen nëpër sipërfaqe) në qendra të vecanta adsorbitive dhe në çdo qendër adsorbitive bashkëvepron vetëm me një molekulë të adsorbatit. Si rrjedhojë e kësaj formohet shtresa monomolekulare; 2. Qëndrat adsorbitive janë ekuivalente (të barazvlershme) nga pikpamja energjitike, d.m.th. sipërfaqja e adsorbentit është ekuipotenciale; 3. Molekulat e adsorbuara nuk bashkëveprojnë me njëra – tjetrën.

Për të nxjerrë ekuacionin e izotermës, nisemi nga supozimi bazë i teorisë së Lëngmyrit. Pranohet që gjatë adsorbimit ndodh ekuacioni kuazikimik ndërmjet komponentit që shpërndahet dhe qendrave adsorbitive të sipërfaqes



Ku \bar{A} janë qëndrat adsorbitive të sipërfaqes; \bar{B} është lënda që shpërndahet ; \bar{AB} është kompleksi që formohet mbi sipërfaqe.

Me rritjen e përqëndrimit (shtypjes) të lëndës B , reaksioni zhvendoset në anën e formimit të kompleksit dhe ashtu mbeten më pak qendra adsorbitive të lira . Konstantja e ekuilibrit të adsorbimit (pa marrë parasysh koeficientet e aktivitetit të lëndëve reaguese) është :

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} , \quad (\text{III. 12})$$

Në këtë relacion

$$C_{AB} = A \text{ dhe } C_A = A_0 = A_\infty - A, \quad (\text{III. 13})$$

Ku A është vlera e adsorbimit. A_∞ është kapaciteti i monoshtrësës adsorbitive ose numri i qendrave (adsorbitive që i takojnë njësisë së syprinës së sipërfaqes ose njësisë së masës së adsorbantit) ; A_0 është numri i qendrave që mbeten të lira, që i takojnë njësisë së syprinës së sipërfaqes ose njësisë së masës së adsorbentit.

Duke vendosur ekuacionin (III. 13) në ekuacionin (III. 12) marrim:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A)C} \text{ ose } A = A_\infty KC - AKC.$$

Përfundimisht kemi,

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1+KC}, \quad (\text{III.14})$$

Shprehja (III. 14) quhet ekuacioni i Langmyrit i izotermës së adsorbimit monomolekular. Meqënëse përqëndrimi I gazeve dhe I avujve praktikisht është përpjestimor me shtypjen, atëherë për gazet dhe për avujt izoterma e adsorbimit e Lëngmyrit do të marrë trajtën :

$$A = A_{\infty} \frac{K_p K}{1+K_p p}, \quad (\text{III. 15})$$

Vihet në dukje se konstantja e ekuilibrit adsorbiv në ekuacionin e lëngmyrit (K dhe K_p) karakterizon energjinë e bashkëveprimit të adsorbatit me adsorbantin (sferinë kimike ΔG^0). Sa më i fortë të jetë ky bashkëveprim, aq më e madhe është konstantja e ekuilibrit të adsorbimit ($\Delta G^0 = - RT \ln K$). Ekuacioni i adsorbimit të Lëngmyrit shpesh jepet në lidhje me shkallën e mbushjes së sipërfaqës është e barabartë me raportin e vlerës së adsorbimit A me kapacitetin e monoshtrësës A_{∞} .

$$\theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{KC}{1+KC} = \frac{C}{K'+C}, \quad (\text{III. 16})$$

$$\text{ku } K' = \frac{1}{K}.$$

Izoterma tipike e adsorbimit (e Lëngmyrit) tregohet në figurën III. 4. Të rëndësishme janë rrjedhimet që dalin nga ekstrapolimi I relacioneve (III .14) – (III. 16). Për përqëndrime ose shtypje të vogla, pra kur C (ose p) $\rightarrow 0$ kemi:

$$A = A_{\infty} K_C \quad \text{dhe} \quad \theta = KC. \quad (\text{III. 17})$$

Shprehja (III. 17) I përgjigjet ligjit të Henrit ($A_{\infty}, K = K_H$), pra vlera e adsorbimit rritet në mënyrë drejtvizore me rritjen e përqëndrimit. Në këtë mënyrë ekuacioni I Langmyrit është një relacion më i përgjithshëm, që përfshin edhe ekuacionin e Henrit. Për përqëndrime edhe shtypje të mëdha kur $KC \gg 1$ dhe $K_p p \gg 1$, ekuacionet (III. 14) – (III. 16) kalojnë në relacionin:

$$A = A_{\infty} \quad \text{dhe} \quad \theta = 1. \quad (\text{III. 18})$$

Relacioni (III. 18) I përgjigjet gjëndjes së ngopjes kur e gjithë sipërfaqja e adsorbantit mbulohet me një shtresë monomolekulare të adsorbatit . Përcaktimi eksperimental i A_{∞} jep

mundësi që të logaritet sipërfaqja specifike e adsorbentit (sipërfaqja e njësisë së masës së adsorbentit)

$$S_{sp} = A_{\infty} N_A w_0, \quad (\text{III. 19})$$

Ku A_{∞} është adsorbimi kufi, që shprehet me numrin e moleve të adsorbatit për njësinë e masës së adsorbentit; N_A është numri i Avogadros; w_0 është sipërfaqja që zë një molekulë e adsorbatit.

Varësia e pjesës së lirë të sipërfaqes së adsorbentit nga përqëndrimi i adsorbatit, për shkallë të larta të mbushjes së sipërfaqes është:

$$\theta_0 = 1 - \theta = 1 - \frac{KC}{1+KC} = \frac{1}{1+KC}$$

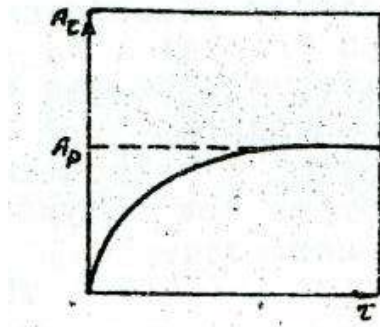


Fig. III.4. Izoterma e adsorbimit e Lëngmyrit

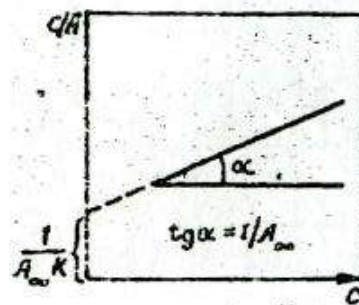


Fig. III.5 . Izoterma e adsorbimit në koordinatat e formës së linearizuar të ekuacionit të Lëngmyrit.

Për shkallë të madhe të mbushjes së sipërfaqes $KC \gg 1$ dhe,

$$\theta_0 = \frac{1}{KC}. \quad (\text{III. 20})$$

Nga ekuacionet (III. 20) duket që për shkallë të madhe të mbushjes së sipërfaqes pjesa e lirë e sipërfaqes është në përpjestim të zhdrejtë me përqëndrimin e adsorbatit në brëndësi të vëllimit.

Rezultatet eksperimentale për përcaktimin e izotermës së adsorbimit, zakonisht, përpunohen me anë të ekuacionit të Lëngmyrit të shkruar në trajtën lineare [numëruesi (III.14) vendoset në emërues, kurse emëruesi në numërues.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} * \frac{1}{C}. \quad (\text{III. 21})$$

Duke shumëzuar me AA_∞ marrim :

$$A = A_\infty - \left(\frac{1}{K} \right) D \quad (\text{III. 22})$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{C}{A_\infty}, \quad (\text{III. 23})$$

Nga varësi të tilla lineare mund të përcaktohen grafikisht dy parametrat konstantë (A_∞ dhe K) të izotermës së adsorbimit . Në figurën III. 5 tregohet izoterma tipike e adsorbimit e dhënë në koordinata sipas ekuacionit (III. 23) . Ekstrapolimi i kësaj varësie deri tek ordinata në origjinë, jep segmentin $\frac{1}{A_\infty K}$, kurse koeficienti këndor $\text{tg } \alpha$ është $\frac{1}{A_\infty}$.

Kur bëhet adsorbimi I gazeve, nga përzierja gazore, në përputhje edhe me ekuacionin e izotermës së Lëngmyrit, vlerat e adsorbimit mblidhen, kurse përqëndrimi A_0 I qëndrave të lira është i përgjithshëm për sistemin me shumë komponentë në ekujlibër. Konstantet e ekujlibrit të adsorbimit për cdo gaz shprehen kështu :

$$K_1 = \frac{A_1}{A_0 P_1}; K_2 = \frac{A_2}{A_0 P_2}; K_3 = \frac{A_3}{A_0 P_3} \text{ etj,}$$

Prej nga vlera e adsorbimit të cdo komponenti do të jetë :

$$A_1 = A_0 K_1 p_1; A_2 = A_0 K_2 p_2; A_3 = A_0 K_3 p_3 \text{ etj.}$$

Shkalla e mbushjes për komponentin e i-të do të jetë:

$$\theta_i = \frac{A_i}{A_\infty} = \frac{A_i}{A_0 + \sum_i^n A_i} = \frac{A_0 K_1 p_i}{A_0 + \sum_i^n A_0 K_i p_i},$$

Përfundimisht kemi:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_i^n K_i p_i} \quad (\text{III. 24})$$

Nga ekuacioni (III. 24) rrjedh se rritja e shtypjes së pjesshme të njërit komponent, pengon adsorbimin e komponentëve të tjerë. Kjo pengesë është aq më e fortë, sa më e madhe të jetë konstantja e tij e ekuilibrit të adsorbimit.

Të gjitha ekuacionet e shqyrtuara janë të drejta për adsorbimin monomolekular që ndodh mbi adsorbentit që I ka qëndrat adsorbitive (nxehtësia e adsorbimit ka varësi lineare nga shkalla e mbushjes θ e sipërfaqes) Tjomekini, duke shfrytëzuar ekuacionin e Lëngmyrit, gjeti ekuacionin që vijon, për shkallë mesatare të mbushjes së adsorbentit .

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 + \frac{1}{\alpha} \ln p \quad \text{ose} \quad \cos \theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 p, \quad (\text{III. 25})$$

ku α është një konstante, që karakterizon shpërndarjen lineare; K është konstantja në ekuacionin e Lëngmyrit, që I përgjigjet nxehtësisë maksimale të adsorbimit.

Ekuacioni (III. 25) zakonisht quhet izoterma logaritmike e adsorbimit.

Në qoftë se pranohet shpërndarja eksponenciale e heterogjeniteteve të sipërfaqes (nxehtësia e adsorbimit) është funksion logaritmik i mbushjes θ të sipërfaqes), atëherë për zonën e mbushjes mesatare përftohet ekuacioni I Freindlihut, që është gjetur më parë në rrugë empirike.

$$A = K p^{\frac{1}{n}}, \quad (\text{III. 26})$$

Ku K dhe $\frac{1}{n}$ janë konstante.

Ekuacioni i Freindlihut përdoret mjaft në llogaritjet inxhinierike. Më shpesh përdoret forma logaritmike e tij,

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln p. \quad (\text{III. 27})$$

4. TEORIA E ADSORBIMIT POLIMOLEKULAR

Ekuacioni i Lëngmyrit mund të përdoret vetëm për kushtet kur adsorbimi i i lëndës shoqërohet me formim të shtresës monomolekulare. Ky kusht plotësohet me mjaft rigorozitet në rastin e kemosorbimit, në rastin e adsorbimit fizik të gazeve në shtypje të vogla dhe në temperaturë mbi atë kritiken (d.m.th. kur ndodh kondensimi në sipërfaqe të adsorbantit), si dhe kur ndodh adsorbimi nga tretësirat. Kufizimi i mësipërm për përdorimin e ekuacionit të Lëngmyrit ka lidhje jo aq me përshkrimin formal të adsorbimit se sa me pamundësinë për të gjetur vlerat e vërteta të parametrave K dhe A_{∞} , që i përgjigjen kuptimit fizik të tyre.

Në shumicën e rasteve shtresa adsorbitive monomolekulare nuk e kompeson plotësisht energjinë e tepërt sipërfaqësore dhe ndikimi i forcave sipërfaqësore mund të përhapet dhe në shtresën adsorbitive të dytë, të tretë e kështu me rradhë. Kjo mundësi realizohet kur gazet dhe avujt adsorbohen në temperatura më të ulëta se temperature kritike. Në këtë rast formohen këtë rast formohen shtresa polimolekulare të lëndës mbi sipërfaqen e adsorbantit. Adsorbimi polimolekular mund të shihet si një kondensim i detyruar i avujve nën veprimin e forcave sipërfaqësore .

Në qoftë se në formimin e shtresës monomolekulare adsorbimi i zvogëlon në mënyrë të dukshme rritjen dhe rritjen e shtypjes së avujve, atëherë në zonën e shtypjeve të afërta me shtypjen e avujve të ngopur, ai fillon të rritet menjëherë dhe adsorbimi përfundon me kondensim vëllimor të avujve për $p = p_s$ (fig. III. 6).

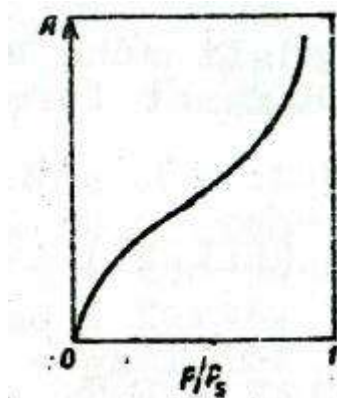
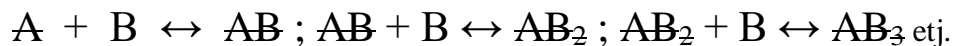


Fig. III.6. Izoterma e adsorbimit polimolekular.

Përpjekjet e para të nxjerrjes së ekuacionit të izotermës së adsorbimit polimolekular janë bërë nga Lëngmyri. Trajta e ekuacionit bazë të teorisë së përgjithshme të Lëngmyrit u propozua rreth njëzet vjet më vonë nga Brunaueri, Emeti dhe Telleri. Nga shkronjat e para të emrave të tyre kjo teori e mori emrin teoria BET. Në këtë teori, supozimi plotësues (supozimet e para u bënë kur u nxuarr ekuacioni i izotermës së Lëngmyrit) përfytyron formimin e “ komplekseve të vazhduara “ mbi sipërfaqen e adsorbentit “ komplekset e vazhduara” janë qendra adsorbitive me një , me dy, me tre etj molekula të adsorbatit. Procesi i adsorbimit mund të paraqitet në trajtë të ekuacioneve kuazikimike të njëpasnjëshme:



Konstantet e ekuilibrit të këtyre reaksioneve janë përkatësisht :

$$K_p = \frac{[AB]}{A_0 p} ; K_1 = \frac{[AB_2]}{[AB]_p} ; K_2 = \frac{[AB_3]}{[AB_2]_p} , \text{ etj}$$

Ku A_0 është përqëndrimi i qendrave adsorbitive të lira.

Nga ekuacionet që u paraqitën më sipër nxirren shprehjet e mëposhtme për përqëndrimet e komplekseve përkatëse mbi sipërfaqen e adsorbentit;

$$[AB] = K_p A_0 p$$

$$[AB_2] = K_1 [AB] p = K_p K_1 A_0 p^2$$

$$[AB_3] = K_2 [AB_2] p = K_p K_1 K_2 A^3 \quad (\text{ III. 28 })$$

Autorët e teorisë BET pranuan se në të gjitha shtresat, me përjashtim të shtresës së parë, bashkëveprojnë ndërmjet tyre molekulat e adsorbatit, ashtu sic bashkëveprojnë gjatë kondensimit. Prandaj është pranuar që :

$$K_1 = K_2 = \dots = K_L = \frac{a_l}{a_a} = \frac{1}{p_s}, \quad (\text{ III. 29})$$

ku K_L është konstantja e kondensimit të avujve e barabartë me raportin e aktiviteteve të lëndës në gjëndje të lëngët a_l dhe në gjëndjen e avujve të ngopur a_a ; është pranuar që $a_l = 1$ (gjëndja standarte) dhe $a_a = p_s$.

Për të thjeshtësuar nxjerrjen e ekuacionit përfundimtar të adsorbimit polimolekular, si dhe trajtën e tij përdoren shënimet :

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \frac{1}{p_s} = C \frac{1}{p_s} ; \frac{p}{p_s} = x \quad (\text{ III. 30})$$

Konstantja C është e barabartë me raportin e konstantes së ekuilibrit të adsorbimit (monomolekularen) me atë të kondensimit të avullit. Logaritmi i këtij raporti con në diferencën e logaritmeve të konstanteve dhe nga kjo rrjedh që konstantja C tregon ndryshimin që ka energjia e Gibbsit për proceset e adsorbimit me atë të kondensimit, d.m.th. tregon energjinë e Gibbsit të adsorbimit të pastër,

$$- \Delta G^0 = RT \ln C = RT \ln K_p - RT \ln K_L .$$

Duke pasur parasysh ekuacionet (III. 29) dhe (III. 30), nga ekuacioni (III. 28) marrim:

$$[AB_n] = K_p K_L^{n-1} * A_0 p^n = C K_L^n A_0 p^n = C A_0 \left(\frac{p}{p_s} \right)^n = C A_0 X^n$$

ose,

$$[AB] = Cx A_0 ; [AB_2] = A_0 Cx^2 ; [AB_3] = A_0 Cx^3 \dots \quad \text{etj.}$$

Numri i përgjithshëm i qëndrave aktive mbi adsorbent ose kapaciteti i monoshtrësës do të jetë :

$$\begin{aligned} A_\infty &= A_0 + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots = \\ &= A_0 + A_0 Cx + A_0 Cx^2 + A_0 Cx^3 + \dots = \\ &= A_0 [1 + Cx (1 + x + x^2 + \dots)] . \end{aligned}$$

Seria në kllapat e rumbullakëta (1 + x + x² + ...) është progression gjeometrik, që e ka shumën e termave $\frac{1}{1-x}$ për kushtet kur x < 1. Prandaj,

$$A_\infty = A_0 \left(1 + \frac{Cx}{1-x} \right) = \frac{A_0(1+Cx-x)}{(1-x)}, \quad (\text{ III. 31})$$

Vlera a adsorbimit të komponentit B është :

$$\begin{aligned}
A &= [AB] + 2[AB_2] + 3[AB_3] + \dots + = \\
&= A_0 C x + 2A_0 C x^2 + 3A_0 C x^3 + \dots = \\
&= A_0 C x (1 + 2x + 3x^2 + \dots).
\end{aligned}$$

Seria $(1 + 2x + 3x^2 + \dots)$ është derivati në lidhje me x -in e progresionit gjeometrik të mësipërm dhe shuma e termave të tij është $\frac{1}{(1-x)^2}$,

Prandaj:

$$A = \frac{A_0 C x}{(1-x)^2}, \quad (\text{III. 32})$$

Duke vendosur vlerën e A_0 nga relacioni (III. 31) në shpresën për x (III. 30), përfundimisht marrim:

$$A = \frac{A_\infty C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (\text{III. 33})$$

Relacioni (III.33) është ekuacioni bazë i teorisë së përgjithshme të Lëngmyrit dhe quhet ekuacioni i adsorbimit polimolekular BET. Me zvogëlimin e shtypjes për $\frac{p}{p_s} \ll 1$, ekuacioni BET shndërrohet në ekuacionin e adsorbimit monomolekular të Lëngmyrit i cili, për një zvogëlim të mëtejshëm të shtypjes ($p \rightarrow 0$) kalon në ligjin e Henrit. P.sh. për $\frac{p}{p_s} \ll 1$ nga ekuacioni (III. 33), kemi ;

$$A = \frac{A_\infty C \frac{p}{p_s}}{1 + C \frac{p}{p_s}} = \frac{A_\infty K_p p_s \frac{p}{p_s}}{1 + K_p p_s \frac{p}{p_s}} = A_\infty \frac{K_p p}{1 + K_p p}.$$

Kur përpunohen rezultatet eksperimentale, ekuacioni BET zakonisht përdoret në trajtë lineare:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \frac{p}{p_s}, \quad (\text{III. 34})$$

)

Nga ekuacioni (III. 34) mund të përcaktohen grafikisht dy parametrat konstantë, A_{∞} dhe C (fig. III.7). Segmenti, që pritet në boshtin e ordinatave kur ekstrapolohet varësia e paraqitur në figurën III. 7 është: $\frac{1}{A_{\infty}C}$, kurse $\text{tg } \alpha = \frac{C-1}{A_{\infty}C}$.

Duhet vënë në dukje se adsorbimi polimolekular i shumë gazeve dhe avujve nuk përputhet plotësisht me teorinë BET. Përputhja me teorinë është aq me e mirë sa më e madhe të jetë konstantja K d.m.th. sa më e madhe të jetë C ose nxehtësia e pastër e adsorbimit. Këtë e favorizon rritja e afërsisë së adsorbatit ndaj adsorbimit dhe zvogëlimi i forcave kohezive të kondensatit në sipërfaqe.

Në teorinë BET është bazuar metoda standarte e matjes së sipërfaqes specifike të adsorbentëve, të katalizatorëve, të pluhurave dhe materialeve të tjera (metoda BET). Nga të dhënat eksperimentale gjendet vlera e A_{∞} (shih fig. III. 7) dhe mandej nga ekuacioni (III. 19) llogaritet sipërfaqja specifike. Si adsorbat përdoren gazet inerte (azot, argon, kripton etj), të cilat kanë bashkëveprim ndërmolekular të dobët me sipërfaqen e adsorbantit, gjë që është në përputhje me pikpamjet fillestare të teorisë dhe siguron vërtetësinë e rezultateve të përfuara. Vlera e sipërfaqes w_0 ; që zë një molekulë e adsorbantit në monoshtrësën e mbushur, për azotin merret 0.162 nm^2 , për argonin merret 0.138 nm^2 dhe për kriptonin 0.195 nm^2 . Për rritjen e adsorbimit të këtyre gazeve, matjet bëhen në temperature të ulëta, prandaj dhe metoda BET shpesh quhet metoda e adsorbimit në temperatura të ulëta. Ekuacioni I izotermës BET jep rezultate mjaft të mira kur përdoret për shtypje relative në intervalet :

$$0.05 < \frac{p}{p_s} < 0,3.$$

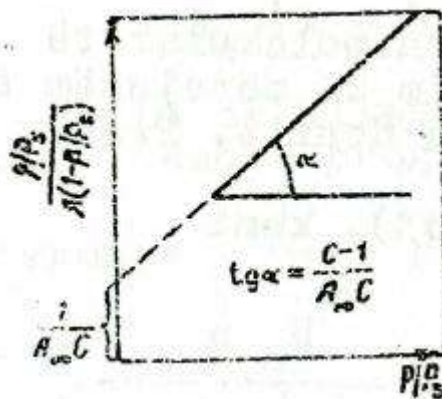


Fig. III.7. Izoterma e adsorbimit polimolekular në koordinatat e trajtës lineare të ekuacionit BET

Për $\frac{p}{p_s} < 0,05$ në rezultatet e matjeve sjell shmangia heterogjeniteti i sipërfaqes (nxjerrjes së ekuacionit BET presupozon homogjenitet të sipërfaqes). Për $\frac{p}{p_s} > 0,3$ shfaqet bashkëveprimi ndërmjet molekulave të adsorbuara.

Kufizimet që u përmendën tregojnë se të metat bazë të modeleve të adsorbimit qëndrojnë në pikpamjet që janë vënë si themel i modeleve dhe teorisë. Përveç kësaj, në teorinë BET vërehet dhe kontradikta ndërmjet neglizhimit të bashkëveprimit anësor ndërmjet molekulave në sipërfaqe, dhe supozimet se konstantet e adsorbimit në shtresat e sipërme adsorbitive janë të barabarta me konstanten e kondensimit të avujve. Sikurse dihet, konstantja e kondensimit përcaktohet nga bashkëveprimi i një molekule me mesatarisht dymbëdhjetë molekula fqinje, që e rrethojnë atë nga të gjitha anët, dhe jo me dy molekula fqinje që vendosen pranë saj sipas vertikales (një lart e një poshtë saj). Janë propozuar shumë modifikime të teorisë BET, por ato përshkruajnë vetëm variante të pjesshme të izotermave të adsorbimit. Me sa duket është vështirë të rregullohen të metat e teorisë, pa prekur thjeshtësinë e saj.

5. PARAMETRAT ENERJITIKE STANDARTE TË ADSORBIMIT MBI SIPËRFAQET HOMOJENE

Në kapitullin II. B paraqiten relacionet e përgjithshme termodinamike, me anë të të cilave, duke ditur varësinë eksperimentale, mund të përcaktohen parametrat energjitike bazë të adsorbimit; energjia e Gibbsit, entalpia dhe entropia. Përfytyrimet në formë modelesh e konkretizojnë dhe e thjeshtësojnë analizën e relacioneve dhe llogaritjen e këtyre parametrave.

Ndërmjet energjisë së Gibbsit entalpisë dhe entropisë së adsorbimit ekziston lidhja e njohur.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Zhvillimit të vetvetishëm të procesit, kur p dhe T janë konstante, I përgjigjet kushti $\Delta G < 0$.

Gjithashtu, kur adsorbohen gazet dhe avujt, entropia zvogëlohet, pra $\Delta S < 0$. Kjo ndodh për arsye se kufizohet liria e lëvizjes së molekulave; në fazën vëllimore ato lëvizin sipas të tria koordinatave, kurse mbi sipërfaqe sipas dy koordinatave. Nga ekuacioni i mësipërm del që entalpia e adsorbimit duhet gjithashtu të zvogëlohet, d.m.th. $\Delta H < 0$.

Në këtë mënyrë adsorbimi i gazeve dhe avujve, si rregull, është një proces ekzotermik, gjë kjo që vërtetohet edhe eksperimentalisht.

Në qoftë se adsorbimi i nënshtrohet ekuacioneve të Henrit dhe Lëngmyrit, d.m.th. në qoftë se konstantet e ekujlibrit të adsorbimit nuk varen nga shkalla e mbushjes së sipërfaqes së adsorbentit, atëherë energjia e adsorbimit duhet gjithashtu të zvogëlohet, d.m.th. $\Delta H < 0$.

Në këtë mënyrë adsorbimi i gazeve dhe avujve, si rregull, është një proces ekzotermik, gjë që vërtetohet dhe eksperimentalisht.

Në qoftë se adsorbimi i nënshtrohet ekuacioneve të Henrit dhe Lëngmyrit, d.m.th. në qoftë se konstantet e ekujlibrit të adsorbimit nuk varen nga shkalla e mbushjes së sipërfaqes së adsorbentit atëherë energjia standarte e Gibbsit e adsorbimit mund të llogaritet me anë të ekuacionit të izotermës së Vent Hofit.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Në qoftë se K është konstantja e Henrit, atëherë ΔG^0 karakterizon kalimin e adsorbantit nga gjëndja standarte në brëndësi të vëllimit në gjëndjen standarte të tij në sipërfaqe. Në qoftë se K është konstantja e ekujlibrit kuazikimik të ekuacionit të Lëngmyrit, atëherë ΔG^0 përcakton afërinë kimike ndërjet adsorbatit dhe qëndrave adsorbitive të adsorbentit, në përputhje të ekuacionin (III. 12).

Entalpia standarte e adsorbimit përcaktohet nga varësia eksperimentale e konstantes së ekujlibrit të adsorbimit nga temperatura, në përputhje me ekuacionin e izobares së Vant Hofit.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (\text{III. 36})$$

ku $\Delta H^0 = H_{ads}^0 - H_v^0$ është ndryshimi i entalpisë së adsorbatit mbi adsorbent me entalpinë në vëllim (ose e reaksionit kimik).

Duke pasur parasysh se ndryshimi i entalpisë varet pak nga temperatura, mund të bëjmë integrimin e ekuacionit (III. 36)

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \int \frac{1}{T^2} dT ; \ln K = - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (\text{III. 37})$$

Koeficienti këndor i varësisë lineare $\ln K - \frac{1}{T}$ (fig. III. 8) është $-\frac{\Delta H^0}{R}$ prej nga $-\Delta H^0 = R \text{ tg } \alpha$. Varësia e paraqitur në figurën III. 8 I përgjigjet vlerës negative të entalpisë së adsorbimit, gjë që tregon për clirim nxehtësie gjatë procesit të adsorbimit të gazeve dhe avujve.

Entropia standarte e adsorbimit, që i nënshtrohet ligjit të Henrit ose ekuacionit të Lëngmyrit mund të llogaritet lehtë me anë të ekuacionit (III. 38), në qoftë se njihen ΔH^0 dhe ΔG^0 [shih (III. 35) dhe (III. 37)]

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0 + RT \ln K}{T}, \quad (\text{ III. 38})$$

Përderisa ekuacioni i Lëngmyrit përshkruan adsorbimin monomolekular mbi sipërfaqen homogjene, atëherë sasia e nxehtësisë, që çlirohet nga adsorbimi I një moli lëndë është një madhësi konstante dhe nuk varet nga shkalla e mbushjes. Përveç kësaj, gjatë adsorbimit monomolekular mbi sipërfaqen homogjene, atëherë sasia e nxehtësisë, që çlirohet nga adsorbimi i një moli lëndë është një madhësi konstante dhe nuk varet nga shkalla e mbushjes. Përveç kësaj, gjatë adsorbimit molekular ndryshimit diferenciale të energjisë së Gibbsit, të entalpisë dhe të entropisë, përputhen me ndryshimet integrale të tyre.

Parametrat energjetikë standartë të adsorbimit polimolekularë, që i përgjigjen teorisë BET, llogariten me të njëjtat ekuacione që u treguan më sipër. Në lidhje me faktin që konstantja C në ekuacionin BET përfaqëson në vetvete raportin e dy konstanteve të ekuilibrit $C = \frac{K}{K_L}$, ajo mund të shihet, gjithashtu, si konstante ekuilibri. Kjo do të thotë që për llogaritje mund të përdoret po ajo izotermë dhe po ajo izobarë e Vant Hofit.

$$\Delta G_C^0 = - RT \ln C = - RT \ln \frac{K}{K_L}, \quad (\text{ III. 39})$$

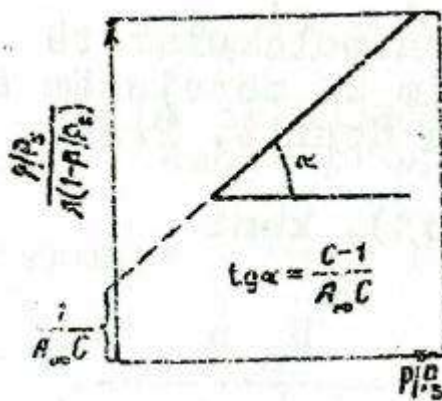


Fig. III.8. Përcaktimi I efektit termik të adsorbimi

dhe

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{K}{K_L} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_C^0}{RT^2}, \quad (\text{ III.40})$$

$$\Delta H_C^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p - RT^2 \frac{d \ln K_L}{dT} \quad (\text{III.41})$$

Nga ekuacioni (III. 41) rrjedh që termi i parë i anës së djathtë i përgjigjet entalpisë së plotë standarte të adsorbimit kurse termi i dytë i përgjigjet entalpisë së kondensimit. Në këtë mënyrë, ΔH_C^0 pasqyron entalpinë standarte të adsorbimit të pastër, si rrjedhojë e bashkëveprimit të avullit të kondensuar (lëngut) me sipërfaqen e adsorbentit. Kjo ka vend edhe për energjinë standarde të Gibbsit dhe për entropinë e adsorbimit të pastër.

Teoria BET (ekuacioni BET) përshkruan adsorbimin mbi sipërfaqen energjetikisht homogjene dhe supozon pavarsinë e nxehtësisë (entalpinë) së adsorbimit nga shkalla e mbushjes ose nga numri i shtresave në shtresën polimolekulare (një konstante kondensimi). Nga kjo rrjedh edhe për adsorbimin polimolekular në teorinë BET, vlerat e parametrave termodinamikë diferencialë dhe integralë përputhen (të llogaritur për 1 mol . K dhe C nuk varen nga shkalla e mbushjes.

Meqënëse gjatë adsorbimit fizik të gazeve dhe avujve $\Delta H^0 < 0$, atëherë rritja e temperaturës çon në zvogëlimin e konstanteve K dhe C. Gjatë adsorbimit polimolekular real, me rritjen e numrit të shtresave, konstantet e bashkëveprimit zvogëlohen $K_1 > K_2 > K_3$ (III. 28) dhe shpesh kërkohet të përcaktohen parametrat termodinamikë të adsorbimit për shkallë mbushjeje të ndryshme. Për të përcaktuar parametrat energjitikë të adsorbimit polimolekular, në bazë të të dhënave eksperimentale përdoret metodologjia e përgjithshme (kap. II. B) .

Në të njëjtat relacione mund të arrihet duke u nisur nga përfytyrimet mbi konstantet e njëpasnjëshme të adsorbimit (shih ekuacionin III. 28). Në rastin e përgjithshëm, shpërndarja adsorbitive e gazit ose e avullit , ndërmjet shtresës sipërfaqësore dhe vëllimit mund të paraqitet në trajtën e konstantes së shpërndarjes (shih ekuacionin III. 9). Në qoftë se pranohet që adsorbati është gaz ideal dhe vlera e adsorbimit A është një madhësi e fiksuar, atëherë ndryshimi i koeficientëve të aktivitetit mund të mos merret parasysh. Në këtë rast, konstantja e shpërndarjes, që përcaktohet për një shkallë të dhënë mbushjeje të adsorbentit, do të varet vetëm nga temperatura. Në ngjashmëri me ekuacionin (III. 37) mund të shkruajmë :

$$\ln K = \ln \left(\frac{A}{p} \right) = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const} \quad (\text{III. 42})$$

Shkallës së dhënë të mbushjes së adsorbantit I përgjigjet konstantja e saj e shpërndarjes adsorbitive. Meqënëse gazi që adsorbohet merret si gaz ideal, atëherë për $A = \text{const}$ kemi :

$$(\ln p)_A = \frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const} . \quad (\text{III. 43})$$

Cdo shkallë të mbushjes së adsorbentit i përgjigjet një vlerë e caktuar e ΔH^0 ose një nxehtësi diferenciale e adsorbimit, e caktuar. Kjo nxehtësi e adsorbimit është isosterike, sepse i përgjigjet kushtit $A = \text{const}$. Si rregull ajo zvogëlohet me rritjen e shkallës së mbushjes. Që të përcaktohet eksperimentalisht vlera e kësaj nxehtësie, në fillim ndërtohen izotermat e

adsorbimit për temperatura të ndryshme dhe pastaj ndërtohet grafiku i varësisë $\ln p - \frac{1}{T}$ (III. 43) ; pastaj nga koeficientët këndorë përcaktohet nxehtësia izosterike e adsorbimit, për secilën shkallë të mbushjes së adsorbantit. Duke ditur ΔH^0 dhe K, nga ekuacioni (III. 38) mund të llogaritet gjithashtu entropia standarte e adsorbimit për secilën shkallë të mbushjes së adsorbentit.

6. NDIKIMI I NATYRËS SË ADSORBENTIT DHE NATYRËS SË ADSORBATIT MBI ADSORBIMIN. KEMOSORBIMI

Adsorbimi mbi sipërfaqen e rrafshët varet kryesisht nga natyra e adsorbentit dhe e adsorbatit, nga afërsia e tyre e ndërsjelltë. Duhet të dallohet ndikimi i këtij faktori mbi vlerën e adsorbimit A dhe mbi konstanten K të ekuilibrit të adsorbimit. Sa më i fortë të jetë bashkëveprimi adsorbent – adsorbat, aq më e madhe është K dhe aq më e madhe është vlera e adsorbimit monomolekular A që arrihet për shtypjet ose përqëndrimet e ekuilibrit.

Zakonisht konsiderohet që afëria e adsorbentit ndaj adsorbatit (ose K) është aq më e madhe sa më mprehtë të shprehet synimi për të formuar lidhje me natyrë të njëjtë. P.sh. për bashkëveprim dispersiv ose për bashkëveprim dipol – dipol, për formim lidhjesh hidrogjenore ose për bashkëveprim të fortë kimik.

Sipërfaqja e rrafshët e blazës së grafituar është e prishur përbashkëveprim dispersiv, prandajmbi të adsorbohen më fort komponimet organike jopolare. Ato adsorbohen aq më mirë sa më e madhe të jetë masa molekulare e tyre (në sajë të aditivitetit të forcave të dispersionit). Sipërfaqet e kristaleve jonike kanë afëri të madhe për komponimet që i ka në molekulat dipole.

Sa më polare janë lëndët aq më fort adsorbohen ato mbi sipërfaqen e kristaleve jonike. Mbi sipërfaqen e oksideve të elementeve jonike, zakonisht ka grupe hidroksile, të cilat janë të afta të formojnë lidhje hidrogjenore, prandaj sipërfaqet e tilla lidhin fort ujin, alkoolet, aminat, etj.

Sipërfaqet e hidroksiluara kanë veti polarizuese të forta.

P.sh. ato shfaqin afri specifike ndaj komponimeve aromatike dhe të pangopura të cilat kanë prirje për të formuar lidhje.

Konstantja K e ekuilibrit adsorbentiv dhe vlera A e adsorbimit, varen nga bashkëveprimi koheziv ndërmjet molekulave të adsorbatit.

Sa më i madh të jetë ky i fundit aq më i dobët është bashkëveprimi koheziv ndërmjet molekulave të adsorbatit.

Sa më i madh të jetë ky i fundit aq më i dobët është bashkëveprimi adsorbat-adsorbent (d.m.th. aq më e vogël është vlera e K), kështu përkatësisht zvogëlohet edhe vlera e A gjatë adsorbimit monomolekular. Në adsorbimin polimolekular vlera e adsorbimit A mund të rritet me rritjen e bashkëveprimit koheziv adsorbat – adsorbat. Për vlera të konsiderueshme të bashkëveprimit koheziv, kondensimi i lëndës së adsorbuar në sipërfaqe, bëhet për shtypje të vogla, sesa për lëndët, që shfaqin forca kohezive të vogla. Dikur me këtë, janë të mundshme rastet kur konstantja e ekuilibrit adsorbentiv, për një lëndë është më e madhe se për tjetrën, kurse vlera e

adsorbimit polimolekular A, duke filluar që nga një farë shtypjeje, për lëndën e parë është më e vogël se sa për të dytin.

Në këtë mënyrë, izotermat e adsorbimit të këtyre lëndëve do të presin njëra – tjetrën.

Kemosorbimi shkaktohet nga forcat me natyrë kimike ndërmjet adsorbentit dhe adsorbatit. Energjia e bashkëveprimit gjatë kemosorbimit arrin $40 - 400 \frac{Kxhaul}{mol}$, d.m.th. 1-2 lëndë rëndësi më e madhe, sesa për adsorbimin fizik ($10 - 4 \frac{Kxhaul}{mol}$). Kemosorbimi, si rregull, është monomolekular.

Në qoftë se kemosorbimi zhvillohet me efekt termik të vogël, kjo shpesh tregon se parallel me të zhvillohet edhe ndonjë process, që shoqërohet me shpenzim energjie (p.sh. disocijimi i molekulave të adsorbatit në sipërfaqe).

Jo gjithnjë mund të vihet kufi I prerë ndërmjet adsorbimit fizik dhe kimik.

Adsorbimi fizik dallohet për karakterin universal dhe pothuajse nuk është specifik.

Kemosorbimi dallohet për bashkëveprim specifik që con zakonisht në formimin e komponimit kimik sipërfaqësor. Kemosorbimi i fuqishëm shpesh është i pakthyeshëm dhe në vënd të lëndës së adsorbuar mund të desorbohet një komponim tjetër.

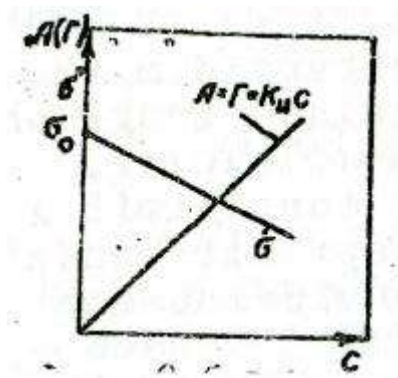


Fig. III. 9. Kurba kinetike e adsorbimit

Jo rrallë bashkëveprimi fizik paraprin kemosorbimin. Shëmbull për këtë është adsorbimi i oksigjenit mbi karbon. Në temperaturat $-150^{\circ}C$ deri $-200^{\circ}C$, oksigjeni, adsorbohet në mënyrë të prapësueshme në sajë të bashkëveprimit fizik, nxehtësia e adsorbimit është 15.5 kxhaul/mol . Në temperaturën e dhomës një pjesë e oksigjenit tashmë adsorbohet në mënyrë të paprapsueshme dhe nxehtësia e adsorbimit që në këtë rast arrin 250 kxhaul/mol tregon që zhvillohet reaksion kimik. Mund të desorbohet CO dhe CO_2 . Në sajë të bashkëveprimit të atomeve të sipërfaqësore të karbonit me oksigjenin, zvogëlohet në mënyrë të theksuar fortësia e lidhjes së tyre me atomet e tjera të karbonit, me oksigjenin sesa vetë oksigjeni. Si përfundim themi që kemosorbimi është një shëmbull i thjeshtë i reaksionit heterogjen.

7. KINETIKA E ADSORBIMIT MONOMOLEKULAR TË LËNGMYRIT. ADSORBIMI I AKTIVIZUAR DHE I PAAKTIVIZUAR.

Forcë lëvizëse e adsorbimit është ndryshimi i potencialeve kimike të komponentëve në brëndësi të vëllimit me potencialet e tyre në sipërfaqe. Gjatë procesit të adsorbimit këto potenciale kimike shkojnë drejt adsorbimit. Prosesi i adsorbimit, në disa sisteme mund të zhvillohet shumë shpejt, kurse në disa të tjera shumë ngadalë. Ekuacionet që karakterizojnë ndryshimin e vlerës së adsorbimit A me kohën τ ,

$$A = f(\tau) ; \text{ dhe } \frac{dA}{d\tau} = f'(\tau) \quad (\text{III. 44})$$

Quhen ekuacione të kurbës kinetike në trajtë integrale dhe diferenciale. Forma tipike e kurbës integrale të adsorbimit jepet në figurën III. 9. Derivati karakterizon shpejtësinë e adsorbimit.

Shpejtësia e adsorbimit mbi sipërfaqen homogjene (adsorbimi i Lëngmyrit që formon shtresën molekulare) është shuma e shpejtësive të dy proceseve të kundërta. Shpejtësia e procesit të drejtë karakterizohet nga shpejtësia V_1 e fiksimit të molekulave të adsorbatit, kurse shpejtësia e procesit të kundërt V_2 karakterizohet nga shpejtësia e largimit të molekulave nga sipërfaqja. Shpejtësia e parë është përpjestimore në numrin e goditjeve v të molekulave të adsorbatit mbi njësinë e sipërfaqes së adsorbantit, është përpjestimore me pjesën e lirë të sipërfaqes $(1 - \theta)$ dhe me pjesën α të molekulave, që janë të afta të fiksohen mbi sipërfaqe. Shpejtësia e procesit të kundërt (desorbimit) është përpjestimore me pjesën β të molekulave, që largohen nga njësia e syprinës së sipërfaqes së ngopur dhe me shkallën θ të sipërfaqes. Si përfundim shpejtësia e adsorbimit shprehet me ekuacionin,

$$\frac{d\theta}{d\tau} = V_1 - V_2 = \alpha v (1 - \theta) - \beta \theta \dots \quad (\text{III. 45})$$

Në ekuilibër, shpejtësia e adsorbimit është zero dhe ekuacioni (III. 45) kalon në ekuacion të adsorbimit të Lëngmyrit (numri i goditjeve të molekulave të adsorbatit, me sipërfaqen e adsorbantit, në përputhje me teorinë atomike molekulare është përpjesëtimor me shtypjen e gazit adsorbat).

Le të shënohet x shpejtësia e adsorbimit,

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha v - \alpha v \theta - \beta \theta = x \quad (\text{III. 46})$$

Ana e djathtë e ekuacionit (III. 45), e shprehur nëpërmjet x -it, diferencohet në lidhje me θ :

$$\frac{dx}{d\theta} = - (\alpha v + \beta) = -k_c \quad (\text{III. 47})$$

Duke shënuar shprehjen e përfutur nëpërmjet konstantes k_c , e cila është konstantja e shpejtësisë së adsorbimit dhe duke integruar ekuacionin (III. 47), merret një shprehje e re për x -in. Meqënëse x pasqyron shpejtësinë e adsorbimit, atëherë për $x = 0$ shkalla e mbushjes së sipërfaqes është e barabartë me shkallën e mbushjes, kur arrihet ekuilibri, d.m.th. $\theta = \theta_{ak}$.

Për këta kufinj integrimi kemi:

$$\int_0^x dx = - \int_{\theta_{ek}}^{\theta} k_c d\theta \text{ dhe } x = k_c (\theta_{ek} - \theta). \quad (\text{III. 48})$$

Duke vendosur vlerën e x-it nga ekuacioni (III. 48) në ekuacionin (III. 46) për shpejtësinë e adsorbimit merret shprehja,

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_c (\theta_{ek} - \theta). \quad (\text{III. 49})$$

Bëjmë ndërrimin e ndryshoreve dhe ndarjen e tyre:

$$\theta_{ek} - \theta = y; dy = -d\theta$$

$$\frac{\partial y}{\partial} = -k_c d\tau; d \ln y = -k_c d\tau \quad (\text{III.50})$$

Për $\tau = 0$ shkalla e mbushjes $\theta = 0$ dhe $y = \theta_{ek}$ E integrojmë barazimin (III. 50) në kufinj të përkatës :

$$\int_{\theta_{ek}}^{\theta_{ek}-\theta} d \ln(\theta_{ek}-\theta) = - \int_0^{\tau} k_c d\tau; \ln \frac{\theta_{ek}-\theta}{\theta_{ek}} = -k_c \tau$$

Përfundimisht marrim:

$$\theta = \theta_{ek} (1 - e^{-k_c \tau}) \text{ ose } A = A_{ek} (1 - e^{-k_c \tau}) \quad (\text{III. 51})$$

Ekuacioni (III. 51) pasqyron varësinë që tregohet në figurën III. 9.

Për të përfutur ekuacionin (III. 51), mund të nisemi nga relacioni (III. 49). Nga ekuacioni i mësipërm del kuptimi fizik i konstantes së shpejtësisë k_c . Pikërisht nga vlera e saj varet kohë vendosjes së ekuilibrit të adsorbimit. Në relacionin (III. 47) për k_c , vlera v mund ta jepet me anë të një shprehjeje nga teoria molekulare kinetike:

$$v = n u = n \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{k T} \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{\sqrt{2 \pi m k T}}, \quad (\text{III. 52})$$

ku k është konstantja e Bolcmanit; n është numri i molekulave në njësinë e vëllimit; u është shpejtësia mesatare e molekulave në drejtimin e dhënë, m është masa molekulës së adsorbatit.

Pjesa β e molekulave, që largohet nga njësia e sipërfaqes së ngopur është e barabartë me numrin e molekulave, që zotërojnë energjinë E_{des} të mjaftueshme për t'u shkëputur nga sipërfaqja, d.m.th. β është përpjestimore me faktorin e Bolcmanit:

$$B = \exp \left(- \frac{E_{des}}{k T} \right), \quad (\text{III. 53})$$

ku E_{des} është energjia e aktivizimit e desorbimit. Duke pasur parasysh relacionet (III. 52) dhe (II. 53) shprehja për konstanten e shpejtësisë së adsorbimit (III. 47), mund të shkruhet në trajtën që vijon :

$$k_c = \alpha v + \beta = \frac{\alpha p}{\sqrt{2\pi mkT}} + \exp \left(- \frac{E_{des}}{kT} \right), \quad (III. 54)$$

Me anë të shprehjes (III. 54) mund të analizohet varësia e konstantes së shpejtësisë së adsorbimit nga faktorët e ndryshëm. Nga ekuacioni (III. 49) del që në fillim të procesit të adsorbimit, kur shkalla e mbushjes së sipërfaqes është e vogël, shpejtësia e adsorbimit është maksimale . Më tej me rritjen e shkallës së mbushjes ajo zvogëlohet. Në qoftë se energjia e aktivizimit e desorbimit është e madhe, gjë që është karakteristike, p.sh. për kemosorbimin dhe kondensimin e avujve në sipërfaqen e adsorbentit mund të mos merret parasysh dhe konstantja e shpejtësisë do të jetë përpjestimore me shtypjen e gazit. Për shtypje të vogla, shpejtësia e adsorbimit është e vogël dhe ekuilibri vendoset shumë ngadalë, për shtypje të mëdha ekuilibri mund të arrihet pothuajse në cast. Në varësi nga shtypja, koha e vendosjes së ekuilibrit të adsorbimit ndryshon në kufinj të gjerë nga disa orë deri në 10^{-7} s.

Koeficienti α , që shpreh pjesën e molekulave, që arrijnë sipërfaqen dhe që janë të afta të fiksohen në të, përfaqëson në vetvete probabilitetin që molekula të fiksohet në sipërfaqe. Prandaj kjo pjesë është,

$$\alpha = \exp \left(- \frac{E_{ads}}{kT} \right). \quad (III. 55)$$

Energjia E_{ads} , që është e nevojshme për fiksime molekulës mbi sipërfaqen e adsorbentit, quhet energji e aktivizimit e adsorbimit. Në qoftë se energjia e aktivizimit është e barabartë me zero, gjë kjo që si rregull është karakteristike për adsorbimin fizik, atëherë $\alpha = 1$. Ky rasti i takon adsorbimit të paaktivizuar. Shpejtësia e adsorbimit të paaktivizuar. Shpejtësia e adsorbimit të paaktivizuar, zakonisht, është e madhe dhe sikurse duket nga ekuacioni (III. 54) për $p = \text{const}$, zvogëlohet me rritjen e temperaturës. Prania e barrierës potenciale dhe domosdoshmëria e harxhimit paraprak të energjisë (energjisë së aktivizimit) janë karakteristike për adsorbimin e aktivizuar. Shpejtësia e adsorbimit të aktivizuar është e vogël dhe rritet me rritjen e temperaturës (III. 55). Barrierë potenciale lind, në atë rast, kur për kryerjen e aktit të adsorbimit duhet një orientim paraprak I atomeve dhe molekulave. Kjo, në një shkallë të madhe është karakteristike për adsorbimin specifik, për të cilin energjia e aktivizimit mund të arrijë $40 - 50 \frac{kJ}{mol}$.

Në qoftë se pas vendosjes së ekuilibrit adsorbiv shtypja në sistem zvogëlohet deri në zero, atëherë fillon procesi i desorbimit. Për kushtet kur nuk merret parasysh adsorbimi nga (III. 45), kemi:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = - \beta \theta \quad (III. 56)$$

ose duke integruar kemi:

$$\frac{d\theta}{\theta} = -\beta d\tau, \int_{\theta_{ek}}^{\theta} d \ln \theta = - \int_0^{\tau} \beta d \tau$$

$$\theta = \theta_{ek} e^{-\beta\tau} \quad (\text{III. 57})$$

Ekuacioni (III. 57) karakterizon kinetikën e desorbimit. Koeficienti β është përpjestimor me faktorin e Bolcmanit (III. 53), sipas të cilit, shpejtësia e desorbimit rritet me rritjen e temperaturës.

B. ADSORBIMI I GAZEVE DHE AVUJVE NGA TRUPAT POROZË

1. KARAKTERISTIKA TË PËRGJITHSHME TË TRUPAVE POROZË DHE METODAT E PËRFTIMIT TË TYRE. KLASIFIKIMI I STRUKTURËS POROZE

Trupat porozë janë trupat e ngurtë, që kanë Brenda tyre pore dhe si rrjedhojë e kësaj kanë edhe sipërfaqe ndarëse ndërfaqore të brëndshme. Poret mund të jenë të mbushura me gaz ose me lëng. Trupat porozë hyjnë në sistemet disperse në mjedis dispers të ngurtë dhe fazë disperse ose të lëngët ose të gaztë. Ashtu sikurse suspensionet, që me rritjen e shkallës së dispersitetit kalojnë në sole dhe pastaj në tretësira të vërteta, edhe trupat makroporozë me rritjen e shkallës së dispersitetit kalojnë në trupa mikroporozë, me përmasa të poreve, të përafërta me përmasat e molekulave. Në këtë rast, përfytyrimi mbi sipërfaqen e brëndshme e humbet kuptimin fizik, sikurse edhe për tretësirat e vërteta.

Shumica e trupave porozë, vecanërisht ata që i kanë poret të mëdha, mund të shihen struktura hapësinore pak a shumë të forta, d.m.th si rrjeta ose karkasa. Në kiminë koloidale këto sisteme quhen xhele. Në xhelet hyjnë qymyri, torfa, druri, drithi, lëkura etj. Ato mund të jenë të thyeshme ose eleastike. Trupat porozë dallohen shumë nga mënyra se si e absorbojnë lagështinë. Ata mund ta lidhin kimikisht lagështinë (solvetim) , fiziko-kimikisht (me forca Vandervalsiane dhe lidhje hidrogjenore) dhe fiziko-mekanikisht (për kapilaritet) .

Trupat me porozitet të lartë përdoren në praktikë si adsorbentë për nxjerrjen, ndarjen dhe pastrimin e lëndëve. Këta trupa përvec që kanë sipërfaqe specifike të madhe, duhet të kenë fortësi mekanike, selektivitet dhe një sërë vetish të tjera specifike. Ndër këta, përdorim më të gjerë ka qymyri aktiv, silikageli, alumogeli, zeolitët etj.

Materialet inorganike, poroze, me dispersitet të lartë, pjesërisht adsorbentët dhe katalizatorët përgatiten kryesisht në dy mënyra. Mënyra e parë bazohet në sintezën e hidrosolit dhe pastaj në koagulimin e tij për të formuar xhelin. Mandej xheli thahet. Si rrjedhojë e këtyre operacioneve formohet karkasa e ngurtë, që siguron një sipërfaqe specifike të madhe. Për lehtësi përdorimi adsorbenti i përftuar, në këtë mënyrë, copëtohet, granulohet dhe tabletohet. Me këtë metodë përfitohen adsorbentët me strukturë korpuskulare (strukturë që përftohet nga thërrmija të imëta, që bashkohen ndërmjet tyre, korpuskula) . Hapësirat midis thërrmijave që bashkohen janë pore, përmasat e të cilave varen nga përmasat e thërrmijave dhe dendësia e paketimit të tyre. Me këtë metodë përgatiten silikageli, alumogeli, alumosilikageli etj.

Kohët e fundit një përdorim gjithnjë e më të madh, si adsorbentë, kanë gjetur sitat molekulare, që janë në zeolite artificiale. Zeolitet janë alumosilikate që kanë strukturë kristalike, rigorozisht të rregullt. Karkasa e kristalit të zeolitit përbëhet nga elementët strukturorë tetrahedrikë [SiO₄]⁴⁻ dhe [AlO₄]⁵⁻ të bashkuara me atome oksigjeni të përbashkëta. Ngarkesa negative tepërcë e karkasës (në sajë të pranisë në të, të aluminit trivalent) kompesohet nga ngarkesa e kationeve të metaleve alkaline dhe alkalino tokësore që vendosen në brezat e strukturës. Dritaret në strukturën e tyre kanë përmasa të caktuara dhe lejojnë të kalojnë nëpër to dhe të adsorbohen vetëm molekulat e lëndëve që e kanë përmasën më të vogël se të dritares. Prandaj dhe quhen sita molekulare. Sinteza e zeoliteve është përvetësuar në vitin 1948. Vecori e kësaj sinteze është procesi i kristalizimit pas përfimit të alumosilikageli.

Metoda e dytë e përgatitjes së adsorbantëve porozë me dispersitet të lartë dhe katalizatorëve ekziston në përpunimin e materialeve me pore të mëdha me gaze ose lëngje agresive. Gjatë këtij përpunimi përfshihen trupa porozë me strukturë sfungjerore. Me këtë metodë përftohet karboni aktiv. Në vëndin tonë ky përftohet duke karbonizuar bërthamat e copëtuara të ullirit në mungesë të ajrit. Si rrjedhojë e kësaj përftohet karboni me pore të mëdha. Mandej karboni aktivizohet me avull uji të tejnxehur. Ndër reaksionet e mundshme në këtë rast, është :



Në këtë proces aktivizimi formohen mikroporet dhe produkti përfiton veti adsorbitive të lartë.

Natyra e materialit dhe metodat e sintezës ndikojnë në një shkallë të konsiderueshme në përmasat e poreve të trupave porozë. Ka disa klasifikime për trupat porozë. Më i përhapuri është klasifikimi i përftuar nga Dubinini. Si bazë për këtë klasifikim është marrë përmasa e poreve dhe mekanizmi i proceseve adsorbitive që zhvillohen në to. Kështu, trupat porozë ndahen në makroporozë, me pore kalimtare dhe në mikroporozë. Kjo përcaktohet nga përmasa lineare e poreve. Si të tillë kuptojmë gjysmë gjerësinë e carjeve ose rrezen e poreve sferike ose cilindrike.

Trupat makroporozë kanë pore me rreze më të madhe se 100.0 – 200 nm. Sipërfaqja specifike e trupave makroporozë ndodhet në kufinj të 0.5 – 2.0 m²/g. Meqënëse këto pore janë shumë më të mëdha se molekulat që adsorbohen, atëherë faqet e tyre në krahasim me molekulat mund të shihen si sipërfaqe të sheshta. Prandaj për trupat makroporozë është e përdorshme teoria e përgjithësuar e adsorbimit të Lëngmyrit . Në adsorbentët dhe në katalizatorët makroporet luajnë rolin e kanaleve të transportit dhe adsorbimi që ndodh në to mund të mos merret parasysh.

Trupat me pore kalimtare ose mezoporozë (apo pilaro – porozë) i kanë përmasat e poreve nga 1.5 deri 100.0 – 200.0 nm dhe sipërfaqja specifike e tyre arrin 10 deri 500 m²/g. Në faqet e këtyre poreve, për shtypje të vogla ndodh adsorbimi polimolekular i avujve, i cili me rritjen e shtypjes kalon në kondensim kapilar. Këtu hyjnë silikageli, aluminogeli etj.

Trupat mikroporozë i kanë poret me përmasa të përafërta me përmasat e molekulave që adsorbohen. Rrezet e poreve të tyre janë në kufi 0.5 – 1.5 nm. Sipërfaqja specifike e këtyre trupave shkon nga 500 deri në 1000 m²/g, e më tepër. Për këta është e përdorshme teoria adsorbitive e mbushjes vëllimore të mikroporeve. Këtu hyjnë zeolitet dhe disa qymyre aktive.

Shumica e adsorbentëve industrialë janë polidispersë dhe kështu hyjnë në tipat e përzier të adsorbentëve. Polidispersiteti i tyre jepet me anë të shpërndarjes së poreve sipas përmasave, e cila pasqyron përmbajtjen relative të poreve të ndryshme.

2. KARAKTERISTIKAT SASIORE TË TRUPAVE POROZË DHE TË PLUHURAVE

Për karakteristikat e trupave porozë nuk mjafton vetëm të dimë përmasat e poreve dhe kapilarëve, (që mund të jenë të ndryshëm nga përmasat dhe nga numri) që I takojnë njësisë së vëllimit të trupit.

Një nga karakteristikat bazë të strukturës poroze të trupave është poroziteti. Poroziteti është raporti I vëllimit të poreve V_p me vëllimin e përgjithshëm të trupit V_{pergj} .

$$P = \frac{V_p}{V_{pergj}}, \quad (\text{III. 58})$$

Poroziteti përcakton vëllimin e poreve, që i takon njësisë së vëllimit të trupit, d.m.th. pjesën boshe të strukturës së tij. Ajo mund të shprehet në pjesë ose përqindje.

Poroziteti mund të shprehet nëpërmjet dendësisë reale ose dendësisë së dukshme. Dendësia reale ρ_r është raporti masës së trupit ndaj vëllimit V_v të tij me përjashtim të vëllimit të poreve. Atëherë poroziteti I materialit do të jetë :

$$p = \frac{(V_{pergj} - V_v)}{V_{pergj}} = 1 - \frac{V_v}{V_{pergj}} = 1 - \left(\frac{\rho_d}{\rho_r} \right). \quad (\text{III. 59})$$

Përcaktimi eksperimental I dendësisë dhe porozitetit të trupave bëhet me anë të piknometrit, Për këtë matet vëllimi I piknometrit V_{pik} , masa m e mostrës së trupit poroz në piknometër m_{pergj} do të jetë :

$$\rho_l V_l + \rho_r V_v = m_{pergj};$$

$$V_l + V_v = V_{pik}; \rho_r V_v = m, \quad (\text{III. 60})$$

Ku V_l dhe ρ_l janë përkatësisht vëllimi I lëngut dhe dendësia e lëngut. Duke ditur dendësinë e lëngut ρ_l dhe duke përcaktuar eksperimentalisht madhësitë e mësipërme, me anë të këtyre tri ekuacioneve ρ_r , V_v dhe V_l . Dendësia e dukshme ρ_d dhe vëllimi i përgjithshëm V_{pergj} i trupit të ngurtë matet me të njëjtën mënyrë, por duke e përpunuar paraprakisht mostrën (p.sh. parafinë), që lëngu të mos depërtojë në poret.

Në qoftë se trupi poroz ka strukturë korpuskulare dhe është i formuar nga thërrmija sferike të të njëjtës përmasë që janë bashkuar me njëra tjetrën, atëherë sipërfaqja specifike e tij mund të gjëndet me anë të një llogaritjeje të thjeshtë. Sipërfaqja e plotë dhe vëllimi i vërtetë i trupit të formuar nga n thërrmija sferike me rreze r do të jetë:

$$S = 4 \pi r^2 n \quad \text{dhe} \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3 n.$$

Sipërfaqja specifike e një trupi poroz të tillë do të jetë :

$$S_{spV} = \frac{s}{V} = \frac{4 \pi r_2 n}{\frac{4}{3} \pi r_3 n} = \frac{3}{r} \quad \text{dhe} \quad S_{spm} = \frac{3}{r\rho} \quad (\text{III. 61})$$

Sipërfaqja specifike në formulën e parë I referohet njësisë së vëllimit, kurse në të dytën njësisë së masës. Relacioni (III. 61) vlen edhe për përcaktimin e parametrave të pluhurave për të cilët mund të bëhet ngjashmëria me trupat porozë. Në llogaritjet e mësipërme nuk u morr parasysh sipërfaqja e pikave të kontaktit. Për thërrmijat sferike me rreze r , sipërfaqe kontakti do të quhet sipërfaqja e segmentit me lartësi $h = 0.1$ nm. Pjesa e kësaj sipërfaqeje kundrejt sipërfaqes së përgjithshme do të jetë:

$$y = \frac{2\pi r h n_k}{4\pi r^2} = \frac{h n_k}{d}, \quad (\text{III. 62})$$

ku n_k është numri i kontakteve, $d = 2r$.

Nga relacioni (III. 62) del se sipërfaqja e kontaktit rritet me zvogëlimin e përmasës së thërrmijave. Për thërrmijat me diametër më të madh se ≈ 100 nm ajo mund të mos merret parasysh (në krahasim me sipërfaqen e përgjithshme të trupit poroz).

Po të pranohet që poret në trupat porozë dhe pluhurat, kanë formë të rregullt, atëherë përmasat e tyre mund të gjenden duke ditur porozitetin e sipërfaqes specifike. Ndonjëherë poret merren si sfera me rreze r_p , atëherë poroziteti dhe sipërfaqja specifike do të jetë përkatësisht:

$$P = \frac{4}{3} \pi r_p^3 n \quad \text{dhe} \quad S_{sp,v} = 4 \pi r_p^2 n .$$

Prej këtij rrezja e poreve përcaktohet me anë të barazimit :

$$r_p = \frac{3P}{S_{sp,v}}, \quad (\text{III. 63})$$

Ku n është numri i poreve sferike në njësinë e vëllimit.

Në qoftë se sipërfaqja i referohet njësisë së masës, atëherë në emëruesin e ekuacionit (III. 63) hyn edhe dendësia ρ e lëndës.

Po në këtë mënyrë, për rrezen e poreve, që kanë formë cilindrike, do të kemi ,

$$r_p = \frac{2P}{S_{sp,v}}, \quad (\text{III. 64})$$

Poret për trupat e ngurtë zakonisht kanë forma të ndryshme dhe vendosje të ndërsjellta të ndryshme . Trupat e ngurtë shpesh përshkohen nga kapilarë dhe prandaj ata quhen kapilaro – porozë.

Poret dhe kapilarët, sipas lidhjeve me mjedisin e jashtëm, ndahen në tri lloje : të hapura, gjysmë të hapura (të mbyllura nga njëra anë) dhe të mbyllura. Këto të fundit janë boshllëqe

të brëndshme të izoluar dhe nuk mund të përcaktohen me matje të drejtpërdrejta. Poroziteti i përgjithshëm përbëhet nga tre komponentë:

$$P = P_h + P_{gj} + P_m, \quad (\text{III. 65})$$

ku P_h , P_{gj} dhe P_m , janë përkatësisht vëllimet e poreve të hapura, gjysmë të hapura dhe të mbyllura, që li takojnë njësisë së vëllimit të trupit poroz.

Me rritjen e sipërfaqes së përgjithshme, pjesa e poreve gjysmë të mbyllura dhe të mbyllura zvogëlohet. Është e qartë që poret e mbyllura nuk marrin pjesë në adsorbim.

Për të karakterizuar formën e crregullt të kapilarëve është futur koeficienti i spërdredhjes δ , që merr parasysh kurbëzimet e kapilarëve, ngushtimet dhe zgjerimet e tyre. Koeficienti i spërdredhjes δ është produkt i koeficientit të gjatësisë, që merr parasysh kurbëzimin e kapilarëve dhe i koeficientit të formës, që merr parasysh ngushtimet dhe zgjerimet.

Për shumicën e trupave, koeficienti i formës dhe koeficienti i gjatësisë, vec e vec nuk mund të përcaktohen. Me rrugë eksperimentale mund të përcaktohen me mjaft saktësi koeficienti i spërdredhjes δ .

Poroziteti i trupit të ngurtë ose i pluhurave, duke marrë parasysh edhe koeficientin e spërdredhjes, mund të paraqitet me relacionin:

$$P = \frac{V_p}{V_{pergj}} = \frac{\pi N s r^2 l \delta}{s l} = \pi N r^2 \delta, \quad (\text{III. 66})$$

Ku N është numri i poreve (kapilarëve) në njësinë e sipërfaqes së trupit poroz (pluhurit); s është prerja tërthore e mostrës; r është rrezja e poreve (kapilarëve); l është gjatësia e mostrës; për shtresat e pangjeshura të pluhurave, kur poroziteti është 0.35 – 0.43; $\delta = 1.4 – 1.6$.

Për të përcaktuar porozitetin dhe sipërfaqen specifike të trupave porozë, përdoren gjerësisht metodat adsorbitive.

3. TEORIA POTENCIALE E POLJANIT

Teoria potenciale e Poljanit u propozua për të përshkruar nga ana termodinamike adsorbimin polimolekular. Ajo lidh vlerën e adsorbimit me ndryshimin e shtypjes së avullit (gazit) dhe me nxehtësinë e adsorbimit, duke u nisur nga vëllimi i hapësirës adsorbuese.

Modeli i adsorbimit në teorinë e Poljanit presupozon që adsorbati, nga pikpamja termodinamike sillet si sistem me një komponent që ndodhet në fushën potenciale të forcave sipërfaqësore të adsorbentit, i cili është kimikisht inert. Teoria e Poljanit pranon që në hapësirën adsorbitive veprojnë vetëm forcat e dispersionit, të cilat, së pari janë additive dhe së dyti, nuk varen nga temperatura. Vetia e parë tregon që karakteri bashkëveprimit midis molekulave të adsorbatit nuk ndryshon, por ndodh vetëm rritja e dendësisë (përqëndrimit) mbi sipërfaqen e

adsorbantit. Në këtë teori është pranuar që , praktikisht, e gjithë lënda e adsorbuar ndodhet në sipërfaqe në gjëndje të lëngët .

Ky supozim i përgjigjet në një shkallë të madhe gjëndjes së adsorbatit në poret e adsorbentëve porozë. Pikërisht për këtë arsye, metoda e përdorur në teorinë e Poljanit doli si më e përshtatshme për të përshkruar adsorbimin mbi adsorbentët porozë, në poret e të cilave ndodh kondensimi i avujve.

Meqënëse adsorbati ndodhet në pore në gjëndje të lëngët, ka mundësi që potenciali I adsorbimit të shprehet jo si funksion i largësisë nga sipërfaqja e adsorbentit (që për trupat porozë është gati e pamundur të përcaktohet), por si funksion I vëllimit adsorbues të adsorbatit të lëngët.

Ky vëllim mund të përcaktohet me anë të izotermës së ndërtuar eksperimentalisht, e cila jep vlerën A të adsorbimit

$$V = AV_m , \quad (\text{III. 67})$$

Ku V_m është vëllimi molar i adsorbantit në gjëndje të kondensuar.

Si masë e intensitetit të bashkëveprimit të bashkëveprimit adsorbtiv është pranuar potenciali i adsorbimit (II. 76) . Ai është i barabartë me punën, që duhet kryer për zhvendosjen e një moli avull, që ndodhet në ekuilibër me adsorbantin e lëngët, pa praninë e adsorbantit, (shtypja p), deri në fazën e avullt (shtypja p) që është në ekuilibër me adsorbentin,

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \right) .$$

Ky potencial tregon punën që duhet kryer kundër forcave të adsorbimit. Cdo pikë të izotermës së adsorbimit I përgjigjen vlera të caktuara të A dhe $\frac{p_s}{p}$, me anë të të cilave mund të gjenden vlerat e V dhe të ε . Kjo do të thotë të gjendet varësia e potencialit të adsorbimit nga vëllimi i adsorbatit mbi adsorbent, pra të gjendet kurba potenciale e adsorbimit.

Nga sa thamë më sipër del se kurba potenciale e adsorbimit, mund të ndërtohet lehtë, duke u nisur nga izoterma e adsorbimit, që ndërtohet nga të dhënat eksperimentale. Ajo mund të parashikohet vetëm nëqoftë se dihet shpërndarja e vëllimit të adsorbimit sipas potencialit të adsorbimit. Teoria lejon të ndërtohet një izotermë në çfarëdo temperature duke u nisur nga një izotermë e njohur, që i takon një temperature të dhënë. Meqënëse forcat e dispersionit nuk varen nga temperatura, atëherë edhe forma e kurbës potenciale të adsorbimit nuk duhet të varet nga temperatura. Kjo vërtetohet eksperimentalisht, për shumë raste. Pikat eksperimentale për temperature të ndryshme shtrihen mbi të njëjtën kurbë $\varepsilon = f(V)$, e cila për këtë arsye quhet edhe kurbë karakteristike (fig. III. 10). Në këtë mënyrë,

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = 0 , \quad (\text{III. 68})$$

d.m.th. potenciali adsorbiv, për një vëllim konstant të adsorbatit të lëngët mbi adsorbent (për një shkallë mbushjeje vëllimore konstante), nuk varet nga temperatura (pavarësia e kurbës karakteristike nga temperatura).

Kjo do të thotë se [shih (II . 77) – (II . 78)] nxehtësia diferenciale e adsorbimit (entalpia diferenciale e adsorbimit) numerikisht është e barabartë me potencialin e adsorbimit të marrë me shenjë të kundërt, d.m.th.

$$\Delta E = \Delta G_f = \Delta \mu_2 = - \varepsilon = RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \right), \quad (\text{III. 69})$$

Për dy temperatura të ndryshme mund të shkruajmë:

$$V = A_1 V_{m,1} = A_2 V_{m,2}, \quad \varepsilon = RT_1 \ln \left(\frac{p_{s1}}{p_1} \right) = RT_2 \ln \left(\frac{p_{s2}}{p_2} \right) \quad (\text{III. 70})$$

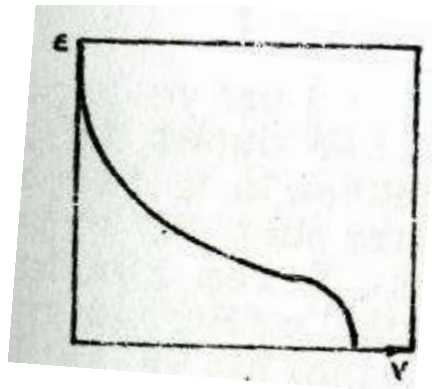


Fig. III. 10. Kurba karakteristike potenciale e adsorbimit

Këto relacione tregojnë që, duke ditur izotermën për një temperaturë, mund të llogaritet izoterma për një temperaturë tjetër.

Kurbat karakteristike kanë një vecori. Për të njëjtin adsorbent dhe adsorbatë të ndryshëm, për të gjitha vlerat vëllimore të adsorbatit në shtresën sipërfaqësore, kurbat karakteristike japin të njëjtin raport β :

$$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V = \beta, \quad (\text{III. 71})$$

Ku ε_0 është potenciali adsorbiv për adsorbatin e zgjedhur si standard .

Koeficienti β është quajtur koeficient i afinitetit. Prej këtij del që, duke ditur kurbën karakteristike për një adsorbat dhe koeficientin e afinitetit për adsorbatin tjetër, në lidhje me të parin, mund të llogaritet izoterma e adsorbimit të adsorbatit të dytë mbi të njëjtin adsorbent.

4. TEORIA E KONDENSIMIT KAPILAR. SHPËRNDARJA E POREVE SIPAS PËRMASAVE

Mbajtja e gazeve dhe avujve nga trupat porozë, d.m.th. aftësia adsorbuese e tyre varet si nga natyra e trupave që bashkëveprojnë, ashtu dhe nga struktura e trupit poroz. Në qoftë se kjo strukturë për adsorbentët makroporozë ka pak rëndësi për adsorbentët me pore kalimtare roli i saj rritet shumë. Kjo vjen për arsye të shfaqjes së forcave kapilare. Veprimi I këtyre forcave, me rritjen e dispersitetit, lidhet drejtpërdrejt me faktin sesa afëri ka adsorbati me adsorbentin.

Duke u bazuar në ligjshmëritë e dukurive kapilare, mund të themi se një afëri e tillë duhet të jetë e mjaftueshme me qëllim që sipërfaqja e trupit poroz të mund të laget nga lëngu që formohet si rrjedhje e kondensimit të avujve në poret. Vetëm kur ka lagje, forcat kapilare do ta tërheqin adsorbantin në pore dhe do të sigurojnë aftësinë adsorbitive të trupit poroz. Sa më të vogla të jenë poret, aq më fort mbahet adsorbati në sajë të kapilaritetit. Në rast të kundërt, (në qoftë se sipërfaqja nuk laget) do të vërehet shtytja kapilare e lëndës nga poret. Adsorbimi mbi trupat që nuk lagen është minimal, dhe është i mundshëm vetëm në sipërfaqet e rrafshëta dhe për pore të mëdha.

Adsorbimi në trupat me pore kalimtare ndodh kryesisht sipas mekanizmit të kondensimit kapilar. Kondensimi kapilar fillon të shfaqet për një shkallë të caktuar të adsorbentit ose për një shkallë mbushjeje të caktuar të shtypjes së avujve, që është karakteristike për sistemin e dhënë. Në këtë cast energjia sipërfaqësore e adsorbentit është pothuajse plotësisht e kompesuar si rrjedhje e adsorbimit polimolekular, kurse mikroporet janë të mbushura me adsorbat, me rritjen e shtypjes së gazit ose avujve ndodh kondensimi edhe në poret më të mëdha. Lidhja ndërmjet shtypjes dhe rrezes së poreve, në të cilat ndodh kondensimi jepet nga ekuacioni i kondensimit kapilar i Kelvinit (kurbëzim negativ).

$$\ln \left(\frac{p_s}{p} \right) = \frac{2\sigma V_m}{RrT}, \quad (\text{III. 72})$$

Nga ky ekuacion del që kur kemi lagje, e cila sjell si rrjedhje edhe kurbëzimin negativ të meniskut të kondensimit, kondensimi në pore fillon për shtypje që janë më të vogla, sesa shtypja e avujve të ngopur, d.m.th. $\frac{p_s}{p} < 1$.

Shprehja (II. 76) për potencialin e adsorbimit, jep mundësi që relacioni (III. 72) të paraqitet në trajtën :

$$\varepsilon = \frac{2\sigma V_m}{r}, \quad (\text{III. 73})$$

Nga ky ekuacion del se potenciali i adsorbimit, në teorinë e kondensimit kapilar merret i barabartë me potencialin kapilar.

Në ekuacionin (III. 73) lidhja e potencialit të adsorbimit me strukturën dhe natyrën e adsorbentit shprehet në trajtë të një varësie të thjeshtë (invers përpjestimor); nga rrezja e meniskut të kondensatit në poret. Parametrat e tjerë, që përcaktojnë potencialin e adsorbimit kanë lidhje vetëm me kondensatin. Është e qartë se vetëm kur kemi lagje të plotë, rrezja e

meniskut mund të merret e barabartë me rrezen e poreve. Në rastin e përgjithshëm $r_p = r \cos \theta$, ku θ është këndi i lagies.

Për adsorbentët me pore kalimtare është karakteristike izoterma e adsorbimit me lakun e histerezisë së kondensimit kapilar (fig. III. 11). Adsorbimit i takon kurba e poshtme, kurse desorbimit e sipërmja. Për shtypje të vogla, kur ndodh kondensimi kapilar nuk shfaqet laku i histerezisë. Fillimi i shfaqjes së histerezisë varet nga natyra e adsorbentit dhe e adsorbatit. Struktura poroze e adsorbentit është e shumëllojshme, megjithatë konsiderohet se ajo mund të modelohet në struktura me tri lloje poresh: me pore konike, me pore cilindrike me një të hapur dhe me pore cilindrike me të dyja anët të hapura (fig.III. 12). Kondensimi në poret konike fillon nga fundi i poreve, kur kurbëzimi është më i madh. Duke u mbushur poret, rrezja e meniskut rritet (zvogëlohet kurbëzimi), prandaj për mbushjen e mëtejshme të poreve duhet rritur shtypja (fig. III. 12, a). Procesi i desorbimit bëhet në drejtim të kundërt dhe përshkruhet me të njëjtën kurbë. Në poret cilindrike me një të hapur, kondensimi fillon gjithashtu nga fundi i poreve, ku kurbëzimi është sferik dhe është më i madhi (Fig. III. 12, b),

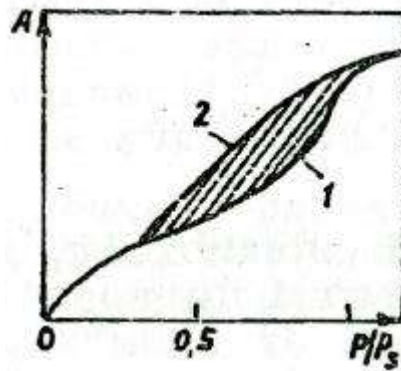


Fig. III. 11. Izoterma e adsorbimit gjatë kondensimit kapilar.

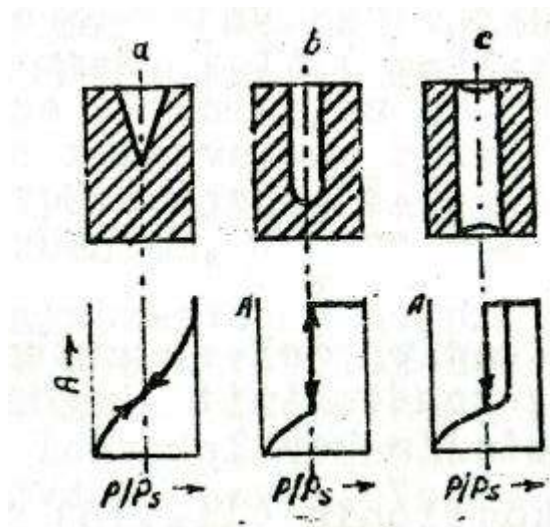


Fig. III. 12. Llojet e poreve dhe izotermat përkatëse të tyre a. pore konike, b. pore cilindrike me një anë të hapur, c. pore cilindrike me të dyja anët të hapura.

Meqënëse pori është cilindrik, ai mbushet plot duke pasur rreze menisku konstante të përcaktuar, i përgjigjet dhe një shtypjeje konstante e përcaktuar e avujve. Kondensimi kapilar në këto pore, gjithashtu është i prapsueshëm. Në qoftë se pori cilindrik që ka të njëjtat përmasa i ka të dyja anët e hapura (fig. III. 120), atëherë kondensimi fillon në muret e cilindrit, që e ka kurbëzimin dy herë më të vogël se sfera, që ka të njëjtën rreze.

Prandaj mbushja e porit bëhet për shtypje më të madhe të avullit në përputhje me relacionin :

$$\ln \left(\frac{p_s}{p} \right) = \frac{6V_m}{RrT} \quad \text{ose} \quad \varepsilon = \frac{6V_m}{r} \quad (\text{III. 74})$$

Kondensimi në muret e porit cilindrik con në zvogëlimin e diametrit të porit, gjë që shkakton mbushjen në cast për shtypjen që i përgjigjet fillimit të kondensimit. Në fundet e porit formohen menisqe sferike të lëngut. Desorbimi mund të fillojë vetëm për shtypje që i përgjigjen rrezeve të kurbëzimit të këtyre menisqeve, d.m.th. që përcaktohen nga ekuacioni (III. 72). Në këtë mënyrë, zbraza e kapilarit bëhet për shtypje më të vogla se mbushja e tij. Me këtë shpjegohet shfaqja e lakut të histerezisë të kondensimit kapilar. Meqënëse adsorbentët realë janë pore të formave dhe përmasave të ndryshme, të cilat mbushen dhe zbrazen për shtypje të ndryshme, atëherë izotermat reale të adsorbimit kanë formë si ajo që tregohet në figurën III. 11. Pas shëmbullit që pamë, është më e lehtë të përfytyrohet shfaqja e histerezisë për poret në formë shisheje (poret me dalje të ngushtë).

Histerezia e kondensimit kapilar shpesh është kushtëzuar dhe nga shkaqe kinetike. P.sh. ajo mund të ketë lidhje me shfaqjen e histerezisë së lagies. Sipërfaqja e thatë që ka adsorbuar ajër, lagët më keq nga uji (barriera potenciale), prandaj për mbushjen e poreve kërkohet një shtypje pak më e madhe e avujve të ujit, se sa shtypja e ekuilibrit. Gjatë desorbimit ndodh avullimi nga poret që janë plotësisht të lagura me ujë, prandaj duke mos pasur ajër të adsorbuar në poret, lagia përmirësohet, këndi i lagies bëhet më i vogël, dhe si rrjedhojë edhe shtypja e avujve për po atë shkallë të mbushjes së poreve (ose vlera e adsorbimit), është më e ulët.

Kondensimi kapilar përshkruhet nga ekuacioni i Kelvinit, në të cilin hyn rrezja e kurbëzimit të meniskut. Kështu, ai përdoret për të llogaritur funksionin e shpërndarjes së poreve sipas përmasave (rrezes).

Në parim karakteristika sasiore e sistemeve disperse, për dispersitetin mund të paraqitet me shpërndarjen e masës, të vëllimit, të numrit të thërmijave dhe me anë të parametrave të tjerë si rrezja, sipërfaqja, vëllimi, masa etj. Për të kaluar nga një shpërndarje në një lloj tjetër është relativisht thjeshtë, vecanërisht, po qe se poret ose thërmijat kanë formë të rregullt. Metoda e llogaritjes së funksionit të shpërndarjes së thërmijave (poreve) sipas përmasave, qëndron në ndërtimin e kurbave integrale dhe diferenciale të shpërndarjes.

Trupat porozë karakterizohen me shpërndarjen e poreve sipas rrezes së tyre. Prandaj kurba integrale e shpërndarjes, shpreh varësinë e vëllimit të përgjithshëm të poreve nga rrezja e tyre:

$$V_p = f (r_p) \quad \text{(III. 75)}$$

Diferenciali i vëllimit të përgjithshëm të poreve ose vëllimi i poreve, që i kanë rrezet në kufinjte nga r_p deri në $r_p + dr_p$ është:

$$d V_p = f' (r_p) d r_p. \quad \text{(III. 76)}$$

Duke integruar këtë funksion në kufinjte nga $r_p = 0$ deri në $r_p = \infty$ gjejmë vëllimin e përgjithshëm të poreve V_0 në mostrën e dhënë ose në njësinë e masës së trupit poroz. Kur ndërtohen kurbat e shpërndarjes, shpesh ky vëllim i poreve merret sa njësia ose 100 %.

$$V_0 = \int_0^{\infty} f'(r_p) d r_p \quad \text{ose} \quad \int_0^{\infty} f'(r_p) d r_p = 1 \quad \text{(III. 77)}$$

Në qoftë se integrimi bëhet në kufi nga r_{p1} dhe r_{p2} , atëherë merret vëllimi i poreve të fraksionit të dhënë ose pjesa nga vëllimi i përgjithshëm, që i takon këtj fraksioni.

$$\Delta V_p = \int_{r_1}^{r_2} f' (r) d r. \quad \text{ose} \quad \int_{r_1}^{r_2} f' (r) d r = \frac{\Delta V_p}{V_0}, \quad \text{(III. 78)}$$

Është e qartë se sa më pak të ndryshojnë kufinjte e integrit, aq më tepër u afrohem vlerave të vërteta të funksionit të shpërndarjes. Sikurse del nga relacionet (III. 76) (III. 78) një funksion tjetër i shpërndarjes për një trup të dhënë poroz, është edhe varësia e $f' (r_p)$ ose $\frac{d V_p}{d r_p}$ ose e r_p , e cila quhet kurbë diferenciale e shpërndarjes. Ajo karakterizon më qartë dhe më dukshëm polidispersitetin e sistemit.

Për të përfutuar kurbat e shpërndarjes me metodën e kondensimit kapilar, përdoret dega e desorbimit të izotermës së adsorbimit (shih fig. III. 11). Kjo për arsye se dega e desorbimit për të gjitha poret, pa përjashtim u takon minisqeve sferike , rrezja e të cilave merret si rreze e poreve. Secilës pikë të kurbës I përgjigjen vlera të caktuara të adsorbimit A dhe të shtypjes

relative $\frac{p}{p_s}$ të avujve. Duke ditur vlerën e adsorbimit A, mund të llogaritet vëllimi i poreve të mbushura për shtypjen e dhënë sipas ekuacionit që është i ngjashëm me (III. 67):

$$V_p = A V_m , \quad (\text{III. 79})$$

Rrezja efektive e meniskut sferik, që i përgjigjet shtypjes relative të dhënë $\frac{p}{p_s}$, gjëndet me anë të ekuacionit të Kelvinit (III. 72). Meqënëse poret mbushen si rrjedhojë e kondensimit kapilar, pas adsorbimit polimolekular mbi muret e poreve, atëherë vlera e vërtetë e rrezes r_p të poreve, është e barabartë me shumën e rrezes r të meniskut kur ka lagje të plotë , me trashësinë t_{ads} të shtresës së adsorbimit,

$$r_p = r + t_{ads}, \quad (\text{III. 80})$$

Vlera t_{ads} përcaktohet për të njëjtën shtypje, me një eksperiment të vecantë për adsorbimin mbi një adsorbent jo poroz makroporoz të të njëjtës natyrë (duhet të mos ndodhë kondensim kapilar) dhe llogaritet sipas formulës :

$$t_{ads} = \frac{A_{jp}V_m}{S_{sp}} , \quad (\text{III. 81})$$

Ku A_{jp} është vlera e adsorbimit mbi adsorbantin joporoz për shtypjen përkatëse S_{sp} është sipërfaqja specifike e adsorbentit jo poroz.

Duke ditur V_p (III. 79) dhe vlerat përkatëse të r_p (III. 80) ndërtohet kurba integrale “ rrafshohet” (d.m.th. mesatarizohet) dhe pastaj me anë të diferencimit grafik, ndërtohet kurba diferenciale e shpërndarjes (fig. III. 13 b). Secila pikë në kurbën integrale të shpërndarjes, p.sh.

V_1 dhe r_1 , jep vëllimin e poreve me rreze nga minimalja deri në r_1 . Me anë të kësaj kurbe mund të përcaktohet vëllimi i poreve $\Delta V = V_2 - V_1$ me rreze r_1 dhe r_2 dhe vëllimi i përgjithshëm V_0 i poreve (fig. III. 13, a).

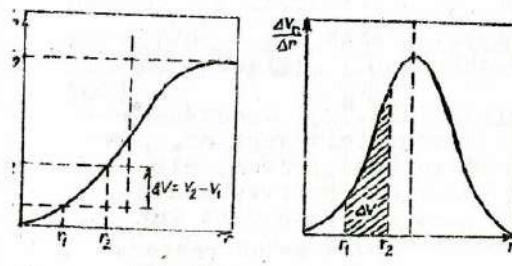


Fig. III. 13. Kurba integrale (a) dhe diferenciale (b) e shpërndarjes së vëllimit të poreve sipas rrezes së tyre

Vëllimi i poreve (ose pjesa e vëllimit nga vëllimi i përgjithshëm i poreve), që i kanë përmasat nga r_1 deri në r_2 , përcaktohet nga sipërfaqja që përfshihet ndërmjet boshtit të abshisave të kurbës diferenciale dhe ordinatave r_1 dhe r_2 (fig. III. 13, b). Sa më i mprehtë të jetë maksimumi

dhe sa më e ngushtë të jetë kurba diferenciale, aq më pak ndryshojnë poret nga njëri – tjetri në lidhje me përmasat.

Nga kurbat e shpërndarjes duket që vëllimi i përgjithshëm i poreve të vogla është relativisht i vogël. Megjithatë, pjesa e sipërfaqes, që u takon këtyre poreve, është në mënyrë të theksuar e madhe. Me rritjen e pëmasës së poreve, vëllimi rritet më shpejt se sipërfaqja. Prandaj maksimumi i kurbës diferenciale të shpërndarjes, së sipërfaqes, sipas përmasës së poreve, është i zhvendosur në anën e rrezeve më të vogla. Ndërtimi i kurbave të ndryshme të shpërndarjes jep mundësi që të përfytyrohet më drejt struktura e trupit poroz, p.sh. të gjykohet për polidispersitetin e tij.

Ekziston dhe një metodë studimi për ndërtimin e kurbave të shpërndarjes. Ajo nuk kërkon ndonjë supozim lidhur me formën e poreve, pra është “ pa model” dhe bazoht në relacionin e përgjithshëm termodinamik të Kiselevit :

$$\Delta \mu \, dn = \sigma \, ds , \quad (\text{III. 82})$$

Ku $\Delta \mu$ është ndryshimi i potencialit kimik të adsorbatit (potenciali i adsorbimit, por me shenjë të kundërt); dn është numri i moleve të lëngut, që ka kondensuar në pore; ds është zvogëlimi i sipërfaqes së adsorbantit si rrjedhojë e mbushjes së poreve me adsorbat.

Relacioni (III. 82) tregon ekuivalencën e shndërrimit të energjisë sipërfaqësore në energji kimike (energji adsorbimi).

Për të gjetur sipërfaqen specifike të adsorbentit, duhet të integrohet ekuacioni (III. 82) për të gjithë zonën e kondensimit kapilar, që nga sipërfaqja maksimale (fillimi i kondensimit kapilar) deri në sipërfaqen minimale (mbushja maksimale e poreve) .

Meqënëse për shkallën maksimale të mbushjes së poreve, sipërfaqen e lirë mund të mos e marrim parasysh, atëherë sipërfaqja e adsorbatit do të jetë:

$$S = \frac{RT}{\sigma} \int_{n_k}^{n_\infty} \left[\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] dn , \quad (\text{III. 83})$$

Ku n_k është numri i moleve të lëngut të lëngut të adsorbuar që i përgjigjet fillimit të lakut të histerezisë.

Për ndërtimin e kurbave të shpërndarjes të poreve sipas përmasave, e gjithë zona e kondensimit kapilar nga n_k deri në n_∞ ndahet në pjesë të vecanta, të cilave u përgjigjen ndryshime të caktuara të sipërfaqes. Duke ditur ndryshimin e Δn dhe ndryshimin e Δs që i përgjigjet asaj, mund të llogariten përmasat e poreve dhe të ndërtohen kurbat e shpërndarjes. Duhet pasur parasysh se kjo metodë nuk llogarit ndryshimin e sipërfaqes, që ndodh përpara lakut të histerezisë. Megjithatë këto ndryshime ndikojnë pak mbi sipërfaqen specifike dhe mbi përmasën e poreve.

5. TEORIA E MBUSHJES VËLLIMORE TË MIKROPOREVE

Përmasat e mikroporeve janë të përafërta me përmasat e molekulave që adsorbohen. Në dallim nga molekulat e monoshtresës së Lëngmyrit, në mikroporet molekulat janë vendosur kryesisht përgjatë poreve. Këtu ato bashkëveprojnë me njëra – tjetrën, ashtu sic bashkëveprojnë kur formojnë shtresë polimolekulare, por në dallim nga kjo shumica e molekulave në mikroporet ndodhet në kontakt të drejtpërdrejtë me muret e porve. Prandaj as teoria BET, as teoria e Lëngmyrit nuk mund të përdoren për të përshkruar procesin e adsorbimit në trupat mikroporozë. Këtu nuk kemi parasysh përdorimin formal të ekuacioneve të këtyre teorive, por kryesisht faktin që parametrat konstantë të ekuacioneve të tyre, që kanë kuptim fizik të caktuar, të marrin vlera të pranueshme. Në mikroporet ndodh mbushja vëllimore e hapësirës adsorbuese, prandaj këtu është më me dobi që të merrret si parametër gjeometrik bazë i adsorbantit poroz, jo sipërfaqja por vëllimi I mikroporeve.

Në vështrim të parë mund të duket sikur ligjshmëritë e mbushjes së mikroporeve duhet të jenë si ato të teorisë së kondensimit kapilar. Megjithatë, përmasat e mikroporeve janë të tilla që në ta ndodh mbivendosja e fushave të forcave sipërfaqësore të mureve, që ndodhen përballë njëri – tjetrit (brënda të njëjtit por). Kjo rrit në mënyrë të theksuar energjinë e adsorbimit dhe shformon profilin e meniskut të kondensatit në poret (që i përgjigjet ekuacionit të Kelvinit), d.m.th. con në thithje shtesë të adsorbatit dhe në një rritje të theksuar të potencialit të adsorbimit. Ky efekt vihet re qartë kur studiohet adsorbimi i lëndës nga adsorbentët porozë të njëjtë, por që I kanë përmasat e poreve të ndryshme. Në qoftë se përmasat e poreve dhe të molekulave të adsorbatit janë të përafërta ndodh një rritje e menjëhershme e adsorbimit në zonën e shtypjeve të vogla të ekuilibrit. Zakonisht në mikroporet nuk vërehet histerezia. Një vecori e adsorbimit në trupat mikroporozë është edhe selektiviteti. Kjo vlen për arsye se në adsorbimin nga trupat mikroporozë shumica e molekulave që adsorbohen bashkëveprojnë drejtpërdrejt me sipërfaqen e adsorbentit, ndërkohë që për adsorbentin me pore të mëdha drejtpërdrejt me sipërfaqen e adsorbentit, bashkëveprojnë vetëm molekulat e shtresës së parë të adsorbatit. Për shtresat e mëtejshme bashkëveprimi nuk varet nga natyra e adsorbentit, por përcaktohet vetëm nga natyra e adsorbatit. Një vecori tjetër është se te mikroporet shfaqet efekti i sitës, d.m.th. mund të adsorbohen vetëm ato molekula që i kanë përmasat më të vogla se ato të mikroporeve.

Në themel të teorisë së mbushjes vëllimore të poreve qëndrojnë përfytyrimet e teorisë potenciale të Poljanit, që niset nga dy parametra themelore: nga potenciali i adsorbimit ε dhe nga vëllimi i adsorbimit V :

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \quad \text{dhe} \quad V = AV_m$$

dhe nga dy pikëpamjet (III. 68) dhe (III. 71) :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \text{dhe} \quad \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V = \beta.$$

Duke përdorur pikëpamjet e teorisë së Poljanit që u përmëndën më sipër dhe duke përgjithësuar materialin eksperimental Dubini arriti në përfundimin se për të përshkruar adsorbimin mbi adsorbentët mikroporozë mund të përdoret funksioni i shpërndarjes së Vejbulit, si funksion i shpërndarjes së vëllimit të adsorbuar sipas vlerës së potencialit adsorbues.

Konkretisht funksioni i Vejbulit përdoret për shpërndarjen e shkallës së mbushjes sipas potencialit të adsorbimit. Ai jepet me relacionin,

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right], \quad (\text{III. 84})$$

ku E dhe n janë parametra që nuk varen nga temperatura .

Madhësia E quhet energji karakteristike e adsorbimit. Raporti i energjive karakteristike për dy adsorbate është i barabartë me koeficientin e afinitetit. Treguesi i fuqisë n shprehet me numra të plotë nga 1 deri në 6, në varësi nga struktura e adsorbentit.

Shkalla e mbushjes së adsorbentit mund të paraqitet si raport i vlerës së adsorbimit A me adsorbimin maksimal A_0 ose si raport i vëllimit të mbushjes V me vëllimin limit V_0 të hapësirës adsorbuese, të sjellë në kushte normale (shtypje dhe temperaturë).

Nga ekuacioni (III. 84), duke përfshirë edhe koeficientin e aktivitetit, marrim :

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (\text{III. 85})$$

Ose,

$$A = A_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (\text{III. 86})$$

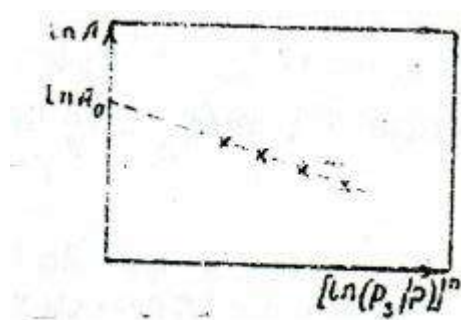


Fig. III. 14. Forma lineare e ekuacionit bazë të teorisë së mbushjes vëllimore të mikroporeve.

Ku E_0 është energjia karakteristike e adsorbimit për adsorbatin standard.

Ekuacionet (III. 85) dhe (III. 86) janë ekuacionet e përgjithshme të teorisë së mbushjes vëllimore të mikroporeve. Në formë të logaritmuar ekuacioni (III. 85) është linear,

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{1}{\beta^n E_0^n} \varepsilon^n, \quad (\text{III. 87})$$

Duke e zëvendësuar potencialin e adsorbimit nga barazimi (II. 76), ekuacioni (III. 87) mund të shkruhet ,

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E_0^n} \left[\ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^n , \quad (\text{III. 88})$$

Ndërtimi i drejtëzës në koordinatat $\ln A - \left[\ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^n$ (fig. III. 14) jep mundësi që të gjënden konstantet A_0 dhe E të këtij ekuacioni. Vëllimi V_p i mikroporeve llogaritet me anë të ekuacioneve :

$$V_p = \frac{A_0 M}{\rho l} , \quad \text{ose} \quad V_p = \frac{V_0 M}{22.41 \rho l} , \quad (\text{III. 89})$$

Ku M është masa molekulare e adsorbatit ; ρl është dendësia e adsorbatit në gjëndje të lëngët.

Pandryshueshmëria (invarianca) nga temperatura e ekuacioneve (III. 87) dhe (III. 88) lejon që të llogariten izotermat e adsorbimit të adsorbatit të dhënë për temperature të tjera. Ndërsa koeficientët e afinitetit lejojnë të llogariten varësitë për adsorbentët e tjerë.

Për shumicën e qymyreve aktive është e drejtë shpërndarja e Gausit, d.m.th. $n = 2$. Atëherë ekuacioni (III. 88) kalon në ekuacionin e Dubinin- Radushkevicit.

$$\ln A = \ln A_0 - B \frac{T^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^2 , \quad (\text{III. 90})$$

ku B është konstante, që karakterizon energjinë e adsorbimit.

Koeficienti i afinitetit për qymyret aktive afërsisht është i barabartë me raportin e parahorës së lëndës që studiohet me atë të lëndës standarde.

Parahora nuk varet nga temperatura, prandaj ajo është një madhësi e përshtatshme për karakterizimin e adsorbatëve. Për shumë qymyre aktive me pore të mëdha është e drejtë ekuacioni i teorisë së mbushjes vëllimore të poreve me $n = 1$.

$$\ln A = \ln A_0 - B' \frac{T}{\beta} \ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \quad \text{ose} \quad A = A_0 \left(\frac{p_s}{p} \right)^k \quad (\text{III.91})$$

ku B' është konstante që karakterizon energjinë e adsorbimit mbi adsorbentin me pore të mëdha, $k = B' T \beta$ është konstante.

Ekuacioni (III. 91) është i ngjashëm me ekuacionin e adsorbimit të Freindlihut, në të cilin treguesi i fuqisë së shtypjes (përqëndrimin) është i barabartë me shprehjen përpara logaritmit të raportit të shtypjeve. Kështu ekuacioni i Freindlihut është rast i vecantë i ekuacionit të përgjithshëm të izotermës së adsorbimit në teorinë e mbushjes vëllimore të mikroporeve.

6. NDIKIMI I STRUKTURËS SË TRUPIT POROZ MBI ADSORBIMIN. PËRDORIMI PRAKTIK I ADSORBIMIT TË AVUJVE DHE GAZEVE

Ndryshe nga adsorbimi në trupat me sipërfaqe të rrafshët, adsorbimi në trupat porozë varet shumë nga struktura e trupit, nga poroziteti dhe përmasa e poreve të tij. Sikurse është theksuar edhe më sipër, adsorbimi pozitiv në trupat porozë është i mundur atëherë, kur ka afëri të mjaftueshme ndërmjet adsorbentit dhe adsorbatit që të sigurohet lagia.

Për shtypje të vogla ligjshmëritë e adsorbimit për adsorbentët makroporozë dhe ata me pore kalimtare (mesatare) janë pothuaj njëjloj me ato të adsorbentëve me sipërfaqe të rrafshëta. Ato përcaktohen kryesisht nga natyra e adsorbentit dhe e adsorbatit. Prandaj, për të rritur adsorbimin zgjidhen adsorbentë që kanë afri të madhe për adsorbatin e dhënë.

Ndryshe ndodh në rastin kur adsorbenti ka strukturë mikroporoze. Në mikropore ka një rritje të theksuar të potencialit të adsorbimit për arsye të mbimbulimit të forcave sipërfaqësore. Prandaj, për të rritur aftësinë adsorbuese të adsorbentëve për shtypje të vogla, ata përgatiten mikroporozë.

Me rritjen e shtypjes së gazit apo të avujve fillojnë të veprojnë forcat kapilare në poret kalimtare. Lidhur me këtë, potenciali i adsorbimit rritet në krahasim me potencialin e adsorbimit rritet në krahasim me potencialin e adsorbimit mbi sipërfaqet e rrafshëta (ose makroporet) dhe kondensimi ndodh për shtypje më të vogla. Sa më të vogla të jenë përmasat e poreve, aq më e ulët është shtypja për të cilën ato mbushen.

Aftësia përzgjedhëse (selektive) gjatë adsorbimit përcaktohet përcaktohet para së gjithash nga natyra e gazeve që adsorbohen. Në shtypje të vogla faktor vendimtar që përcakton aftësinë përzgjedhëse është aftësia e adsorbatit ndaj adsorbentit. Për adsorbentët mikroporozë një rol suplementar luan efekti i sitës molekulare. Kur fillon kondensimi, në poret kalimtare, me rritjen e shtypjes ose me uljen e temperaturës, ndikimin kryesor në adsorbimin e gazeve nga përzierja gazore (pram mbi adsobimin selektiv) fillon ta shfaqë natyra e gazit dhe kryesisht aftësia e tij për t'u kondensuar. Sa më e ulët të jetë shtypja për të cilën gazi fillon të kondensohet, aq më mirë do të adsorbohet aim bi adsorbentin poroz. Kjo ligjshmëri ilustron nga të dhënat e tabelës III.1 lidhur me adsorbimin e gazeve të ndryshme mbi qymyrin aktiv .

Tabela III.1

Adsorbimi i gazeve mbi qymyrin aktiv

Gazi	Masa Molekulare	T_{vlim} K	T_{kr} K	Tensioni Sipërfaqësor σ mJ/m²	Vlera e adsorbimit për 15 °C cm³/ g
SO₂	64	263	430	37.2	379.7
NH₃	17	240	405	35.6	180.9
N₂O	44	183	309	26.3	54.2
C₂H₂	26	189	308	18.2	48.9
CO₂	44	195	304	16.5	47.6
CO	28	81	134	12.11	9.3
N₂	28	77	126	10.53	8.0
H₂	2	20	33	2.84	4,7

Sikurse shihet nga tabela III.1, ligjshmëritë e adsorbimit mbi qymyrin aktiv varen kryesisht nga bashkëveprimi ndërmolekular i lëndës në gjëndje të kondensuar (forcat e kohezionit). Me rritjen e forcave të kohezionit, rriten tensionet sipërfaqësore, temperaturat e vlimit, temperaturat kritike dhe në këtë drejtim rritet dhe adsorbimi.

Poroziteti dhe dispersiteti përcaktojnë sipërfaqen specifike të adsorbentëve. Me rritjen e saj rritet edhe sasia e lëndës së adsorbuar, që i takon njësisë së masës së adsorbentit, pra rritet kapaciteti i adsorbantit.

Struktura e trupit poroz ndikon në mënyrë të dukshme në kinetikën e adsorbimit. Gjatë adsorbimit në trupat porozë shfaqet stadi i transportit të lëndës brënda poreve, për të cilën karakteristikë kryesore është mekanizmi difuzional. Shpesh ky stad përcakton kohën e vendosjes së ekuilibrit të adsorbimit.

Adsorbimi i gazeve dhe avujve gjen një përdorim praktik shumë të gjerë. Ai mund të përdoret për ndarjen e gazeve nga përzjerjet gazore. Gjithashtu, mund të përdoret për rikuperimin e tretësve, si : acetoni, benzene, ksileni etj; për mbrojtjen e mjedisit nga gazet aggressive, si: SO_2 etj, përdoren pajisjet adsorbitive me qymyr aktiv. Nëpërmjet proceseve të adsorbimit realizohet tharja e gazeve nga lagështia (me silikagel, alumogel etj).

Adsorbimi i gazeve shoqëron shumë procese industrial dhe natyrale. Të tilla janë : p.sh. reaksionet katalitike heterogjene për të cilat adsorbimi është stadi më i rëndësishëm. Një rol të vecantë luan adsorbimi në proceset biologjike.

C. ADSORBIMI MOLEKULAR KËMBYES NË TRETËSIRA

1. ADSORBIMI GIBSIAN NË TRETËSIRAT BINARE

Kur u studiua adsorbimi i gazeve dhe i avujve nga adsorbentët e ngurtë, supozuam se para adsorbimit sipërfaqja e adsorbentit është e lirë dhe mbushet gradualisht me molekulat e adsorbantit me rritjen e shtypjes, në përputhje me izotermën e adsorbimit. Kur bëhet adsorbimi nga tretësirat e lëngëta, sipërfaqja e adsorbentit gjithnjë është e zënë plotësisht nga molekulat e tretësit, nga shtresa sipërfaqësore, d.m.th. ndodh kështu adsorbimi këmbyes molekular. Në këtë mënyrë, në adsorbimin prej tretësirave marrin pjesë të paktën dy komponentë: lënda e tretur dhe tretësi. Ekuacioni themelor i adsorbimit të Gibsit, që përdoret për adsorbimin molekular nga tretësira binare merr trajtën:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 , \quad (\text{ III. 92})$$

Ku, Γ_1 dhe Γ_2 janë përkatësisht vlerat e adsorbimit gibsiian të komponentit 1 (tretësit) dhe të komponentit 2 (lëndës së tretur).

Që të lidhen vlerat e adsorbimit gibsiian me përqëndrimet e komponentëve në tretësire, shfrytëzohet ekuacioni i Gibs - Dyhemit

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{III. 93})$$

Ku x_1 dhe x_2 janë përqëndrimet në thyesë molare të komponentëve 1 dhe 2 në tretësirë. Shprehja e përqëndrimit në thyesë molare është e përshtatshme për të përshkruar adsorbimin vëllimor, sepse jep mundësi që të shprehet përqëndrimi i njërit component nëpërmjet përqëndrimit të komponentit tjetër.

Nga ekuacioni (III. 93) gjejmë $d\mu_1$ dhe e zëvendësojmë tek ekuacioni (III. 92) :

$$-d\sigma = \left(\Gamma_1 - \Gamma_2 \frac{x_2}{x_1} \right) d\mu_2 , \quad (\text{III. 94})$$

Për të gjetur varësinë e Γ_2 nga x_2 (d.m.th. izotermën) e zëmë se numri i moleve të komponentëve 1 dhe 2 në shtresën sipërfaqësore mbetet i njëjtë para dhe pas adsorbimit. Gjatë adsorbimit shtesa e njërit komponent në shtresën sipërfaqësore, do të jetë e barabartë me zvogëlimin e komponentit tjetër si rrjedhojë $\Gamma_2 = - \Gamma_1$. Duke e vendosur këtë relacion në ekuacionin (III. 94) dhe duke pasur parasysh që $x_1 + x_2 = 1$, marrim ;

$$\Gamma_2 = - (1 - x_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2} , \quad (\text{III. 95})$$

Duke shprehur potencialin kimik μ_2 nëpërmjet aktivitetit a_2 të komponentit, mund të shkruajmë :

$$\Gamma_2 = - (1 - x_2) \frac{d\sigma}{da_2} \frac{a_2^2}{RT} , \quad (\text{III. 96})$$

Ekuacionet (III.95) dhe (III. 96) janë të ngjashme me ekuacionin e Gibbsit, për adsorbimin në tretësirat e holluara. Megjithatë ato pasqyrojnë varësi më të përgjithshme dhe kanë vënd për të gjitha përqëndrimet. Në qoftë se përqëndrimi i komponentit të dytë (i lëndës së tretur) synon drejt zeros , atëherë këto ekuacione kalojnë në ekuacionin e Gibbsit për tretësirat e holluara. Për të përdorur praktikisht ekuacionin (III. 95) dhe (III. 96) duhet të dimë ose të përcaktojmë praktikisht aktivitetin e komponentit në tretësirë, si dhe tensionin sipërfaqësor. Pavarsisht se këta ekuacione janë të drejtë për adsorbimin nga tretësirat, për çfarëdo lloj kufiri ndarjeje, ato zakonisht përdoren për të përshkruar adsorbimin në sistemet lëng - gaz dhe lëng-lëng. Kjo lidhet me faktin se për këto sipërfaqe mund të matet lehtë tensioni sipërfaqësor . Megjithatë analiza e këtyre ekuacioneve lejon që të krijohet një përfytyrim më i përgjithshëm për ndryshimin e adsorbimit gibsonian të komponentëve nga përbëja e tretësirës, dhe në kufi me trupin e ngurtë.

Varësitë tipike të adsorbimit gibsonian nga përbërja e tretësirës binare jepen në figurën III. 15. Në përputhje me ekuacionin (III. 96) adsorbimi gibsonian I komponentit 2 është pozitiv për të gjitha përqëndrimet e tij, në qoftë se me rritjen e përqëndrimit tensioni sipërfaqësor zvogëlohet. Për këto kushte varësia e Γ_2 nga përbërja e tretësirës ka maksimum [kurba $\Gamma_2 (1)$] . Maksimumi shfaqet kryesisht, për arsye se vlera e adsorbimit Γ_2 është përpjestimore me

produktin $x_1 * x_2$ (sepse $1 - x_2 = x_1$ dhe $a_2 = x_2 \gamma_2$, ku γ_2 është koeficienti i aktivitetit I komponentit 2, kurse maksimumi i funksionit $y = x_1 x_2 = (1 - x_2) x_2 = x_2 - x_2^2$ I përgjigjet kushtit $\frac{dy}{dx} = 1 - 2x_2 = 0$; $x_2 = -\frac{1}{2} = 0.5$; $x_1 = x_2 = 0.5$. Ndryshimi I vlerave Γ dhe γ që hyjnë në ekuacionin (III. 96) , me ndryshimin e përbërjes së tretësirës ndikon në koordinatat e maksimumit.

Në qoftë se komponentët e tretësirës binare kanë vlera të afërta të aktivitetit sipërfaqësor, atëherë është i mundur ndryshimi I shenjës së vlerës së adsorbimit gibsonian me ndryshimin e përbërjes së tretësirës. Kjo i përgjigjet prerjes së izotermës së adsorbimit me boshtin e përbërjes, kurba Γ_2 (2) . Pika e prerjes I përgjigjet një gjëndjeje të tillë të sistemit, për të cilën përbërja e tretësirës në brëndësi të vëllimit dhe përbërja e shtresës sipërfaqësore bëhen të njëjta. Kjo do të thotë se komponentët e tretësirës nuk mund të ndahen me anë të adsorbentit të dhënë përbërja e tretësirës në brëndësi të vëllimit dhe përbërja e shtresës sipërfaqësore bëhen të njëjta. Kjo do të thotë se komponentët e tretësirës nuk mund të ndahen me anë të adsorbentit të dhënë. Kjo dukuri quhet azeotropi adsorbitive . Është e qartë se për komponentin 1 varësia Γ_1 nga x_1 do të jetë simetrike me varësinë e Γ_2 nga x_2 në lidhje me boshtin e përbërjes. Kjo për arsye se për adsorbentit të dhënë në qoftë se komponenti I dytë është me aktivitet sipërfaqësor në lidhje me të parin, atëherë edhe i pari është me aktivitet sipërfaqësor në lidhje me të dytin. Përveç kësaj presupozohet (është pranuar) që rritja në shtresën sipërfaqësore e njërit komponent është e barabartë me pakësimin e tjetrit.

Në mënyrë të dukshme, varësia e vlerës së adsorbimit gibsonian nga përbërja, mund të nxirret duke studiuar bilancin e rishpërndarjes së komponentëve në brëndësi të vëllimit dhe në shtresën sipërfaqësore. Le të shënojmë me n_0 numrin e përgjithshëm të moleve në sistem nga të cilat n_v është numri i moleve në brëndësi të vëllimit dhe n_s është numri i moleve në shtresën sipërfaqësore. Le të jetë gjithashtu n_1 numri i moleve i komponentit 1 dhe n_2 numri i moleve i komponentit 2 në brëndësi të vëllimit pas adsorbimit, A_1 dhe A_2 , përkatësisht numri i moleve të komponentit 1 dhe 2 që I takon njësisë së sipërfaqes së shtresës sipërfaqësore (me sipërfaqe s) . Atëherë, numri I përgjithshëm I moleve të të dy komponentëve në sistem do të jetë:

$$n_0 = n_v + n_s = n_1 + n_2 + A_1 s + A_2 s , \quad (\text{ III. 97})$$

Thyesi molar I komponentit 2, para dhe pas adsorbimit , do të jetë:

$$X_{o2} = \frac{n_2 + A_2 s}{n_0}; \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (\text{ III. 98})$$

Duke përdorur relacionin (III. 98) shkruajmë shprehjen (III. 43) për vlerën e adsorbimit gibsonian të komponentit 2. Pikërisht, kjo tepricë gibsiiane merret kur llogaritet vlera e adsorbimit , duke bërë ndryshimin e sasisë së lëndës në brëndësi të vëllimit para dhe pas adsorbimit ,

$$\Gamma_2 = \frac{n_0(x_{o2} - x_2)}{s} = \frac{n_0(n_1 n_2 + n_2^2 + n_1 A_2 s + n_2 A_2 s - n_2 n_0)}{n_0(n_1 + n_2)s}, \quad (\text{ III. 99})$$

Duke vendosur në vënd të n_0 (në kllapa) shprehjen e saj (III. 97) , marrim:

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &= \frac{n_1 n_2 + n_2^2 + n_1 A_2 s + n_2 A_2 s - n_1 n_2 - n_2^2 - n_2 A_1 s - n_2 A_2 s}{(n_1 + n_2)s} \\ &= \frac{n_1 A_2 - n_2 A_1}{n_1 + n_2} = x_1 A_2 - x_2 A_1 \end{aligned}$$

Ose,

$$\Gamma_2 = x_1 A_2 - x_2 A_1 \quad (\text{III. 100})$$

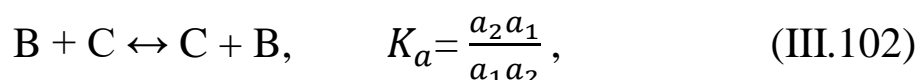
Relacioni (III. 100), gjithashtu përshkruan varësitë e paraqitura në figurën III. 15. Për të lehtësuar analizën e tij e shumëzojmë dhe e pjesëtojmë me krahun e djathtë të ekuacionit me $x_1 x_2$;

$$\Gamma_2 = x_1 x_2 \left(\frac{A_2}{x_2} - \frac{A_1}{x_1} \right), \quad (\text{III. 101})$$

Relacionet $\frac{A_1}{x_1}$ dhe $\frac{A_2}{x_2}$ tregojnë koeficientët e shpërndarjes së komponentëve në shtresën sipërfaqësore dhe në brëndësi të vëllimit të tretësirës. Në qoftë se për të gjitha përbërjet e tretësirës $\frac{A_2}{x_2} > \frac{A_1}{x_1}$, atëherë $\Gamma_2 > 0$, kurse prodhimi $x_1 x_2$ shpjegon praninë e maksimumit [kurba $\Gamma_2 (1)$]. Në qoftë se në sistem është e mundur rritja e koeficientit të shpërndarjes së komponentit 1, gjatë ndryshimit të përbërjes së tretësirës, atëherë izoterma e adsorbimit e prët boshtin e përbërjes, [kurba $\Gamma_2 (2)$], në pikën që i përgjigjet barazimit $\frac{A_1}{x_1} = \frac{A_2}{x_2}$. Nga relacioni (III. 101) rrjedh simetria e izotermës së adsorbimit të komponentit 1 në lidhje me izotermën e adsorbimit të komponentit 2.

2. EKUACIONI I IZOTERMËS SË ADSORBIMIT NË TRETËSIRA ME KONSTANTEN E KËMBIMIT

Gjatë adsorbimit molekular këmbyes në tretësirë, ndodh rishpërndarja e komponentëve, në brëndësi të vëllimit të tretësirës dhe në shtresën sipërfaqësore. Këmbimi i njërit component në vëllimin e tretësirës ose në shtresën sipërfaqësore me komponentin tjetër mund të mendohet si një reaksion këmbimi kuazikimik ndërmjet komponentit B (komponenti 1) dhe C (komponenti 2), që e ka konstanten e këmbimit K_a .



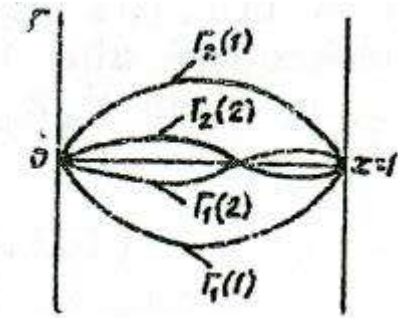


Fig. III. 15. Varësia e adsorbimit gibsian nga përbërja e tretësirës binare

$\Gamma_2(1)$ dhe $\Gamma_1(1)$ janë përkatësisht adsorbimi pozitiv dhe negativ i komponentëve të tretësirës binare $\Gamma_1(2)$ dhe $\Gamma_2(2)$ janë ilustrimi i azotropisë adsorbitive, ku B dhe C janë komponentët që ndodhen në shtresën sipërfaqësore, α_{\pm} dhe a_i janë përkatësisht aktivitetet e komponentëve në shtresën sipërfaqësore dhe në brëndësi të vëllimit.

Në qoftë se aktiviteti i komponentëve shprehet me anë të thyesit molar x dhe të koeficientit të aktivitetit γ , atëherë ekuacioni (III. 102) do të marrë trajtën :

$$K_a = \frac{\alpha_{\pm} x_1}{\alpha_{\pm} x_2} = \frac{D_2}{D_1}, \quad (\text{III. 104})$$

Ku $D_i = \frac{\alpha_{\pm}}{x_i}$ është koeficienti i shpërndarjes së komponentit në shtresën sipërfaqësore dhe në brëndësi të vëllimit të tretësirës; α_{\pm}, x_i janë thyesat molare të komponentit në shtresën sipërfaqësore dhe në brëndësi të vëllimit të tretësirës.

E shprehim thyesin molar të komponentit 1 me anë të thyesit molar të komponentit 2 ($x_1 + x_2 = 1$). Atëherë ekuacioni (III. 104) do të marrë trajtën :

$$K = \frac{\alpha_{\pm}(1-x_2)}{(1-\alpha_{\pm})x_2}.$$

Nga ky ekuacion gjendet thyesi molar i komponentit 2 në shtresën sipërfaqësore:

$$\alpha_{\pm} = \frac{Kx_2}{1+(K-1)x_2}, \quad (\text{III. 105})$$

Ekuacioni (III. 105) quhet ekuacion i përgjithshëm i izotermës së adsorbimit në tretësirat binare, me konstanten e këmbimit. Konstantja K është, gjithashtu, edhe koeficient i ndarjes i komponentëve 1 dhe 2, d.m.th. është raport i koeficientëve të shpërndarjes (III. 104) të komponentit të dytë dhe të parë . Konstantja përqëndrimore e këmbimit është e barabartë me konstanten termodinamike K_a të këmbimit vetëm kur $K_{\gamma} = 1$ (III. 103). Në qoftë se koeficientët e aktivitetit të komponentëve dhe përkatësisht K_{γ} ndryshojnë gjatë ndryshimit të përbërjes së tretësirës, atëherë nuk mbetet konstante as K (III. 103). Shprehja e përqëndrimit

në thyese molare jep mundësi që të paraqitet grafikisht izoterma për çfarëdo raporti të komponentëve, madje edhe për lëndët që përzihen në mënyrë të pakufizuar (fig. III. 16).

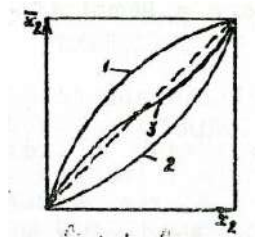


Fig. III. 16. Izotermat e adsorbimit në tretësirat binare sipas ekuacionit (III. 105). 1) $K > 1$;
2) $K < 1$; 3) Ilustrimi i azeotropisë adsorbitive

Le të bëjmë analizën e varësisë (III. 105). Në qoftë se $x_2 \rightarrow 0$, atëherë për cdo vlerë të K , në ekuacionin (III. 105), në emërues , mund të mos merret parasysh vlera e $(K-1) x_2$. Kështu, izoterma merr trajtën e ligjit të Henrit:

$$x_z = K x_2$$

Kjo është arsyeja që në fillim të izotermës vërehet një varësi drejvizore e x_z nga x_2 . Për $K > 1$ izoterma kalon mbi diagonal (fig. III. 16 , kurba 1) për $K < 1$, nën diagonal, kurse për $K = 1$, sipas diagonals.

Le të analizojmë ecurinë e izotermës së adsorbimit në tretësira kur rritet përqëndrimi dhe kur $K \gg 1$ ose $K \ll 1$. Për këto kushte mund të mos merret parasysh ndikimi I ndryshimit të K' . Në qoftë se $K \gg 1$, atëherë ndryshimi $(K - 1)$ është pozitiv dhe ekuacioni (III. 105) merr trajtë të ngjashme me atë të ekuacionit të Lëngmyrit :

$$x_2 = \frac{K x_2}{1 + K' x_2} , \quad \text{(III. 107)}$$

Ku $K' \approx K$ për $K \gg 1$.

Nga relacioni (III. 107) rrjedh se emëruesi rritet me rritjen e përqëndrimit të komponentit 2 në brëndësi të vëllimit dhe pjesa drejtvizore e varësisë së x_z nga x_2 , që vërehet në fillim , merr më tej formë të mysët , rritja e vlerës së adsorbimit ngadalësohet me rritjen e përqëndrimit të komponentit në brëndësi të vëllimit (fig. III. 16 , kurba 1).

Në qoftë se $K \ll 1$, ndryshimi $(K - 1)$ merr shenjë negative dhe ekuacioni (III. 105) kalon në trajtën ;

$$x_2 = \frac{K x_2}{1 - K'' x_2} , \quad \text{(III. 108)}$$

Për rrjedhojë me rritjen e përqëndrimit të komponentit 2 në brëndësi të vëllimit , emëruesi i ekuacionit (III. 108) zvogëlohet dhe rritet me shpejt vlera e adsorbimit (fig. III. 16, kurba 2). Kështu, kurba merr formë të lugët. Izotermat për $K > 1$ dhe $K < 1$ konvergjojnë në një pikë për të cilën ka vënd relacioni,

$$x_2 = 1, \quad (\text{III. 109})$$

Kjo rrjedh gjithashtu edhe nga ekuacioni (III. 105).

Në qoftë se konstantja K ndryshon pan nga njësia, d.m.th. në qoftë se afëritë e komponentëve ndaj adsorbentit janë të afërta, atëherë mbi formën e izotermës mund të ndikojnë ndryshimet e koeficientit K_γ .

Varësia që ka më tepër interes është ndryshimi I shenjës së (K -1) me ndryshimin e përbërjes së tretësirës, p.sh. për përqëndrimin mbi diagonal, kurse për përqëndrime të mëdha, poshtë saj, duke e prerë në pikën $K = 1$, kjo i përgjigjet shfaqjes së azeotropisë adsorbitive .

Përcaktimi praktik i thyesit molar të komponentëve në shtresën sipërfaqësore është i vështirë.

Po kështu është e vështirë të përcaktohet edhe vlera absolute e A e adsorbimit. Në qoftë se njëri nga komponentët adsorbohet shumë më mirë se tjetri, atëherë mund të pranohet se vlera e adsorbimit A është e barabartë me vlerën e adsorbimit gibsian Γ . Kjo e fundit përcaktohet eksperimentalisht, duke gjetur ndryshimin e sasisë së lëndës në brëndësi të vëllimit, para dhe pas adsorbimit [shh ekuacionin (II. 43) ose (III. 99)]. Në qoftë se, komponentët kanë aftësi adsorbuese të afërt, për të përcaktuar vlerën A të adsorbimit mund të pëdoret ekuacioni (III. 100), që lidh vlerën A me Γ , si edhe relacioni (III. 105). Relacioni (III. 105) mund të shkruhet në lidhje me vlerën e adsorbimit A po të kemi parasysh që :

$$A_1 + A_2 = n_s; \quad x_1 = \frac{A_1}{n_s}; \quad x_2 = \frac{A_2}{n_s}; \quad (\text{ III. 110})$$

Atëherë për komponentin e dytë dhe të parë do të kemi përkatësisht:

$$A_2 = \frac{n_s K x_2}{1+(K-1)x_2}; \quad A_1 = n_s - A_2 = \frac{n_s x_1}{1+(K-1)x_2}; \quad (\text{III. 111})$$

Duke I vendosur këto shprehje në ekuacionin (III. 100) kemi:

$$\frac{n_0 \Delta x_2}{s} = \frac{n_s x_1 x_2 (K-1)}{1+(K-1)x_2}, \quad (\text{III. 112})$$

Për lehtësi të përpunimit të rezultateve eksperimentale, ky relacion shkruhet në trajtë lineare;

$$\frac{s x_1 + x_2}{n_0 \Delta x_2} = \frac{1}{n_s (K-1)} + \frac{1}{n_s} x_2, \quad (\text{III. 113})$$

Varësia lineare në koordinatat $\frac{s x_1 x_2}{n_0 \Delta x_2} - x_2$ jep mundësi që të përcaktohet grafikisht vlera e n_s dhe K, kurse duke shfrytëzuar ekuacionin (III. 111) mund të llogaritet A_2 dhe të ndërtohet izoterma e adsorbimit $A_2 = f(x_2)$.

3. SELEKTIVITETI (PËRZGJEDHSHMËRIA) I ADSORBIMIT NË TRETËSIRA

Përzgjedhshmëria e adsorbimit jepet nga koeficienti i ndarjes, i cili është raporti i koeficientëve të shpërndarjes së komponentëve që ndahen. Në qoftë se koeficienti i shpërndarjes së komponentit shprehet ndërmjet përqëndrimit sipërfaqësor A dhe përqëndrimit vëllimor C,

$$D = \frac{A}{C}, \quad (\text{III. 114})$$

Atëherë koeficienti i ndarjes së komponentëve 1 dhe 2 do të jetë :

$$\beta_{1/2} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{A_1 C_2}{A_2 C_1}, \quad (\text{III. 115})$$

Koeficienti i ndarjes tregon sa herë ndryshojnë koeficientët e shpërndarjes së komponentëve që ndahen ose, sa herë më i madh është raporti i vlerës së adsorbimit të komponentëve, që ndahen në krahasim me raportin e përqëndrimeve të ekuilibrit në brendësi të vëllimit të tretësirës.

Koeficientët e shpërndarjes dhe të ndarjes nuk varen nga raporti ndërmjet sasisë së adsorbentit (sipërfaqes së tij) dhe tretësirës, prandaj nuk mund të karakterizojnë shpërndarjen e masës së lëndës ndërmjet këtyre dy fazave. Shpërndarja e masës së lëndës jepet nga shkalla e ekstraktimit dhe shkalla e ndarjes. Shkalla e ekstraktimit është raporti i sasisë së lëndës në njërin nga fazat në ekuilibër (në brendësi të vëllimit të tretësirës ose në shtresën sipërfaqësore) ndaj sasisë së përgjithshme të saj. P.sh për shtresën sipërfaqësore (adsorbitive) shkalla e ekstraktimit E është :

$$E = \frac{A_s}{A_s + cV} = \frac{\frac{Ds}{V}}{1 + \frac{Ds}{V}}, \quad (\text{III. 116})$$

Ku s dhe V janë përkatësisht syprina e sipërfaqes ndërfazore edhe vëllimi i tretësirës.

Shkalla e ekstraktimit shprehet në pjesë: ose në përqindje.

Shkalla e ndarjes, sikurse dhe shkalla e ekstraktimit mund t'i referohet ose fazës, në të cilën kalon lënda, ose fazës nga e cila ekstraktohet lënda. Ajo jepet nga raporti i shkallëve të ekstraktimit të lëndëve që ndahen. P.sh në shtresën adsorbitive shkalla e ndarjes Z është :

$$Z = \frac{E_1}{E_2} = \frac{D_1(1 + \frac{Ds}{V})}{D_2(1 + \frac{Ds}{V})}, \quad (\text{III. 117})$$

Nga relacioni (III. 117) del përfundimi se në qoftë se D_1 dhe D_2 zvogëlohen dhe synojnë drejt zeros, atëherë shkalla e ndarjes synon drejt vlerës maksimale, të barabartë me koeficientin e ndarjes (shprehjet në kllapa thjeshtësohen) .

Po një varësi e tillë po qe se zvogëlohet raporti ndërmjet masës së adsorbentit dhe vëllimit të tretësirës ($s = S_{sp} * m$, ku m është masa e adsorbentit). Në këtë mënyrë, sa më e vogël të jetë shkalla e ekstraktimit të lëndëve, aq më e mirë është ndarja e tyre në shtresën sipërfaqësore dhe aq më e keqe është ndarja e tyre në brendësi të vëllimit të tretësirës. Njëkohësisht rritja e shkallës së ekstraktimit të komponentëve con në keqësimin e ndarjes së tyre mbi adsorbent.

Faktorët që ndikojnë në përzgjedhshmërinë e adsorbimit janë të shumtë, por kryesoret janë afëria e komponentëve ndaj sipërfaqes së adsorbentit dhe afëria ndaj tretësit.

Kjo rrjedh, p.sh. nga ekuacionet për adsorbimin këmbyes (III. 102) dhe (III. 103). Në qoftë se konstantja e shkëmbimit shprehet nëpërmjet raportit të konstanteve të shpërndarjes së komponenteve (Konstantet e Henrit), atëherë pas disa shndërrimeve të ekuacionit do të kemi:

$$\beta_{1/2} = \frac{K_{\Gamma_1}}{K_{\Gamma_2}} * \frac{\gamma_2 \gamma_1}{\gamma_1 \gamma_2} = \frac{K_{\Gamma_1}}{K_{\Gamma_2}} K_{\gamma},$$

Ose,

$$\log \beta_{1/2} = \log K_{\Gamma_1} - \log K_{\Gamma_2} + \log K_{\gamma} \quad (\text{III. 118})$$

Logaritmet e konstanteve të shpërndarjes, nga ana e tyre, janë përpjestimore me ndryshimin ndërmjet afërisë së komponentit ndaj adsorbentit me afërinë e tij ndaj tretësit. Në këtë mënyrë koeficienti i ndarjes përcaktohet nga afëria e komponentëve që ndahen, ndaj adsorbentit, ndaj tretësit dhe nga raporti ndërmjet koeficienteve të aktivitetit të komponentëve në brendësi të vëllimit dhe në shtresën sipërfaqësore.

Prej këtu rrjedh se nga dy komponentët e tretur do të adsorbohen me përparësi si komponent i cili ka afëri më të madhe ndaj adsorbentit dhe më të vogël ndaj tretësit.

Kjo varësi mund të shmanget po qe se ndryshojmë koeficientët e aktivitetit, kur ndryshon përbërja e tretësirës.

Afria ndaj adsorbentit përcaktohet nga vetitë e adsorbentit dhe adsorbentit. Shkalla e ndikimit të adsorbentit në vlerën e adsorbimit përcaktohet nga natyra kimike, nga sipërfaqja e tij dhe nga përmasa e poreve. Sipërfaqja e adsorbentit mund të përmbajë grupe funksionale, që janë të afta për bashkëveprime specifike me adsorbentit ose të formojnë lidhje hidrogjenore, bashkëveprim dipole – dipole, etj. Si shëmbull në figurën III.17 janë dhënë izotermat e adsorbimit gibsian të benzenit nga tretësirat në h – heksan, mbi adsorbentë të ndryshëm.

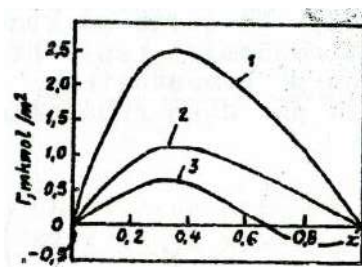


Fig. III. 17 . Izotermat e adsorbimit gibsian të benzenit nga tretësirat në n-hekzan mbi adsorbentë të ndryshëm: 1. Mbi silikagel me sipërfaqe të hidroksiluar 2. Mbi silikagel me sipërfaqe të dehidroksiluar fort , 3. Mbi blazë të grafituar

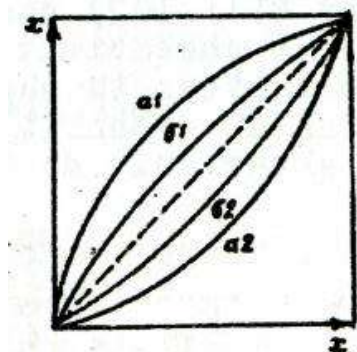


Fig. III. 18. Izotermat e adsorbimit përzgjedhës të lëndëve organike nga tretësirat ujore, mbi qymyr aktiv, a1-a2-anilinë-nitroanilinë, b1-b2-fenol-anilinë.

Sikurse shihet nga figura, benzëni adsorbohet më mirë në sipërfaqen e hidroksiluar, sepse për të shfaq afri specifike që shkaktohet nga bashkëveprimi π . Kjo afri specifike nuk shfaqet për sipërfaqen e dehidroksiluar dhe për blazën e grafituar dhe benzëni praktikisht adsorbohet si n-hekzani.

Për të vlerësuar adsorbueshmërinë e lëndëve përdoret gjerësisht rregulla e barazimit të polariteteve e propozuar nga Rebinderi. Sipas kësaj rregulle, lënda mund të adsorbohet në sipërfaqen e ndarjes së fazave, po qe se si rrjedhojë e adsorbimit të saj do të barazohen polaritetet e këtyre fazave, d.m.th. përta i përket polaritetit, kjo lëndë duhet të zërë një vënd të ndërmjetëm ndërmjet lëndëve që formojnë fazat. Kjo përputhet edhe me faktin se nga faza më polare adsorbohet mbi sipërfaqen jopolare lënda që është më pak polare. Që kjo të zhvendoset edhe nga faza më pak polare, ajo duhet të jetë më polare në krahasim me këtë të fundit.

Një ilustrim i mirë i rregullës së barazimit të polariteteve është adsorbimi i komponimeve organike mbi qymyr. Izotermat e adsorbimit që tregohen në figurën III. 18 pasqyrojnë përzgjedhshmërinë e adsorbimit të lëndëve organike mbi qymyrin aktiv nga tretësirat ujore. Në boshtet koordinative jepen thyesat molare të komponentëve që adsorbohen , në tretësirë dhe në sipërfaqe të adsorbentit , pa marrë parasysh tretësin (ujin). Prandaj dhe janë përfutur varësi të ngjashme me ato të ekuacionit (III. 105) . Nga ky diagram duket qartë se me anë të adsorbimit mbi qymyr aktiv mund të ndahet anilina nga nitroanilina . Anilina adsorbohet më mirë mbi qymyr, kurse nitroanilina mbetet kryesisht mbi fazën ujore (kurbat a_1 dhe a_2). Nga sistemi anilinë fenol – ujë, anilina adsorbohet pak më keq, sesa fenoli, por koeficientët e tyre të ndarjes janë të vogla. Si rregull, përzgjedhshmëria e adsorbimit , në këtë sistem, është e vogël (kurbat b_1 dhe b_2). Kjo shpjegohet me faktin se polariteti i fenolit dhe i anilinës është i afërt. Njëkohësisht polariteti i anilinës është mjaft më i vogël se polariteti i nitroanilinës, e cila për këtë arsye mbahet më me forcë nga faza ujore dhe më dobët nga sipërfaqja jopolare e qymyrit aktiv.

Në përzgjedhshmërinë e adsorbimit nga tretësirat një ndikim thelbësor ka dhe temperatura . Meqënëse entalpia e lagies është negative, atëherë në përputhje me ekuacionin e Vant Hoffit, afria e adsorbatit ndaj adsorbentit duhet të zvogëlohet me rritjen e temperaturës. Në këtë rast, në tretësirat binare ajo zvogëlohet më fort për komponentin, i cili e ka më negative entalpinë e lagies (adsorbimit të pastër). Në këtë mënyrë, me rritjen e temperaturës ndodh barazimi i konstanteve të adsorbimit të komponentëve dhe afrimi i konstanteve të shkëmbimit me njësinë; kurse vlerat e adsorbimit gibsonian shkojnë drejt zeros. Kjo con në keqësimin e përzgjedhshmërisë. Ligjshmëritë e adsorbimit nga tretësirat ndryshojnë në mënyrë thelbësore kur ndryshon tretshmëria në varësi nga temperatura. Me rritjen e tretshmërisë zvogëlohet konstantja e shpërndarjes (si rrjedhojë e forcimit të bashkëveprimit me tretësin). Njëkohësisht, në qoftë se me rritjen e temperaturës, rritet edhe tretshmëria, atëherë shfaqet edhe mundësia e rritjes së përqendrimit në tretësirën që ndodhet në ekuilibër dhe përkatësisht edhe në sipërfaqen e adsorbentit. Ndryshimi i tretshmërisë me ndryshimin e temperaturës mund të cojë në ndarjen në shtresa ne poret e adsorbentit, pra në të ashtëquajturën ndarjen në shtresa në kapilar.

C. ADSORBIMI I LËNDËVE ME AKTIVITET SIPËRFAQËSOR (LAS) DHE I POLIMERËVE. GJËNDJA E CIPAVE SIPËRFAQËSORE (ADSORBTIVE)

1. IZOTERMAT E ADSORBIMIT DHE TË TENSIONIT SIPËRFAQËSOR TË TRETËSIRAVE TË LËNDËVE ME AKTIVITET SIPËRFAQËSOR (LAS)

Lëndët me aktivitet sipërfaqësor (LAS) i kanë molekulat me ndërtim difil dhe në përbërjen e tyre hyn radikali hidrokarbur relativisht i madh. Ato dallohen nga një aktivitet i lartë sipërfaqësor në lidhje me ujin. Kjo pasqyrohet në faktin se tensioni sipërfaqësor i tretësirave ujore të LAS varet shumë nga përqendrimi i tyre. Vlerë e lartë e aktivitetit sipërfaqësor do të thotë që, kur përqendrimi i LAS në brëndësi të vëllimit të jetë i papërfillshëm, përqendrimi në shtresën sipërfaqësore të jetë shumë i madh, d.m.th. përqendrimi në vëllim të jetë shumë më i vogël se vlera e adsorbimit në kufirin tretësirë – ajër. Një varësi e ngjashme vërehet edhe në tretësirat e lëndëve të tjera në kufi me lëngun ose trupin e ngurtë, p.sh. gjatë bashkëveprimit specifik me sipërfaqen. Duke pasur parasysh këtë vecori mund të mos merren parasysh ndryshimi që ekziston ndërmjet vlerës së adsorbimit A dhe vlerës së adsorbimit gibsonian Γ , d.m.th. mund të pranohet që $\Gamma \approx A$. Nga ky relacion rrjedh që për tretësirat e LAS të gjitha ekuacionet e adsorbimit, që përmbajnë vlerën e adsorbimit A, janë të vlefshme dhe, në qoftë se zëvendësohet A me Γ . Një ekuacion i tillë është shprehja e ligjit të Henrit, i cili përshkruan adsorbimin kur përqendrimi është i vogël.

Ligji i Henrit që përdoret për LAS jojonogjene (që nuk shpërbashkohen) shkruhet në trajtën :

$$A = \Gamma = K_H C, \quad (\text{III. 119})$$

Duke e zëvendësuar (III. 119) tek ekuacioni i Gibsit (II. 65), kemi:

$$A = \Gamma = K_H C = \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (\text{III. 120})$$

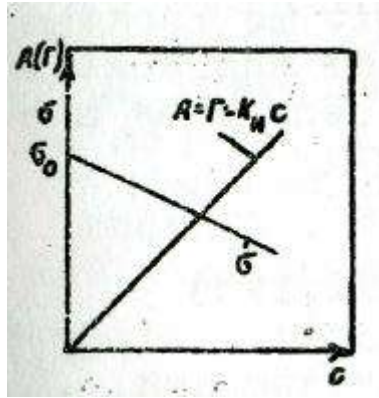


Fig. III. 19. Izotermat e adsorbimit dhe të tensionit sipërfaqësor, për tretësit e LAS në zonën e veprimit të ligjit të Henrit

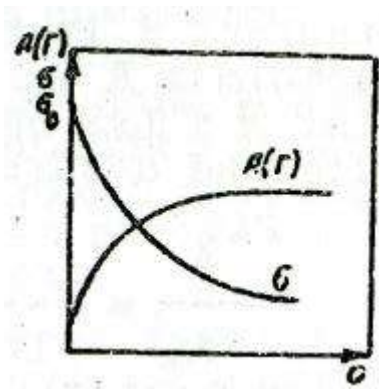


Fig. III. 20. Izotermat e adsorbimit dhe të tensionit sipërfaqësor për tretësit e LAS në zonën e veprimit të izotermës së Lëngmyrit

Ndajmë ndryshoret dhe bëjmë integrimin e ekuacionit (III. 120) në kufinj të nga σ_0 (tensioni sipërfaqësor i tretësit të pastër) deri në σ dhe përkatësisht nga $C = 0$ deri në C :

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = \int_0^C K_H RT dC$$

Pas integrimit marrim:

$$\sigma = \sigma_0 - K_H RTdC, \quad (\text{III. 121})$$

Në këtë mënyrë, në zonën e veprimit të ligjit të Henri, tensioni sipërfaqësor zvogëlohet në mënyrë lineare me rritjen e përqendrimit të LAS jojonogjene (fig. III. 19). Koeficienti këndor i drejtësisë $\sigma = f(c)$ përcakton aktivitetin sipërfaqësor (me shenjë të kundërt), kurse nga ekuacionet (III. 120), (III. 121) rrjedh që,

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = RTK_H , \quad (\text{III.122})$$

d.m.th. aktiviteti sipërfaqësor i LAS është përpjestimor me konstanten e shpërndarjes të Henrit.

Me rritjen e përqëndrimit të LAS kemi shmangie nga ligji i Henrit, prandaj duhet të kthehemi tek ekuacioni i izotermës së adsorbimit me konstante të shkëmbimit K (III. 105). Në qoftë se do shprehet thyesi molar x i LAS në shtresën sipërfaqësore me anë të vlerës së adsorbimit A, do të kemi:

$$\frac{A}{A_\infty} = \frac{Kx}{1+(K-1)x} , \quad (\text{III. 123})$$

Duke pasur parasysh aktivitetin e lartë sipërfaqësor të LAS ($K \gg 1$) dhe faktin që për përqëndrime të vogla thyesit molarë janë përpjestimorë me përqëndrimet molare, del që adsorbimi i LAS jojonogjen i nënshtrohet ekuacionit të Lëngmyrit. Gjithashtu duke pasur parasysh që $\Gamma \approx A$, vlera e adsorbimit mund të merret e barabartë me vlerën që i takon ekuacionit të Gibbsit :

$$A = \Gamma = A_\infty \frac{KC}{1+KC} = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} , \quad (\text{III. 124})$$

Pas ndarjes së ndryshoreve kemi :

$$-d\sigma = A_\infty RT \frac{KdC}{1+KdC}$$

Ose,

$$- \int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = A_\infty RT \int_0^C \frac{KdC}{1+KdC} = A_\infty RT \int_0^C d \ln (1 + KC) ,$$

Sepse $d(1 + KC) = K dC$.

Pas integrit marrim ekuacionin e Shishkovskit , që jep varësinë e tensionit sipërfaqësor të tretësirave të LAS , nga përqëndrimi,

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln (1 + KC) , \quad (\text{III. 125})$$

Këtë ekuacionin Shishkovski e nxori në rrugë eksperimentale. Lengmyri, duke lidhur ekuacionin e tij me ekuacionin e Gibbsit nxori dhe kuptimin fizik të konstanteve të ekuacionit të Shishkovskit. Njëra prej tyre është e barabartë me $A_\infty RT$, kurse konstantja tjetër K ka kuptimin e konstantes së ekuilibrit të adsorbimit në ekuacionin e Lengmyrit (ose të konstantes së shkëmbimit). Neglizhimet që janë pranuar, kur kemi nxjerrë ekuacionin e Shishkovskit, tregojnë se ky ekuacion në dallim nga ekuacioni i Gibbsit dhe i Lengmyrit, është i drejtë vetëm për LAS që e kanë aktivitetin sipërfaqësor të madh.

Varësia e tensionit sipërfaqësor të tretësirave të LAS , nga përqëndrimi, në përputhje me ekuacionin e Shishkovskit, është dhënë në fig. III. 20. Nga fig. III. 20 shihet që për

përqëndrime të vogla të LAS në tretësi, tensioni sipërfaqësor, zvogëlohet në mënyrë të theksuar, por me rritjen e përqëndrimit shkalla e uljes së tij zvogëlohet dhe σ synon drejt një vlere konstante. Nga nxjerrja e ekuacionit të Shishkovskit rrjedh që një ecuri e tillë e varësisë së σ nga C vjen nga po ato shkaqe që vjen dhe ulja e rritjes së adsorbimit. Kjo ndodh pikërisht nga zvogëlimi i përqëndrimit të qendrave aktive që janë të lira nga LAS. Ekuacioni i Shishkovskit, sikurse edhe ekuacioni i Lëngmyrit nuk e merr parasysh bashkëveprimin e molekulave të LAS me njëra – tjetrën, në sipërfaqe.

Frollovi ka analizuar vecoritë e izotermave të adsorbimit dhe të tensionit sipërfaqësor për tretësit e LAS jonogjene dhe ka nxjerrë ekuacionet përkatëse. Këto vecori lidhen me bashkëveprimin e LAS jonogjene në brëndësi të vëllimit, p.sh. të tretësisë ujore dhe mungesën e shpërbashkimit (ose zvogëlimin në mënyrë të dukshme në shtresën sipërfaqësore; sepse faza e përzierë, zakonisht, është jopolare. Duke bërë nxjerrjen e ekuacioneve, që japin varësinë e adsorbimit të LAS jonogjene nga përqëndrimi (në mënyrë të ngjashme me nxjerrjen e ligjit të Henrit dhe të ekuacionit të Lëngmyrit) dhe duke përdorur shprehjen për aktivitetin e elektrolitëve (LAS) të dhënë nëpërmjet përqëndrimeve jonike mesatare C_{\pm}^v , nxjerrim izotermat e mëposhtme të adsorbimit të LAS jonogjene,

$$A = K_H C_{\pm}^v \quad (\text{III. 126})$$

$$K = A_{\infty} \frac{K C_{\pm}^v}{1 + C_{\pm}^v}, \quad (\text{III. 127})$$

Ku $v = v_+ + v_-$ janë koeficientët stekiometrikë të kationit dhe anionit përkatësisht në formulën e elektrolitit. Relacionet që janë të ngjashme me relacionet (III. 121) dhe (III. 125) cojnë në izotermat që vijojnë për tensionin sipërfaqësor të tretësirave të LAS jonogjene (për zonat përkatëse të përqëndrimit):

$$\sigma = \sigma_0 - K_H R T C_{\pm}^v, \quad (\text{III. 128})$$

$$\text{dhe } \sigma = \sigma_0 - A_{\infty} R T \ln (1 + K C_{\pm}^v), \quad (\text{III. 129})$$

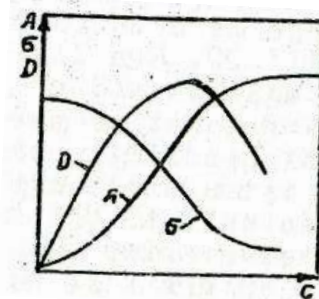


Fig. III. 21. Izotermat e adsorbimit A dhe D dhe të tensionit sipërfaqësor σ për tretësit e LAS jonogjene (kur ato shpërbashkohen në brëndësi të vëllimit dhe nuk shpërbashkohen në shtresën sipërfaqësore)

Vecoritë e izotermës së adsorbimit të LAS jonogjene që rrjedhin nga ekuacionet (III. 126) – (III. 127), ilustrohen në figurën III. 21. Së pari, në zonën e përqëndrimeve të ulëta ($C \rightarrow 0$), izoterma e adsorbimit është parabolë, kurse koeficienti i shpërndarjes i LAS jonogjene për $C \rightarrow 0$ synon drejt zeros [$D = \frac{A}{C} = K C_{\pm}^{v-1}$, shih ekuacionin (III. 126)] dhe jo drejt një vlere konstante, sikurse rrjedh për joelektrolitët, nga ligji i Henri. Së dyti, izoterma e adsorbimit ka një përkulje për vlerat e përqëndrimit, afër të cilave, kurba e koeficientit të shpërndarjes së LAS jonogjene kalon nëpër maksimum.

Ligjshmëritë e adsorbimit të LAS jonogjene respekti – pasqyrohen edhe në vecoritë e izotermave të tensionit sipërfaqësor të tretësirave të tyre (shih fig. III.21).

Për përqëndrime të vogla izoterma 6 (C) ndryshe nga izotermat për tretësirat e LAS jojonogjene, është një parabolë (III. 128). Me rritjen e përqëndrimit vërehet një përkulje në përputhje me ekuacionin (III. 129).

Nga përkufizimi i aktivitetit sipërfaqësor të LAS jonogjene (II. 71), që është më i përgjithshëm (për LAS jojonogjene $v = 1$) rrjedh përpjestueshmëria e tij me konstanten e shpërndarjes (III. 128).

$$g_{\pm} = - \left(\frac{d6}{DC_{\pm}^v} \right)_{C \rightarrow 0} = K_H RT \quad (\text{III. 130})$$

Varësia e derivatit, që përcakton aktivitetin sipërfaqësor, nga përqëndrimi, në një trajtë më të përgjithshme mund të nxirret nga relacioni (III .129):

$$\frac{d6}{DC_{\pm}^v} = - RTA \frac{d \ln(1+KC_{\pm}^v)}{dC_{\pm}^v} .$$

Shënojmë $1 + KC_{\pm}^v = y$, atëherë $dy = KdC_{\pm}^v$ dhe ,

$$\frac{d \ln(1+KC_{\pm}^v)}{dC_{\pm}^v} = \frac{Kd \ln y}{dy} = \frac{k}{y} = \frac{K}{1+KC_{\pm}^v} .$$

Në këtë mënyrë,

$$\frac{d6}{DC_{\pm}^v} = \frac{RTA_{\infty}K}{1+KC_{\pm}^v} = - \frac{RTK_H}{1+KC_{\pm}^v} , \quad (\text{III. 131})$$

Për LAS jojonogjene $v = 1$.

Rritja e mëtejshme e përqëndrimit të LAS qofshin jonogjene ose jojonogjene mund të cojë në shfaqjen e micelave në tretësirë dhe në shtresën sipërfaqësore. Kjo është e barazvlershme me lindjen e fazës së re dhe ndryshimin e ligjmërive të adsorbimit.

2. EKUACIONET E GJËNDJES SË CIPAVE SIPËRFAQËSORE

Gjatë adsorbimit ose rrjedhjes së lëndës në sipërfaqe formohet cipa sipërfaqësore (adsorbitive) e kësaj lënde. Ekuacionet që nxorrëm në paragrafin e mëparshëm për izotermat e tensionit sipërfaqësor për LAS japin mundësi të kalohet në ekuacionet e gjëndjes së cipave sipërfaqësore. Për përqëndrime shumë të vogla të LAS shpërndarja e lëndës ndërmjet tretësirës dhe shtresës sipërfaqësore përshkruhet nga ligji i Henrit (III. 119), kurse varësia e tensionit sipërfaqësor nga përqëndrimi i nënshtrohet relacionit (III. 121). Në qoftë se në këtë relacion shënojmë,

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma$$

dhe marrim parasysh ekuacionin (III. 121), atëherë do të kemi:

$$\Pi = A RT \quad \text{(III. 132)}$$

Meqënëse vlera A tregon numrin e moleve të lëndës së adsorbuar që i takojnë njësisë së sipërfaqes, atëherë e anasjellta e saj, d.m.th. vlera e $S_M = \frac{1}{A}$ tregon sipërfaqen, në të cilën është shpërndarë 1 mol I lëndës së adsorbuar. Duke u nisur nga kjo, relacionit (III. 132) mund t' i jepet trajta:

$$\Pi_{a_M} = RT , \quad \text{(III. 133)}$$

Ekuacioni (III. 133) është i ngjashëm me ekuacionin e gjëndjes së gazit ideal. Dallimi këtu qëndron në faktin se në vënd të vëllimit të 1 mol gaz kemi sipërfaqen që zë një mol LAS, kurse në vënd të shtypjes së gazit kemi ndryshim të tensioneve sipërfaqësore (III. 133), e cila quhet shtypja e gazit dypërmasor ose shtypje dypërmasore. Në përputhje me këtë, relacioni (III. 133) quhet ekuacioni i gjëndjes i gazit ideal dypërmasor.

Nën veprimin e lëvizjes termike, molekulat e gazit goditin muret e enës. Me këtë shpjegohet shtypja e gazit trepërmasor në enë. Edhe molekulat e lëndës së adsorbuar, në ngjashmëri me këtë, gjatë lëvizjes termike kryejnë zhvendosje kaotike nëpër sipërfaqe, duke goditur muret e enës, që kufizojnë sipërfaqen. Shtypja dypërmasore jepet nga forca që vepron në njësinë e gjatësisë së perimetrit që kufizon sipërfaqen ku është adsorbuar lënda. Prej këtu rrjedh që njësitë e shtypjes dypërmasore përkojnë me njësitë e tensionit sipërfaqësor.

Tensioni sipërfaqësor tregon aftësinë e lëndës për të zvogëluar energjinë e saj sipërfaqësore. Ai shfaqet si një ngjeshje e shtresës sipërfaqësore të lëngut në drejtim tangjent me sipërfaqen. Cipa adsorbitive e LAS shfaq synimin për një tërheqje tangjenciale të shtresës sipërfaqësore të lëngut që ndodhet nën të. Koncepti i shtypjes dypërmasore, në parim, mund të përdoret edhe për lëndët sipërfaqësisht inactive, për të cilat ajo do të jetë shenjë negative dhe do t'u nënshtrohet ligjshmërive të tjera.

Kur cipa adsorbitive do të ndodhet në gjëndjen e gazit ideal dypërmasor për të mund të zbatohet ligji i shpërndarjes i Henrit. Për përqëndrime më të larta të LAS në tretësirë, për të përshkruar shpërndarjen e lëndës ndërmjet vëllimit dhe shtresës ndërfaqësore, duhet të përdoret

ose ekuacioni i Lëngmyrit (për LAS jojonogjene) ose ekuacioni (III. 127 për LAS jonogjene). Ndryshimi i tensionit sipërfaqësor do t'i nënshtrohet ekuacionit të Shishkovskit (III. 125) dhe (III. 129). Është me interes fakti që të dyja ekuacionet e fundit, kur shprehin përbërjen vetëm të shtresës sipërfaqësore, kalojnë në të njëjtin ekuacion, ekuacionin e Van Laarit. Ky faktikisht është ekuacioni i gjëndjes së cipave sipërfaqësore për intervalin e dhënë të përqëndrimit të LAS:

$$\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln (1 - \theta), \quad (\text{III. 134})$$

Kështu, p.sh. nga barazimi (III. 127), kemi

$$1 - \theta = 1 - \frac{A}{A_\infty} = 1 - \frac{KC_\pm^v}{1+KC_\pm^v} = \frac{1}{1+ C_\pm^v}$$

Për po këtë interval të përqëndrimeve të LAS mund të nxirret ekuacioni I gjëndjes në një trajtë tjetër, që është e ngjashme me ekuacionin (III . 134). Po të shkruajmë ekuacionin e Shishkovskit në trajtën,

$$\frac{RT}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty \ln(1+KC)}, \quad (\text{III. 135})$$

Pas zbrërthimit në seri të shprehjes logaritmike do të marrim:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty KC}, \quad (\text{III. 136})$$

Ose sikurse rrjedh nga trajta e linearizuar e ekuacionit të Lëngmyrit do të kemi:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_\infty}, \quad (\text{III. 137})$$

Meqënëse $\frac{1}{A} = s_M$, kurse $\frac{1}{A_\infty} = \beta$ është plotësisht sipërfaqja që zë 1 mol i lëndës, atëherë ekuacioni (III. 137) mund të shkruhet,

$$\Pi(s_M - \beta) = RT, \quad (\text{III. 138})$$

Ekuacioni (III. 138) është gjithashtu ekuacioni i gjëndjes të gazit dypërmasor. Në të, sikurse edhe gjatë nxjerrjes së ekuacionit të Lëngmyrit merren parasysh përmasat e molekulave të lëndës që adsorbohet dhe supozohet se ato nuk bashkëveprojnë me njëra – tjetrën në sipërfaqe. Ekuacioni (III. 138) është i ngjashëm me ekuacionin e Van der Valsit për gazin trepërmasor, por që ka vetëm konstanten b:

$$P(V - b) = RT.$$

Në ngjashmëri me ekuacionin e Van der Valsit me dy konstantet a dhe b,

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

Frumkini propozoi ekuacionin e gjëndjes së gazit dypërmasor që merr parasysh edhe bashkëveprimin e molekulave në sipërfaqe:

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{S_M^2} \right) (S_M - \beta) = RT, \quad (\text{III. 139})$$

Ku α është konstante që merr parasysh bashkëveprimin e molekulave të LAS në sipërfaqe . Ekuacioni (III. 139) mund të shndërrohet në ekuacion të izotermës së adsorbimit me dy konstante, të cilat karakterizojnë bashkëveprimin adsorbent – adsorbat dhe adsorbat – adsorbat. Me anë të tij mund të përshkruhet adsorbimi real i shumë lëndëve. Bashkëveprimi i molekulave të LAS në sipërfaqe e zvogëlon shtypjen sipërfaqësore dhe kjo është e barazvlershme me zvogëlimin e e aftësisë së LAS për të ulur tensionin sipërfaqësor të tretësirës.

3. TIPAT E CIPAVE SIPËRFAQËSORE DHE PËRCAKTIMI I KARAKTERISTIKAVE TË TYRE

Cipat monomolekulare të LAS mbi sipërfaqen e lëngut mund të formohen ose me anë të adsorbimit, ose duke e vendosur LAS në sipërfaqe dhe mandej ajo të rrjedhë mbi të. Në varësi nga kushtet, natyra e LAS dhe shtrirja e saj , mund të formohen cipa sipërfaqësore, të cilat nga vetitë I ngajnë lëndës në gjëndje të gazta, të lëngëta ose të ngurta.

Sikurse dihet shtresa monomolekulare (cipa) mund të formohet vetëm, në rast se puna e adezionit është më e madhe se puna e kohezionit të lëndës që rrjedh (koeficienti i rrjedhjes ka shenjë positive). Në qoftë se lënda që vendoset është e lëngët dhe vërehet ngopje e ndërsjelltë e fazave, atëherë rrjedhja mund të kalojë në mosrrjedhje dhe cipa mblihet në formë lënde. Kështu ndodh, kur vendoset benzene në sipërfaqen e ujit. Në këtë rast, gjatë analizës së procesit të rrjedhjes duhet të nisemi nga tensioni sipërfaqësor I fazës ujore të ngopur me benzene dhe i fazës benzenike te ngopur në ujë.

Gjëndja e cipës varet, gjithashtu, edhe nga përqëndrimi i lëndës që rrjedh mbi sipërfaqe (adsorbohet). Në qoftë se përqëndrimi është i vogël dhe bashkëveprimi i molekulave në shtresën sipërfaqësore është i dobët (koeficienti i rrjedhjes është i madh), atëherë molekulat e LAS lëvizin nëpër sipërfaqe në mënyrë të pavarur nga njëra – tjetra. Një gjëndje e tillë na kujton sjelljen e gazit, prandaj edhe cipa quhet cipë e gaztë. Për këtë rast termi “ cipë “ nuk është plotësisht i goditur , sepse molekulat në sipërfaqe janë mjaft larg njëra nga tjetra dhe nuk formojnë një shtresë të bashkuar të plotë. Vetitë e cipave të gazta përshkruhen nga ekuacioni i gjëndjes së gazit dypërmasor (III. 133) dhe (III. 138). Me rritjen e përqëndrimit të LAS në sipërfaqe dhe me rritjen e punës së kohezionit të saj (zvogëlimi i koeficientit të rrjedhjes) krijohen kushte për kondensimin e cipës (bashkimin e molekulave). Rritja e punës së kohezionit mund të shkaktohet , p.sh. nga rritja e gjatësisë së radikalit hidrokarbur (rritja e energjisë së bashkëveprimit në sajë të forcave të dispersionit). Në shtresën sipërfaqësore formohen ishuj të vecantë të monoshtresës së ngjeshur (“mizëri” molekulash), të cilat në sajë

të lëvizjes termike zhvendosen nëpër sipërfaqe mjaft më ngadalë sesa molekulat e vecanta. Si rrjedhojë e kësaj tensioni sipërfaqësor i tretësirës është më I madh (Shtypja dypërmasore është më e vogël) sesa mund të ishte për po atë përqëndrim të LAS, në qoftë se do të formohej cipa e gaztë . Gjendja e cipave që janë të afta për tu kondensuar përshkruhet nga ekuacioni (III. 139). Cipat që formohen kur shtresa sipërfaqësore mbushet në mënyrë të ngjeshur , quhen cipa të kondensuara. Ato mund të jenë të lëngëta dhe të ngurta. Cipat e ngurta kanë një strukturë të ngjashme me atë të trupit të ngurtë (por dypërmasor). Një cipë e tillë pot ë rrjedhë rrjedh shumë ngadalë.

Cipat e ngurta formohen nga lëndë që e kanë punën e kohezionit të madhe. Kjo punë është më e madhe se puna e adezionit me lëngun mbi të cilin formohet kjo cipë prandaj nuk ka rrjedhshmëri. Cipat e lëngëta mund të shikohen si kristale të lëngëta dypërmasore. Molekulat në cipat e lëngëta zhvendosen mjaft lehtë kundrejt njëra – tjetrës dhe vetë cipat mund të rrjedhin lirisht mbi sipërfaqe. Me rritjen e temperaturës cipat e kondensuara mund të kalojnë në gjendje të gaztë. Shkak për këtë është rritja e energjisë kinetike të molekulave dhe përkatësisht zvogëlimi i bashkëveprimit koheziv.

Mundësia e ekzistencës së cipave sipërfaqësore, në gjendje të ndryshme agregative u vu në dukje qartë për herë të parë nga Lëngmyri. Ai ndërtoi për këtë peshore për matjen e shtypjes sipërfaqësore (dypërmasore). Figura III. 22.

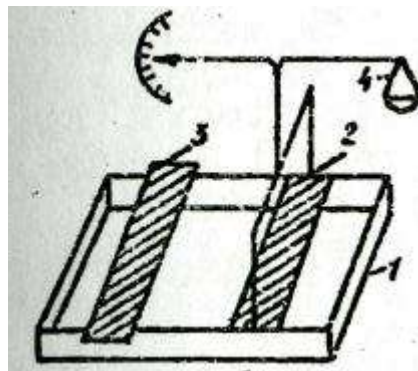


Fig. III. 22. Skema parimore e peshores së Lëngmyrit. 1. Kyvetë, 2. Shirit i palëvizshëm, 3. Shirit i Lëvizshëm, 4. Pjatë për gurët e peshores.

Parimi i metodës së matjes.

Mbushet kyveta 1 deri në buzë me lëngun mbi të cilin do formohet cipa. Mbi sipërfaqen e lëngut, midis shiritit të palëvizshëm 2 dhe shiritit të lëvizshëm 3 vendoset lënda që formon cipën monomolekulare. Gjatë lëvizjes termike, molekulat e lëndës goditin shiritin 2 dhe krijojnë shtypjen.

Peshorja del nga ekuilibri dhe për ta sjellë atë në ekuilibër vendosen peshat përkatëse në pjatën 4. Duke e vendosur shiritin 3 mund të ndryshohet sipërfaqja që zënë molekulat e cipës dhe matet shtypja dypërmasore e saj.

Duke parë varësinë që ka shtypja sipërfaqësore e cipës nga syprina e sipërfaqes, që i takon një molekule (1 moli) të lëndës, mund të gjykohet për gjëndjen e cipës. Kjo varësi është e ngjashme me izotermën e Van der Valsit për gazet reale dhe për avujt. Në figurën III. 23 tregohen izotermat $\pi - S_M$ për cipat e formuara nga molekulat e acidit laurik $C_{11}H_{23}COOH$, miristik $C_{13}H_{27}COOH$ dhe palmitik $C_{15}H_{31}COOH$. Nga figura duket që cipa monomolekulare e acidit laurik, pothuajse deri në përqëndrimin maksimal sillet si gaz dypërmasor në përputhje me ekuacionet e gjendjes (III. 133) dhe (III. 138). Acidi miristik, për përqëndrime të vogla formon cipë të gaztë, e cila me rritjen e përqëndrimit dhe arrijtjen e një shtypjeje sipërfaqësore të caktuar kondensohet dhe formon cipë të lëngët. Ky kalim përgjigjet në izotermë (kurba 2), pjesës drejtvizore, paralele me boshtin e abshisave. Për këto kushte, në sipërfaqe formohen bashkësi molekulash, të cilat, për $\pi = \text{constant}$, shkrihen dhe formojnë një cipë të lëngët të ngjeshur. Pas kësaj, shtypja rritet menjëherë për shkak të ngjeshmërisë së vogël që kanë lëngjet. Rritja e mëtejshme e shtypjes mund të cojë në shkatërrimin e cipës, në prishjen e monomolekularitetit të saj. Nga acidet që u përmëndën më sipër, acidi palmitik e ka më të gjatë radikalit hidrokabur, prandaj ai e ka dhe më të madh kohezionin tangjencial (sipas sipërfaqes) në cipë. Prandaj, për të gjitha vlerat e përqëndrimeve, ky acid formon cipë të kondensuar. Izotermat e shtypjes sipërfaqësore japin mundësi që jo vetëm të përcaktohet tipi i cipës sipërfaqësore, por edhe përmasat dhe format e molekulave të LAS; që formojnë cipën. Rritja e menjëhershme e shtypjes sipërfaqësore gjatë ngjeshjes së cipës i përgjigjet formimit të shtresës monomolekulare të ngjeshur, në të cilën molekulat janë të ngjeshura dendur pranë njëra tjetrës. Në qoftë se sipërfaqja S_M^0 , në të cilën është paketuar në mënyrë të tillë 1 mol lëndë, pjesëtohet me numrin e Avogadros, atëherë do të gjëndet sipërfaqja e një molekule:

$$w_0 = \frac{S_M^0}{N_A} = \frac{1}{A_\infty N_A}, \quad (\text{III. 140})$$

Ku A_∞ është vlera e adsorbimit maksimal që matet në numrin e moleve që i takojnë njësisë së sipërfaqes.

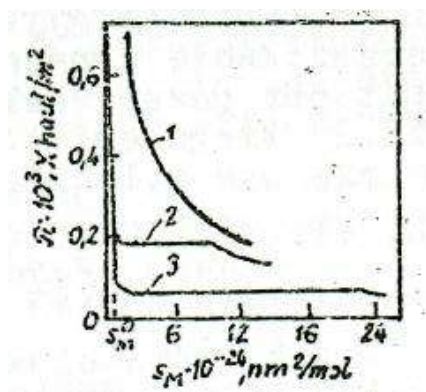


Fig. III. 23. Varësia e shtypjes sipërfaqësore nga syprina e sipërfaqes që zë 1 mol i acidit laurik (1), miristik (2) dhe palmitik (3)

Studimet kanë treguar se lëndët që kanë grup funksional të njëjtë, pavarësisht nga gjatësia e radikalit, i kanë vlerat S_M^0 dhe w_0 të njëjta. P.sh. për të gjitha acidet yndyrore $w_0 = 0.205 \text{ nm}^2$. Pavarësia e w_0 nga gjatësia e radikalit jep mundësinë të mendojmë për mënyrën e

vendosjes së molekulave në sipërfaqe. Po qe se molekula LAS endet përmbi sipërfaqen e lëngut, atëherë radikali hidrokarbur i saj, si rregull, rri shtrirë përmbi sipërfaqe. Në shtresën monomolekulare të ngjeshur radikalet hidrokarbure orientohen vertikalisht. Këtë fakt e vuri në dukje, për herë të parë Lëngmyri dhe e përdori për të llogaritur trashësinë δ të cipës. Vëllimi I cipës që zë njësinë e sipërfaqes numerikisht është i barabartë me δ . Njëkohësisht ky vëllim është i barabartë me prodhimin e adsorbimit maksimal A_∞ me vëllimin molar V_M të LAS :

$$\delta = A_\infty V_M = \frac{A_\infty M}{\rho} = \frac{M}{S_M^0 \rho}, \quad (\text{III. 141})$$

Ku M është masa molare e LAS, ρ është dendësia e LAS.

Tretshmëria e cipës i përgjigjet gjatësisë së radikalit prandaj me këtë mënyrë mund të përcaktohet largësia ndërmjet atomeve të karbonit, d.m.th. gjatësia që i takon një grupi CH_2 . Kjo gjatësi është 0.143 nm. Studimet rëntgenografike, për këtë dhanë vlerën 0.154 nm, gjë që tregon një përputhje të mirë të rezultateve. Këto që thamë më lart për cipat e LAS kanë vënd edhe për cipat polimere (që janë LAS me masë molekulare të madhe dhe që kanë grupe polare). Dallimi qëndron në faktin se cipat e ekuilibrit të polimerëve formohen shumë ngadalë.

4. ADSORBIMI I POLIMERËVE

Adsorbimi i polimerëve dallohet në mënyrë thelbësore nga adsorbimi i komponimeve mikromolekulare (me masë molekulare të vogël), duke përfshirë këtu edhe LAS. Kjo vecori dalluese vjen nga shumëllojshmëria e konformacioneve, që mund të marrë molekula elastike e polimerit në brëndësi të vëllimit të tretësirës dhe në sipërfaqen ndërfaqore. Prandaj studimi teorik rigoroz i adsorbimit të polimerëve është i mundur mbi fazën e metodave statistikore. Do të shohim vetëm përfytyrimet dhe ligjmeritë më të përgjithshme të adsorbimit të polimerëve. Para së gjithash duhet vënë në dukje se polimerët hapësinorë (të qepur) janë të patretshëm, prandaj do të bëjmë fjalë për adsorbimin e polimerëve linear dhe të degëzuar. Makromolekulat e këtyre polimerëve vendosen mbi sipërfaqen e rrafshët në mënyrë të tillë që kontakt me sipërfaqen të ketë vetëm një pjesë e segmenteve molekulare, kurse pjesa tjetër, duke mbetur në brëndësi të vëllimit të tretësirës, formon leqe. Segmentet që ndodhen në fund të makromolekulës janë të zhytura në tretësirë, duke formuar “bishtat”. Teoritë statistikore bashkëkohore bëjnë të mundur përcaktimin e shpërndarjes sipas gjatësisë së segmenteve të këtyre tre tipave.

Analiza e gjendjes së makromolekulave në shtresën sipërfaqësore shpesh bëhet duke u bazuar në ekuacionin e Perkelit dhe Almanit,

$$A_\infty = KM^{-4} \text{ ose } \log A_\infty = \log k + \alpha \log M \quad (\text{III. 142})$$

Ku A_∞ është kapaciteti i monoshtresës së shprehur në gram të polimerit, k është konstante përpjestueshmërie, M është masa molekulare mesatare e polimerit; α është parametër, që varet nga konformacioni i makromolekulës së adsorbuar.

Gjejmë varësinë eksperimentale $\log A_\infty - \log M$ dhe prej këtej nga koeficienti këndor gjejmë parametrin α , i cili zakonisht merr vlera nga 0 në 1. Vlerës $\alpha = 0$ (d.m.th. pavarësia e masës së polimerit të adsorbuar nga masa molekulare), i përgjigjet orientimi i rrafshët I makromolekulave të adsorbuar (makrovargjeve). Për $\alpha = 1$ (d.m.th. kur kemi përpjestim të drejtë ndërmjet A_∞ dhe M) makromolekulat e adsorbuar vendosen vertikalisht, duke u fiksuar mbi sipërfaqen e adsorbentit me një rën anë të tyre. Vlerave të ndërmjetme të α , nga 0 në 1 mund t'u përgjigjen konformacione nga më të ndryshmet, të makromolekulave në sipërfaqe. Ato mund të jenë në formën e lëmsheve të shformuar statistikorë, në formën e leqeve dhe bishtrave me gjatësi të ndryshme të zhytura në tretësirë.

Struktura e shtresave sipërfaqësore të polimerëve studiohet në detaje më anë të metodave optike dhe spektrale. Të tilla janë prishja (prekja) e shumëhershme e pasqyrimit të plotë të brëndshëm në zonat ultravjollcë dhe infra të kuqe, elipsometria etj. Po ashtu trashësia e shtresave adsorbitive mbi grimcat mund të vlerësohet edhe nga ndryshimi i shpejtësisë së sedimentimit ose nga ndryshimi i viskozitetit të suspensionit.

Shpejtësia e adsorbimit (dhe desorbimit) përcaktohet kryesisht nga difuzioni i makromolekulave të polimerëve në sipërfaqen e adsorbentit dhe në poret e tij. Difuzioni zvogëlohet në mënyrë të dukshme me rritjen e masës molekulare. Kjo shpjegohet jo vetëm me zvogëlimin e shpejtësisë së difuzionit, por edhe probabilitetin e pakët që ka formimi i njëkohëshëm i lidhjeve të segmenteve të shumta të makromolekulës me sipërfaqen e adsorbentit, si dhe shkëputja e tyre (gjatë procesit të desorbimit). Për polimerët është karakteristik polidispersiteti. Në sajë të tij, gjatë adsorbimit ndodh fraksionimi. Fraksionet e molekulave me masë molekulare të madhe adsorbohen më ngadalë, por me fort në krahasim me fraksionet e molekulave me masë molekulare të vogël.

Kur adsorbohen polimerët nga adsorbentët joporozë ekuilibri i adsorbimit vendoset relativisht shpejt, brënda disa sekondave ose minutave. Në adsorbentët porozë ky ekuilibër vendoset mjaft më ngadalë dhe kjo shpjegohet me difuzionin e ngadaltë të makromolekulave në pore. Koha e nevojshme për të arritur ekuilibrin mund të matet me orë ose ditë. Përzjerja dhe rritja e temperaturës e favorizon shpejtimin e adsorbimit. Adsorbimi i polimerëve mund të jetë i paprapsueshëm ose i prapsueshëm.

Shkalla e prapsueshmërisë rritet me keqësimin e aftësisë tretëse të tretësit, me rritjen e masës molekulare të polimerit dhe me rritjen e fortësisë së lidhjes me qëndrat adsorbitive.

Varësitë kinetike të adsorbimit të polimerëve, në mënyrë të përafëruar, mund të paraqiten nga ana sasiore me të njëjta ekuacione që janë nxjerrë për adsorbimin e komponimeve me masë molekulare të vogël. Kështu, p.sh. kur merren izotermat që janë të ngjashme nga forma me izotermat e Lëngmyrit, përdoret gjerësisht ekuacioni kinetik (III. 51).

$$\theta = \theta_e (1 - e^{-k\tau}),$$

ku θ dhe θ_e është përkatësisht shkalla e mbushjes së sipërfaqes së adsorbentit për kohën e dhënë τ dhe për kohën kur vendoset ekuilibri; k është konstantja e shpejtësisë së adsorbimit.

Për të përshkruar formalisht kinetikën e adsorbimit, ndonjëherë përdoret ekuacioni i tipit:

$$\theta = k\tau^{\frac{1}{n}}, \quad (\text{III. 143})$$

ku k dhe n janë konstante që varen kryesisht nga natyra e komponentëve të sistemit. Ekuacioni i izotermës së adsorbimit të polimerit mund të nxirret duke shfrytëzuar ligjin e veprimit të masave në mënyrë të ngjashme me nxjerrjen e ekuacionit të adsorbimit këmbyes).

Në këtë rast duhet të merret parasysh se një makromolekulë e polimerit A zhvendos nga shtresa sipërfaqësore v molekula të tretësit mikromolekular B.



Kur përqëndrimi i polimerit në tretësit është i vogël, mund të pranohet që $a_1 = 1$ dhe konstantja e ekuilibrit do të jetë:

$$K = \frac{x_z}{x_{\pm}^v a_2}, \quad (\text{III. 144})$$

Ku a_1 dhe a_2 janë përkatësisht aktiviteti i tretësit dhe i polimerit në tretësit, x_{\pm} dhe x_z janë përkatësisht thyesi molar i tretësit dhe i polimerit, në shtresën sipërfaqësore.

Numri i qendrave adsorbitive, të zëna nga polimeri, në njësinë e sipërfaqes është $n_2^s = v n^s x_2$, ku n^s është numri i përgjithshëm i qendrave adsorbitive kurse shkalla e mbushjes

$\theta = \frac{n_2}{n^s} = v x_z$ ose $x_z = \frac{\theta}{v}$. Duke zëvendësuar tek ekuacioni (III. 144) x_{\pm} me x_z , x_z me θ , kurse të a_2 me C do të marrim,

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^v} = KC, \quad (\text{III. 145})$$

Ku C është përqëndrimi i polimerit në tretësit.

Nga të dhënat eksperimentale del se, sa më i keq të jetë tretësi, aq më i madh është adsorbimi prej tij. Adsorbimi rritet me rritjen e masës molekulare të polimerit. Si rregull, ndikimi i temperaturës në adsorbimin e polimerit është i vogël.

Duhet thënë se teoria e adsorbimit të makromolekulave në kufinj të ndërfazorë nuk është plotësisht e përpunuar për të parashikuar tipin e izotermës dhe për të shpjeguar një sërë faktesh eksperimentale.

E. ADSORBIMI JONOKËMBYES

1. KLASIFIKIMI I JONITEVE DHE METODAT E PËRFTIMIT TË TYRE

Adsorbimi jonokëmbyes nga tretësit realizohet në sipërfaqet me shtresa elektrike të dyfishta mjaft të zhvilluara. Kundrajonet e lëvizshme të SHED janë të afta të këmbehen me

jone të tjera të po asaj shenje që ndodhen në tretësirë. Duke qënë se adsorbimi jonokëmbyes ka interes të madh praktik për të janë bërë shumë studime teorike dhe janë përpunuar një sërë metodash për sintezën e adsorbentëve jonokëmbyes.

Njoftimet e para për adsorbimin jonokëmbyes janë bërë në vitin 1850 nga Tompson dhe Uej, që studiuuan aftësinë e tokave për thithjen e plehrave dhe larjen e tyre prej shiut.

Lëndët që kanë aftësi për këmbim jonik dhe që përdoren për adsorbimin e joneve quhen jonite. Jonitet kanë strukturë në formë karkase që zakonisht është “ e qepur “ me lidhje kovalente. Karkasa (matrica) ka ngarkesë pozitive ose negative, e cila kompesohet nga ngarkesa me shenjë të kundërt e joneve të lëvizshme, d.m.th. kundrajoneve, që ndodhen në pjesën adsorbitive dhe difzive të shtresës elektrike. Kundrajonet mund të këmbehen me jone të tjera me ngarkesë të njëjtës shenjë. Karkasa luan rolin e një polijoni dhe bën që joniti të jetë i patretshëm në tretësat.

Jonitet klasifikohen sipas origjinës së tyre në: natyrorë dhe sintetikë; sipas përbërjes në inorganikë dhe organikë; sipas shenjës së ngarkesës së joneve që këmbejnë në : kationitë, anionitë dhe anifolitë.

Në jonitet inorganike natyrore hyjnë silikatet kristalike të tipit të zeoliteve, si: shabaziti, glaukoniti etj. Karkasa e tyre ka strukturë në formë rrjete të alumosilikatit, në porët e të cilit janë vendosur jonet e metaleve alkaline dhe alkalinotokësore që luajnë rolin e kundrajoneve. Jonite organike natyrore janë acidet humike që përmbahen në tokë. Ato janë komponime makromolekulare, me grupe të ndryshme funksionale; të afta për jonokëmbim. Jonitet natyrore nuk kanë gjetur përdorim të gjërë teknik, sepse kanë një sërë të metash. Ato nuk kanë qëndrueshmëri kimike dhe fortësi mekanike.

Jonitet e para sintetike janë permutitet që janë aluminosilikate të ngjashme me zeolitet natyrore si anionite inorganike sintetike mund të përmenden xheli i hidroksidit të aluminit dhe ai i hekurit. Për qëllime special është përdorur edhe hidroksidi i zirkoniumit, i kromit, i kallajit, i plumbit, etj. Të gjitha këto jonite inorganike shkatërrohen nën veprimin e acideve dhe bazave. Qëndrueshmëri të lartë ndaj bazave kanë kationitet që kanë si bazë lëndët karbon mbajtëse (qymyrguri, dru, torfë) të përpunuara me acid të përqëndruar sulfurik dhe fosforik etj.

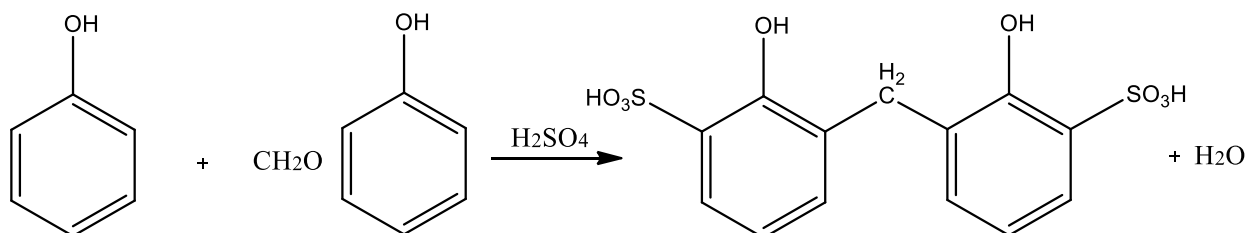
Përdorim të gjerë kanë jonitet sintetike që përgatiten mbi bazën e rrëshirave organike dhe që quhen rrëshira jonokëmbyese. Ato janë sintetizuar për herë të parë nga Adams dhe Holms në 1934.

Karkasa e rrëshirave jonokëmbyese përbëhet nga një rrjetë trepërmasore e vargjeve hidrokarbure, në të cilat janë fiksuar grupet funksionale. Përsa i përket gjëndjes fazore, rrëshirat jonokëmbyese janë xhele të patretshme. Ato janë polielektrolitë që mufaten në mënyrë të kufizuar.

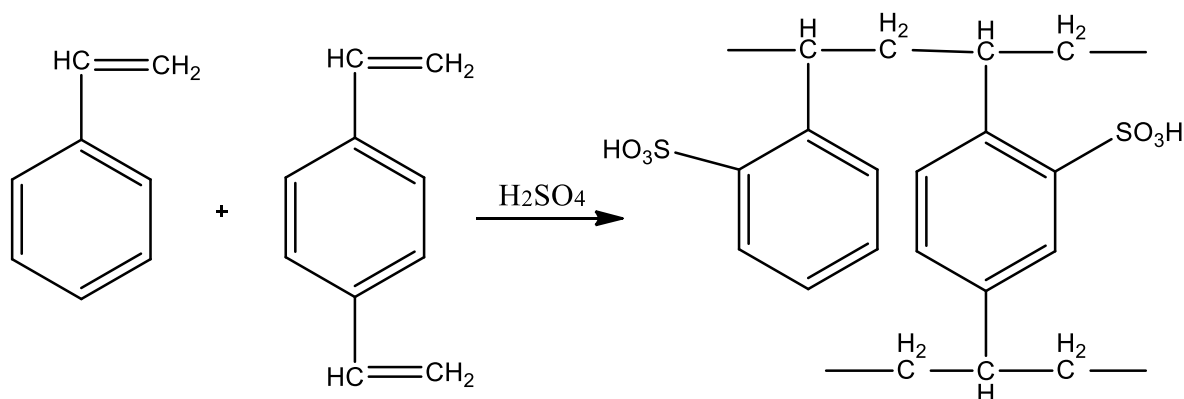
Rrëshirat jonokëmbyese përftohen me dy metoda: me polikondensim dhe polimerizim. Në të dyja metodat procesi i sintezës përbëhet nga 3 stade: 1. Përftimi i polimerëve linear; 2. Formimi i strukturës në formë rrjete (matricës) me anë të urë-formuesve; 3. Futja në

makromolekulë e grupeve aktive (jonogjene). Grupet aktive mund të ndodhen në monomerin fillestar dhe ata mund të futen në të, para ndërtimit të matricës.

Si shembull i sintezës së rrëshirave jono-këmbyese me metodën e polikondensimit mund të merret polikondensimi i fenolit me formaldehydën që jep një rrëshirë kationo-këmbyese.

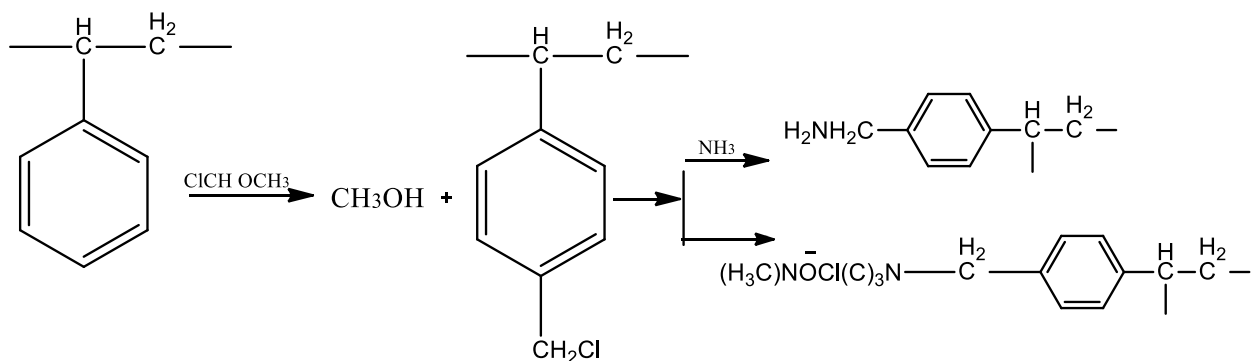


Në bazë të këtij reaksioni prodhohet kationiti I KU-1. Në këtë kationit grupe jonogjene janë grupet OH dhe sulfogrupet. Këto të fundit futen duke përpunuar rrëshirën me acid sulfuric të përqëndruar. Kationitet mund të prodhohen edhe me grupe karboksilike, fosforike ose dhe me grupe të tjera aktive. Kationiti KU-2, që është mjaft i përhapur, prodhohet duke bashkëpolimerizuar stirolin dhe divinilbenzenin (urëformues):



Në mënyrë të ngjashme me fenolin, në reaksionin e polikondensimit me formaldehydën mund të hyjnë edhe aminat aromatike, grupi funksional i të cilave ka veti anionokëmbyese.

Si bazë për anionitet dhe kationitet, që përftohen me metodën e polimerizimit, shërben polistiroli i “qepur”, në të cilin futen grupe funksionale të afta për të këmbyer anionet. Një nga mënyrat e futjes së grupit funksional është klormetilimi me anë të eterit klormetilik dhe përpunimi i mëtejshëm me amoniak ose amina:



Rrëshirat e polimerizimit janë kimikisht mjaft më të qëndrueshme se rrëshirat e polikondensimit. Me anë të metodës së polimerizimit mund të rregullohet shkalla e lidhjeve tërthore (shkalla e qepjeve) të polimerit me anë të ndryshimit të ndryshimit të sasisë së polivinilbenzenit.

Përmasa e kokrrizave të jonitit rregullohet me bluarje dhe fraksionim ose me polimerizim emulsional apo suspensional.

2. VETITË FIZIKO – KIMIKE BAZË TË JONITEVE

Ndër vetitë kryesore të joniteve, që përcaktojnë cilësitë e tyre si adsorbentë janë: kapaciteti, vetitë acido – bazike, selektiviteti, mufatja, qëndrueshmëria kimike dhe fortësia mekanike.

Kapaciteti tregon aftësinë sasiore të jonitit për të këmbyer kundrajonet. Kapaciteti përcaktohet nga numri i grupeve jonogjene në jonit, prandaj teorikisht duhet të jetë një madhësi konstante. Megjithatë, praktikisht, ai varet nga një sërë kushtesh. Kemi kapacitetin këmbyes statik (KKS) dhe kapacitetin këmbyes dinamik (KKD). Kapaciteti këmbyes statik është kapaciteti i plotë që tregon sasinë e përgjithshme të grupeve jonogjene (në miliekuivalent) që i takojnë njësisë së masës së jonitit në gjëndje të thatë ose njësisë së vëllimit të jonitit të mufatur. Jonitet natyrore e kanë kapacitetin statik të vogël. Ai nuk i kalon 0.2 - 0.3 mg ek / g e ndonjëherë edhe 10 mg ek / g. Kapaciteti këmbyes dinamik ose i punës i takon vetëm asaj pjese të grupeve jonogjene, të cilat marrin pjesë në këmbimin jonik, që zhvillohet në kushtë teknologjike, p.sh. në kolonën jonokëmbyesë për një shpejtësi relative të caktuar të jonokëmbyesit dhe të tretësirës.

Për të përcaktuar kapacitetin këmbyes statik të joniteve përdoren metoda të ndryshme. Në të gjitha këto metoda joniti ngopet me një lloj joni. Mandej ky jon zhvendoset me një jon tjetër dhe bëhet analiza e jonit të zhvendosur në tretësirë.

Mund të bëhet edhe titrimi i drejtpërdrejtë i jonitit. Kationiti në H formë (hidrogjen formë) luan rolin e acidit, kurse anioniti në OH – formë (hidroksil formë) luan rolin e bazës. Gjatë titrimit të drejtpërdrejtë përftohen kurbat e titrimit, që tregojnë vetitë acido – bazike të joniteve. Sikurse shihet nga figura III. 24, kurbat e titrimit të joniteve janë të ngjashme me kurbat e titrimit të acideve ose të bazave të forta (Kurba 1) dhe acideve ose të bazave të dobëta (Kurba 2).

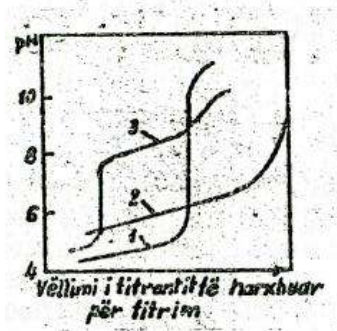


Fig. III. 24. Kurbat e titrimit të joniteve: 1. Joniti acid i fortë (ose bazë e fortë), 2. Joniti acid i dobët (ose bazë e dobët), 3. Joniti polifunksional.

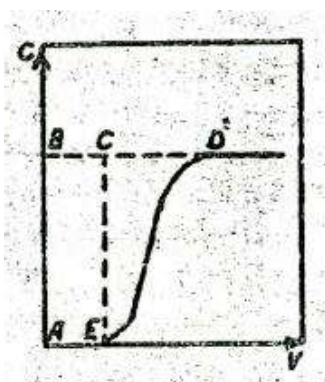


Fig III.25. Përcaktimi I kapacitetit dinamik të joniteve. C. Përqëndrimi I jonitit që adsorbohet në tretësirën që del nga kolona; V është vëllimi I tretësirës që del nga kolona

Kurba për jonitin polifunksional (kurba 3) ka dy kthesa që u takojnë vetive acido – bazike të shprehura fort dhe dobët, të grupeve funksionale.

Nga vetitë acido- bazike jonitet ndahen në grupet që vijojnë; 1. Kationite acide të forta ($-SO_3H$); 2. Kationite acide të dobëta ($-OH, -COOH, -SiOH$); 3. Anionite bazike të fortë [$-N(CH_3)_3Cl$]; 5. Jonite polifunksionale, duke përfshirë kështu edhe anifolitet. Vetitë acido – bazike të joniteve, sikurse ato të elektrolitëve të tretura karakterizohen me anë të konstantes së ekuilibrit acido-bazik (konstantes së shpërbashkimit). P.sh. për kationitin konstantja e shpërbashkimit acid është:

$$K_{sh} = \frac{(R^-)(H^+)}{(RH)}, \quad (III.)$$

146)

Ku R^- dhe RH është përkatësisht aktiviteti i grupeve funksionale të padisocijuara dhe të disocijuara të jonitit (në vënd të aktiviteteve shpesh përdoren përqëndrimet); H^+ është aktiviteti i joneve hidrogjen në tretësirë.

Nga kurbat e titrimit (shih fig. III.24) duket që kapaciteti i joniteve, që kanë veti acido – bazike të forta, nuk varet nga pH I tretësirave në një zonë të gjërë të pH-it. Për kationet acide të dobëta kapaciteti maksimal arrihet vetëm për vlera të larta të pH-it, kurse për baziket e dobëta vetëm për vlera të ulëta të pH-it.

Për të përcaktuar konstantet e shpërbashkimit të joniteve acide të dobëta dhe për të ndërtuar varësitë e nevojshme shpesh përdoret ekuacioni i Henderson- Haselbahut, I cili nxirret duke llogaritur ekuacionin (III. 146) dhe duke përdorur shkallën e disocijimit α , d.m.th. $\frac{[R^-]}{[RH]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$;

$$pK_{sh} = \text{pH} + \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (\text{III. 147})$$

Kështu, p.sh. për një ngopje në masën 50 % me jone Na^+ $\alpha = 0.5$ dhe $pK_{sh} = \text{pH}_{0.5}$, d.m.th. është e barabartë me pH e tretësirës, kur shkalla e mbushjes së jonitit është 0.5.

Për të përcaktuar kapacitetin dinamik mbushet një kolonë me një sasi të caktuar joniti, të cilin e kemi kthyer plotësisht në një formë jonike të caktuar (p.sh. në formë Na^+). Mandej kalohet nëpër kolonë HCl (jone H^+) dhe përcaktohet përmbajtja e tij në tretësirën që del nga kolona (fig. III. 25). Në porcionet e para të tretësirës, që del nga kolona , përqëndrimi i acidit (joneve H^+) është i barabartë me zero. Në porcionet që i përgjigjen pikës E shfaqen jonet hidrogjen (kercim). Në porcionet e mëtejshme të tretësirës përqëndrimi i tyre rritet vazhdimisht derisa arrin vlerën e përqëndrimeve të acidit në hyrje. Sasia e joneve të hidrogjenit nga joniti përcaktohet nga sipërfaqja ABDE. Duke e pjesëtuar këtë sasi me masën e rrëshirës merret kapaciteti këmbyses static. Kapaciteti dinamik(kapaciteti deri tek kërcimi)përcaktohet nga sipërfaqja e katërkëndëshit ABCE. Ecuria e kurbës AED, pra edhe kapaciteti dinamik varet nga shpejtësia e lëshimit të tretësirës nëpër kolonë.

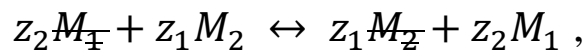
Një veti karakteristike e joniteve është mufatja kur joniti i thatë bie në kontakt me tretësirën. Rrëshirat jonokëmbyese sintetike mufaten fort. Shkaku kryesor i mufatjes së joniteve është prania në to e grupeve funksionale hidrofile. Tregues sasi i mufatjes është shkalla e mufatjes. Ajo përcaktohet nga raporti i ndryshimit të vëllimit të jonitit të mufatur dhe atij të thatë, ndaj masës së jonitit të thatë. Mufatjen e favorizon kapaciteti jonokëmbyes i madh, hidratimi i kundrajoneve dhe hollimi i tretësirës.

Karakteristika të rëndësishme të joniteve dhe qëndrueshmëria kimike dhe fortësia mekanike. Rëndësi praktike ka qëndrueshmëria kimike ndaj bazave, acideve dhe oksiduesve, nën veprimin e të cilëve mund të prishet struktura e jonitit. Qëndrueshmëria kimike përcaktohet me rënien e kapacitetit jonokëmbyes. Qëndrueshmëri kimike përcaktohet me rënien e kapacitetit jonokëmbyes. Qëndrueshmëri më të vogël kanë rrëshirat që përftohen me polikondensim.

Fortësia mekanike e joniteve përcaktohet me ndryshimin e përbërjes fraksionale, pas një numri të caktuar ciklesh adsorbim – desorbimi dhe pas tundjes me aparat vibrimi.

3. EKUILIBRI I JONOKËMBIMIT

Në qoftë se jonitin e vëmë në kontakt me tretësirën e elektrolitit, pas kalimit të një farë kohe vendoset ekuilibri ndërmjet përqendrimit të joneve në jonit dhe në tretësirë. Ky ekuilibër quhet **ekuilibri jonokëmbyes**. Këmbimi jonik është një proces rigorozisht stekiometrik . Në sajë të elektroneutralitetit të fazave, procesi zhvillohet duke ruajtur raporte ekuivalente të joneve, që këmbehen. Kur këmbehen jone me ngarkesa të njëjta, përqëndrimet e përgjithshme të joneve në jonit dhe në tretësirë mbeten konstante (në qoftë se nuk merren parasysh disa ndryshime, që kanë lidhje me mufatjen e jonitit dhe me adsorbimin molecular të elektrolitit). Reaksioni jonokëmbyes, ku marrin pjesë jone me ngarkesa të ndryshme, mund të paraqitet me ekuacionin që vijon:



Ku z_1 dhe z_2 janë ngarkesat e joneve M_1 dhe M_2 që këmbehen.

Konstantja e ekuilibrit të këtij reaksioni, që quhet konstantja e jonokëmbimit do të jetë :

$$K_a = \frac{a_2^{-z_1} a_1^{z_2}}{a_1^{-z_2} a_2^{z_1}} , \quad (\text{III. 148})$$

Ku a_1 dhe a_2 janë aktivitetet e joneve në jonit dhe në tretësirë.

Shpesh nuk merren parasysh koeficientët e aktivitetit dhe në vënd të konstantes termodinamike K_a përdoret konstantja e ekuilibrit K_c e shprehur në funksion të përqendrimit (ose koeficienti i jono-këmbimit).

$$K = \frac{c_2^{-z_1} c_1^{z_2}}{c_1^{-z_2} c_2^{z_1}} , \quad (\text{III. 149})$$

Ndonjëherë është me dobi të përdoret relacioni, në të cilin aktiviteti ose përqëndrimi dhe eksponenti i fuqisë pranë saj t'i referohen të njëjtit jon. Që të sillet relacioni (III. 149) në këtë trajtë ngrihet pjesa e majtë dhe e djathtë e tij në fuqi $\frac{1}{z_1 z_2}$:

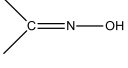
$$K' = K^{\frac{1}{z_1 z_2}} \frac{c_2^{\frac{1}{z_2}} c_1^{\frac{1}{z_1}}}{c_1^{\frac{1}{z_1}} c_2^{\frac{1}{z_2}}} , \quad (\text{III. 150})$$

Konstantja e ekuilibrit e shkruar në këtë formë quhet ekuacioni i Nikolskit.

Për një jonit të dhënë, konstantja e këmbimit pasqyron vetitë e joneve që këmbehen dhe tregon afrinë e tyre relative ndaj jonitit, d.m.th. selektivitetin e jonitit për njërin nga jonet apo tjetrin. Në qoftë se ngarkesat e joneve, që këmbehen janë të njëjta, atëherë konstantja që jepet nga ekuacioni (III. 149) i përgjigjet koeficientit të ndarjes.

Selektiviteti varet nga shumë shkaqe. Elasticiteti i rrjetës së matricës e pengon mufatjen, prandaj joniti thith më me përparësi jonet, që janë më pak të hidratuara. Ky fakt shpjegon vendosjen e shumë kationeve sipas serisë liotropike, lidhur me rritjen e aftësisë për t'u thithur : $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. Kur ka urëformues, rritet fortësia e matricës (ulet elasticiteti). Kjo con në rritjen e selektivitetit të jonit kundrejt joneve me përmasa të vogla në gjëndje të hidratuar.

Në qoftë se jonet kanë ngarkesa të ndryshme, atëherë përcaktuese bëhet ngarkesa. Do të thithen më me përparësi kundrajonet që e kanë ngarkesën më të madhe, p.sh. për jonet që i kanë përmasat të njëjta, aftësia për t'u thithur rritet sipas rradhës: $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$. Një ndikim vendimtar mbi selektivitetin ushtron afria specifike (kimike) e kundrajoneve ndaj jonitit.

Sa më solid të jetë çifti jonik që formon joni i fiksuar (në matricë) me kundrajonin (d.m.th. sa më e madhe të jetë afria kimike), aq më i madh është selektiviteti i jonitit ndaj kundrajonit të dhënë. P.sh. kationitet, acide të dobëta kanë afri specifike ndaj joneve H^+ , prandaj i thithin ato më fort se sa jonet alkaline (gjë kjo që është e kundërta për kationet acide të forta). Jonitet me veprim specifik përgatiten duke future në to grupet active përkatëse . Kështu, jonitet që përmbajnë grupet SH adsorbojnë në mënyrë selektive jonet me të cilat formojnë sulfur të patretshëm . Me futjen e grupit , joniti fiton aftësinë selektive për jonet e nikelit.

Selektiviteti varet edhe nga gjëndja në të cilën ndodhen jonet në tretësirë dhe kjo rrjedh edhe nga ekuacioni (III. 148). Sa më i ulët të jetë aktiviteti i tyre, aq më keq adsorbohen ato.

Shkëmbimi jonik mund të paraqitet në formën e izotermës së adsorbimit të jonit të parë ose të dytë. Nxjerrja e ekuacionit të izotermës së shkëmbimit jonik është e ngjashme me nxjerrjen e ekuacionit të shkëmbimit molekular. Dallimi qëndron vetëm në faktin se për izotermën e shkëmbimit jonik përqëndrimi i joneve 1 dhe 2 duhet të shprehet në pjesë njëvlerëse:

$$y_1 = \frac{Z_1 C_1}{Z_1 C_1 + Z_2 C_2}; y_2 = \frac{Z_2 C_2}{Z_1 C_1 + Z_2 C_2}; y_1 + y_2 = 1 \quad (\text{III. 151})$$

Pas vendosjes së pjesëve njëvlerëse në ekuacionin (III. 149), për koeficientin e shkëmbimit jonik marrim:

$$y_2 = \frac{K y_1}{1 + (K-1) y_1} \quad (\text{III. 152})$$

Ekuacioni (III. 152) i izotermës së shkëmbimit jonik është i ngjashëm me izotermën e adsorbimit nga përzierjet binare (III. 105). Po ashtu është e ngjashme edhe paraqitja grafike edhe analiza e tyre (shih fig. III. 16). Faktikisht, ngjashmëria e plotë vërehet, po qe se shohim adsorbimin nga tretësirat vetëm për dy lëndët e tretura, pa llogaritur tretësin, sikurse pasqyron

relacioni (III. 152), i cili nuk e merr parasysh praninë e tretësit. Gjatë procesit të jonokëmbimit sikurse është përmëndur edhe më sipër , nuk ndryshon përqëndrimi i përgjithshëm jonik në fazat (I shprehur në njëvlerësa). Në këtë mënyrë, izoterma e plotë e jonokëmbimit duhet të paraqitet me anë të sipërfaqes OBB 'O' (shih figurën III. 26), gjerësia e së cilës (koordinata OO') I përgjigjet përqëndrimit të përgjithshëm jonik të tretësirës. Ekuacioni (III. 152) pasqyron prerjen e sipërfaqes së izotermës për përqëndrimin e përgjithshëm jonik të dhënë të tretësirës. Në varësi, nga ky i fundit, ndryshon pak edhe koeficienti I shkëmbimit.

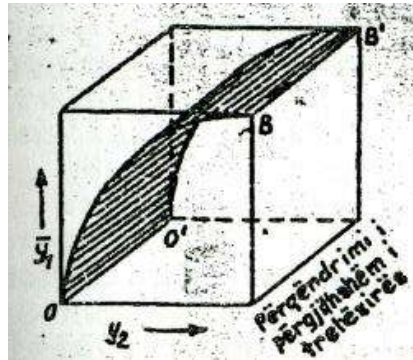


Fig. III. 26. Izoterma e Jonokëmbimit

Shpesh izoterma e jonokëmbimit nxirret duke mbajtur konstant përqëndrimin e jonit tjetër. P.sh. jonet H^+ (d.m.th. pH konstant). Atëherë ekuacioni (III. 149) për jonet njëvalente, mund të paraqitet në trajtën e ekuacionit të Lëngmyrit duke shprehur përqëndrimin e joneve hidrogjen të jonitit me anë të kapacitetit të tij.

Jonokëmbimi ka përdorim praktik shumë të gjerë. Rëndësi të madhe ka përdorimi i tij në zbutjen dhe cmineralizimin e ujit, në nxjerrjen e elementëve të cmueshme, si : urani, ari, argjendi, përdorimi në kiminë analitike etj.

4. ADSORBIMI I ELEKTROLITËVE TË FORTË. NDRYSHIMI I POTENCIALIT NË MEMBRANAT.

Le të shohim sistemin që ndodhet në gjëndje ekuilibri dhe që përbëhet nga një jonit dhe nga tretësira e elektrolitit me jon të njëjtë me atë që lëshon joniti (d.m.th. me kondrajonin). Në një sistem të tillë nuk do të ndodhë këmbim jonik. Mbi jonit mund të adsorbohet vetëm molekula e plotë e elektrolitit, d.m.th. kundrajoni së toku me bashkëjonin (me jonin e elektrolitit që e ka shenjën e ngarkesës së kundrajonit), në mënyrë të tillë që të plotësohet kushti I elektroneutralitetit. Atëherë ligji i shpërndarjes për elektrolitin e cfarëdo tipi valentor, do të ketë trajtën:

$$K = \frac{a}{a} = \frac{a_+^{-v_+} a_-^{-v_-}}{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}, \quad (\text{ III. 153})$$

Ku a_+ dhe a_- janë përkatësisht aktivitetet e elektrolitit në shtresën sipërfaqësore dhe në tretësi, a_+, a_- dhe v_+, v_- janë përkatësisht aktivitetet e joneve të elektrolitit dhe koeficientët stekiometrik përkatës.

Shprehja (III. 153) quhet ekuacioni i ekuilibrit të Donanit. Në qoftë se adsorbohet elektroliti njëvalent dhe në qoftë se ai ka jon të njëjtë me jonitin, atëherë duke mënjanuar koeficientët e aktivitetit të joneve, marrim:

$$K = \frac{a_+ a_-}{a_{\pm}^2} = \frac{C(C_{\theta} + C)}{C^2}, \quad (\text{III. 154})$$

Ku a_{\pm} është aktiviteti jonik mesatar i elektrolitit në tretësi; C_{θ} është përqëndrimi i kundrajoneve në jonit para adsorbimit të elektrolitit ose kapaciteti i jonitit, C dhe C janë përkatësisht përqëndrimi i elektrolitit në tretësi.

Relacioni (III. 154), në lidhje me koeficientin e shpërndarjes mund të shkruhet kështu:

$$D = \frac{C}{C} = \frac{KC}{(C_{\theta} + C)}, \quad (\text{III. 155})$$

Nga ekuacioni (III. 155) duket që, me rritjen e kapacitetit të jonitit, koeficienti i shpërndarjes së elektrolitit, zvogëlohet. Ai zvogëlohet, gjithashtu, edhe me zvogëlimin e përqëndrimit të elektrolitit në tretësi. Theksojme se joniti që ndodhet në ekuilibër me tretësirën e holluar të elektrolitit praktikisht nuk përmban jone, d.m.th. ndryshe nga elektrolitët e dobët dhe joelektrolitët, elektrolitët e fortë pothuajse nuk adsorbohen nga jonitet në tretësiat e holluara. Nga kjo rrjedh që nëpër jonitet mund të difuzojnë praktikisht vetëm kundrajonet. Kjo do të thotë që materialet jonokëmbyese shfaqin vetitë e membranave gjysmëpërshkruese në lidhje me jone të caktuara.

Membranë gjysmëpërshkruese quhet cipa ose pllaka nëpër të cilën disa komponentë të tretësirës kalojnë, kurse të tjerët nuk kalojnë. Membranat kanë sipërfaqe specifike të brëndshme të mëdha. Membranat jonite, sikurse të gjitha jonitet, janë polielektrolite të patretshme, me grupe funksionale të disocijueshme, prandaj membranat jonite janë të përshkrueshme nga kundrajonet.

Kur zhytet membrana në tretësirën e elektrolitit, në kufirin e ndarjes së fazës membranë – tretësi, lind potenciali elektrik i quajtur potencial i Donanit. Lindja e tij shkaktohet nga fakti që vijon. Meqënëse aktiviteti i joneve të dhëna në tretësi dhe në membranë është i ndryshëm atëherë shfaqet tendenca e barazimit të tij. Njëkohësisht kationet dhe anionet në tretësi dhe në membranë lidhen ndërmjet tyre me kushtin e elektroneutralitetit, gjë që con në lindjen e potencialit elektrik në kufirin e ndarjes së fazave, i cili kompeson tendencën që thamë të secilit lloj të joneve për difuzion dhe shpie në vendosjen e ekuilibrit. Kushti i ekuilibrit është barazimi i potencialeve elektrokimike të joneve me membranë dhe në tretësi,

$$\mu + Z F \theta = \mu + Z F \theta, \quad (\text{III. 156})$$

ku μ dhe μ' është potenciali kimik i jonit në membranë dhe në tretësirë: $Z F \theta$ dhe $Z F \theta'$ është energjia elektrike e jonit me ngarkesë Z në membranë dhe në tretësirë: θ dhe θ' është potenciali elektrik i jonit në fazat përkatëse (në lidhje me pikën në largësi infinit, në vakum) ose prania e potencialeve ndërmjet membranës dhe tretësirës (potenciali i Donatit)

$$E_D = \theta - \theta' = \frac{\mu - \mu'}{ZF} = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a}{a'}, \quad (\text{III. 157})$$

Ku a dhe a' është aktiviteti i kundrajoneve në membranë dhe në tretësirë.

Duke mënjanuar koeficientët e aktivitetit, marrim:

$$E_D = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{c}{c'}, \quad (\text{III. 158})$$

Ndryshimi I potencialeve elektrike ndërmjet dy tretësirave të elektrolitëve, të ndara nga një membranë quhet ndryshim i potencialeve membranore ose potencial membranor. Ndryshimi I potencialeve membranore nuk mund të matet në mënyrë të drejtpërdrejt. Mund të matet vetëm forca elektromotore e qarkut që vijon:

Elektrodë- Tretësirë 1 – Membranë – Tretësirë 2 – Elektrodë

Ky qark elektrik, përvec ndryshimit të potencialit membranor përmban ende edhe dy potenciale elektrodike që përcaktohen nga ekuacioni i Nernsit. Zakonisht pranohet që potencialet elektrodike në qark kompesojnë plotësisht njëri – tjetrin . Meqënëse ndryshimi i potencialeve membranore E_M përcaktohet nga ndryshimi i potencialeve të Donanit nga njëra anë dhe nga ana tjetër e membranës E'_D dhe E''_D (III. 157) , kurse potencialet kimike të jonit në membranë, në të dyja anët e saj , janë të njëjta, kemi:

$$E_M = \frac{\mu'' - \mu'}{Z+F} = - \frac{RT}{Z+F} \ln \frac{a''_+}{a'_+} \approx - \frac{RT}{Z+F} \ln \frac{C''_+}{C'_+}$$

Në këtë mënyrë, ndryshimi i potencialeve membranore (potenciali membranor) është funksion I përqendrimit të elektrolitit të fortë në tretësirat, në të dyja anët e membranës.

Në të vërtetë ndryshimi i potencialit membranor të plotë përmban në vetvete edhe potencialin e difuzionit E_{dif} (brënda membranës) që shkaktohet nga difuzioni i elektrolitit nëpër membranë dhe nga ndryshimi që kanë në lëvizshmëri kationi dhe anioni:

$$E_M = E''_D - E'_D + E_{dif}$$

Ndryshimi I potencialit membranor dallohet aq më tepër nga vlera ideale (III. 159), sa më I madh të jetë ndryshimi I përqendrimit të tretësirave, që ndodhen në të dyja anët e membranës.

Prania e ndryshimit të potencialit membranor jep mundësi që të maten aktivitetet e kationeve dhe anioneve në tretësirë. Në qoftë senë njërën anë të membranës vendoset tretësira standarte me aktivitet $a_0 = 1$, kurse në anën tjetër vendoset tretësira që studiohet me aktivitet a_x

, atëherë ndryshimi I potencialeve membranore ideale (kur membrana ka aktivitet ideal) do të jetë:

$$E_M = 0.058 \log a_x \approx 0.058 \log c_x, \quad (\text{III. 161})$$

Gjysmëelementi që formohet nga membrana dhe tretësira që studiohet sillet si elektrodë e kthyeshme kundrejt joneve të caktuara. Ajo quhet elektrodë membranore. E tillë është p.sh elektroda e qelqit që përdoret gjërësisht për përcaktimin e aktivitetit të joneve hidrogjen në tretësirë, d.m.th. për përcaktimin e pH – it të tretësirës.

F. KROMATOGRAFIA

1. THELBI DHE KLASIFIKIMI I METODAVE KROMATOGRAFIKE

Parimi i metodës kromatografike bazohet në dallimin që kanë lëndët e ndryshme, përsa i përket aftësisë për t'u adsorbuar. Kjo varësi varet si nga natyra e lëndëve që adsorbohen, ashtu dhe nga natyra e adsorbentëve. Në qoftë se përzierja gazore ose tretësira e lëngët kalohet nëpër një shtresë adsorbenti sikurse është kolona kromatografike, atëherë prej saj në fillim do të dalin komponentët, të cilët adsorbohen më dobët dhe pastaj me rradhë të tjerët. Realizohet kështu ndarja e komponentëve të përzierjes dhe kjo ndarje bëhet aq më e mirë sa më e trashë të jetë shtresa e adsorbentit, d.m.th. gjatësia e kolonës kromatografike. Në këtë mënyrë kromatografia është metoda e ndarjes së komponentëve të fazës së lëvizshme (përzjerjes gazore, tretësirës) gjatë vendosjes së saj në lidhje me fazën tjetër të palëvizshme (shtresën e adsorbentit).

Metoda kromatografike është e përshtatshme për të ndarë çfarëdolloj lëndësh, pra ka karakter themelor. Ajo përdoret jo vetëm për qëllime analitike, por edhe në industri për të përfutur lëndë me shkallë pastërtie shumë të lartë.

Në varësi nga gjëndja agregate e formës së lëvizshme dallojmë kromatografinë e gaztë dhe të lëngët. Në kromatografinë e gaztë fazë e lëvizshme është faza e gaztë, kurse në kromatografinë në fazë të lëngët faza e lëvizshme është faza e lëngët.

Sipas trajtës së realizimit metodat kromatografike ndahen në kromatografi në kolonë dhe në kromatografi të rrafshët. Kromatografia e rrafshët nga ana e saj përfshin kromatografinë në letër dhe kromatografinë në shtresë të hollë.

Në varësi nga mënyra e zhvendosjes së komponentëve të përzierjes nëpër fazën e palëvizshme dallohen tri metoda: metoda e eluimit, metoda e zhvendosjes dhe metoda frontale.

2. PËRFTIMI I KROMATOGRAFISË. EKUACIONI BAZË I KROMATOGRAFISË SË EKUILIBRIT

Përftimi I kromatogramës sqarohet më mirë, duke marrë si shëmbull kromatografinë në fazë të gaztë. Skema kryesore e aparatit, që përdoret për këtë qëllim jepet në figurën III. 27.

Mostra e lëndës që do të analizohet futet në kolonën kromatografike 2 me anë të dozatorit 1 nëpërmjet të cilit lëshohet edhe gazi bartës. Zakonisht mostra futet në rrymën e gazit bartës me anë të shiringës . Në kolonën 2 komponentët shpërndahen gjatë shtresës së adsorbentit, duke u vecuar nga njëri – tjetri. Dedektori 3 fikson përqëndrimet e komponentëve që dalin nga kolona bashkë me rrymën e gazit bartës. Sinjali i dedektorit regjistrohet në vetërregjistruesin 4.

Dedektimi mund të jetë integral ose diferencial. Në dedektorët integralë fiksohet sasia e përgjithshme e komponentëve, p.sh. vëllimi i përgjithshëm i tyre. Këta përdoren më rrallë. Dedektimi diferencial (që është më i ndjeshëm) jep mundësi të fiksohet përqëndrimi i komponentëve. Si dedektorë, më shpesh përdoren katarometrat (që rregjistrojnë ndryshimin e përcjellshmërisë termike të gazeve në sajë të ndryshimit të rezistencës elektrike të përcjellësave), dedektorët me jonizim (bëhet regjistrimi sipas rrymës së jonizimit të molekulave të gazit nën veprimin e flakës ose të rrezatimit radioaktiv) , dedektorët e densitetit, dedektorët me flakë, etj.

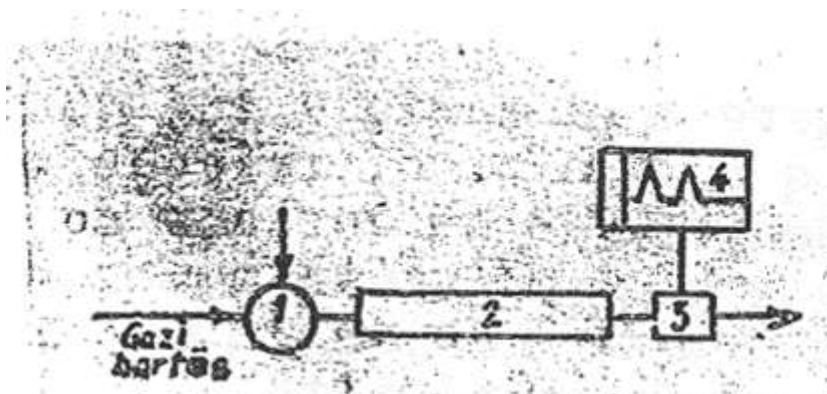


Fig. III. 27. Skema parimore e gaz kromatografit : 1. Dozator, 2. Kolonë Kromatografike, 3. Dedektor, 4. Pajisje Regjistruese

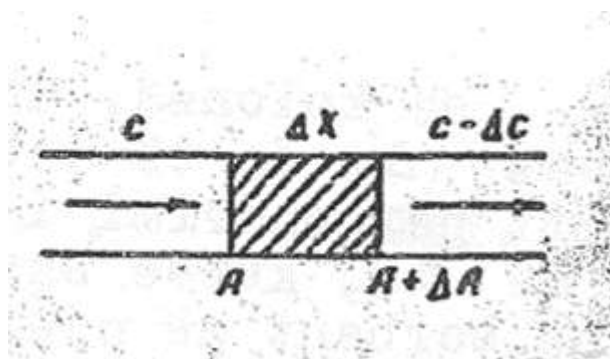


Fig. III. 28. Skema për nxjerrjen e ekuacionit bazë të kromatografisë së ekuilibrit

Regjistruesi i kromatografisë e regjistron kromatogramën në formën e zonave të vecanta kromatografike, që u përgjigjen komponentëve përkatëse, të cilët lëvizin me shpejtësi të ndryshme nëpër kolonën kromatografike dhe dalin nga ajo me rradhë njëri pas tjetrit.

Përshkrimi i lëvizjes së komponentëve të përzierjes që ndahet, gjatë fazës së palëvizshme është detyra bazë e teorisë së kromatografisë. Kjo lëvizje bëhet më një shpejtësi të caktuar, prandaj ekuilibri ndërmjet fazave nuk arrihet. Megjithatë për kushte të caktuara, proceset kromatografike mund t'u afrohen proceseve të ekuilibruara. Analiza e procesit të ekuilibruar jep mundësi që të lidhet shpejtësia e zhvendosjes së komponentit gjatë fazës së palëvizshme me shpejtësinë e rrymës së eluentit dhe me ndryshimin e vlerës së adsorbimit.

Le të shohim një kolonë kromatografike që e ka seksionin tërthor të sipërfaqes të barabartë me njësinë, në të cilën arrihet ekuilibri i shpërndarjes së lëndës ndërmjet fazës së lëvizshme dhe fazës së palëvizshme (fig. III. 28). Hartohet ekuacioni i bilancit material, duke iu referuar lëndës që shpërndahet (difuzioni gjatësor në fazën e palëvizshme nuk do të merret parasysh). Le ta shënojmë shpejtësinë vëllimore të rrymës së fazës së lëvizshme me w dhe le të jetë $\Delta\tau$ koha që I duhet për kalimin e pjesës Δx . Atëherë për këtë kohë do të ketë kaluar vëllimi $w \Delta\tau$ i fazës së lëvizshme. Gjatë adsorbimit përqëndrimi i komponentit në fazën e lëvizshme do të zvogëlohet me C , kurse sasia e përgjithshme e lëndës, do largohet nga faza e lëvizshmedo të jetë $w \Delta\tau \Delta C$. Në qoftë se q është sasia e sorbentit që i takon njësisë së gjatësisë së kolonës, atëherë sasia e tij që i takon pjesës Δx do të jetë $q \Delta x$. Si rrjedhojë e adsorbimit përqëndrimi I lëndës në sorbent do të rritet me ΔA , kurse sasia e përgjithshme e saj, që kalon në sorbent në pjesën Δx do të jetë $q \Delta x \Delta A$. Ekuacioni I bilancit material do të jetë ,

$$w \Delta\tau \Delta C = q \Delta x \Delta A \quad (\text{III. 162})$$

Duke kaluar në madhësi pambarimisht të vogla dhe duke e shkruar relacionin (III. 162) në lidhje me shpejtësinë lineare U të zhvendosjes së lëndës gjatë kolonës, marrim:

$$U = \frac{\Delta x}{\Delta\tau} = \frac{w}{q \frac{dA}{dC}} , \quad (\text{III. 163})$$

Ekuacioni (III. 163) është ekuacioni bazë I kromatografisë ideale të ekuilibrit.

Nga ekuacioni (III. 163) rrjedh që shpejtësia lineare e zhvendosjes së lëndës, në rastin e përgjithshëm, varet nga lloji i izotermës së adsorbimit, d.m.th. nga derivati dA/dC .

Në parim dallohen tri lloje të izotermave të sorbimit (fig. III. 29,a).

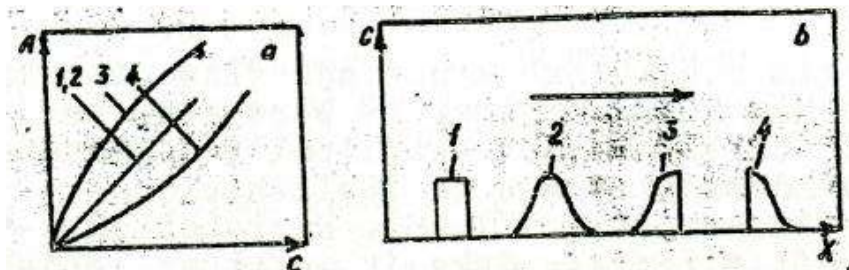


Fig. III. 29. Llojet e izotermës së sorbimit (a) dhe format e zonave kromatografike (b) që u përgjigjen atyre. Me shigjetë është treguar drejtimi i lëvizjes së fazës së lëvizshme.

Në qoftë se adsorbimi i nënshtrohet ligjit të Henrit, atëherë derivati është i barabartë me konstanten e Henrit. [Izotermat 1 dhe 2 (shih figurën III. 29, a)] dhe ekuacioni (III. 163) merr trajtën ,

$$U = \frac{w}{qK_H}, \quad (\text{III. 164})$$

Në këtë mënyrë shpejtësia e lëvizjes së lëndës nuk varet nga përqëndrimi i saj. Forma e zonës kromatografike në kromatogramë, gjithashtu, nuk ndryshon gjatë zhvendosjes së lëndës, sepse elementët vëllimorë me çfarëdo përqëndrimi të lëndës zhvendosen me shpejtësi të njëjtë. Në qoftë se nuk do të kishim difuzion gjatësor, përqëndrimi i lëndës gjatë rrymës nuk do të ndryshonte dhe forma e zonës kromatografike do të na kujtonte pamjen e treguar në figurën III. 29,b (Kurba 1). Megjithatë në kushtet reale kemi difuzion gjatësor dhe si rrjedhojë shpërndarje e përqëndrimit të lëndës gjatë rrymës ndryshon nga pak. Për këtë arsye zona kromatografike pëson njëfarë fshirjeje apo shformimi. Forma e saj na kujton kurbën e shpërndarjes së Gausit (kurba 2, fig. III. 29, b) .

Me rritjen e përqëndrimit, ligji I Henrit bëhet gjithnjë e më pak I përshtatshëm. Në qoftë se izoterma ka formë të mysët (kurba 3, fig. III. 29, a) , atëherë derivati dA/dC zvogëlohet me rritjen e përqëndrimit, kurse shpejtësia e lëvizjes së lëndës rritet . Si rrjedhojë e kësaj vërehet kryesisht fshirja e pjesës së prapme të zonës (prapavija e zonës; kurba 3 në fig. III.29 b), e cila lëviz më ngadalë, sepse përqëndrimi në të është më i vogël (si rrjedhojë e difuzionit). Kur izoterma e sorbimit është e lugët (kurba 4, ne fig. III. 29, a), derivati dA/dC rritet me rritjen e përqëndrimit dhe përkatësisht zvogëlohet shpejtësia e zhvendosjes së lëndës. Kjo con në fshirjen me përparësi të pjesës së përparme të zonës (frontit të saj). Këtë e favorizon rritja e shpejtësisë së lëvizjes së lëndës, kur zvogëlohet përqëndrimi (kurba 4, ne fig. III. 29, b) .

Meqënëse për izotermat e sorbimit, që nuk janë drejtvizore ndodh fshirja e zonave kromatografike, gjë që keqëson cilësinë e ndarjes, atëherë është e qartë që për një ndarje më të mirë është e domosdoshme të synojmë për të bërë studime në zonën e përqëndrimeve për të cilat ligji i Henrit përputhet mirë.

3. KARAKTERISTIKAT KRYESORE TË NDARJES KROMATOGRAFIKE

Kromatografia e rregjistruar nga rregjistruesi i kromatografit pasqyron varësinë e sinjalit të dedektorit nga koha e lëshimit të elementit ose nga vëllimi i tij. Në figurën III. 30 është theksuar varësia e sinjalit diferencial dhe integral të dedektorit, d.m.th. kromatograma diferenciale dhe integrale. Vija 1 e kromatogramës (vija 0) I përgjigjet daljes nga kolona e gazit të pastëe, gazit bartës (është fjala për kromatografi në fazë të gaztë). Piku 2 tregon për praninë në mostër të një papastërtie që adsorbohet dobët. Pikët 3 dhe 4 I përgjigjen komponentëve të përzierjes që analizohet.

Parametrat kryesorë të pikut kromatografik janë lartësia dhe gjerësia e tij.

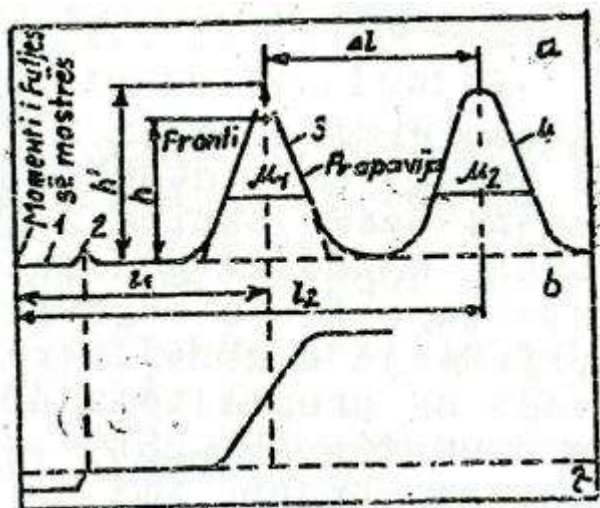


Fig. III. 30. Kromatograma diferenciale (a) dhe integrale (b).

Si lartësi e pikut h merret lartësia nga vija 0 deri tek maksimumi i pikut (ose deri tek pika h' e prerjes së tangjentes së hequr në prapavijën e pikut). Gjerësia μ e pikut përcaktohet nga largësia ndërmjet frontit dhe prapavijës, e matur kjo në mesin e lartësisë së pikut (ndonjëherë tregohet gjerësia e pikut në lartësinë, ku është matur p.sh. $0.75h$, $0.9h$). Nga gjerësia dhe lartësia e pikut llogaritet sasia e lëndës që ka kaluar nëpër kolonën kromatografike.

Karakteristikat kryesore kromatografike me anë të të cilave mund të nxirret përfundimi mbi cilësinë e ndarjes së komponentëve të përzierjes është koha e mbajtjes τ_{mb} dhe vëllimi i mbajtur V_{mb} .

Koha e mbajtjes është koha që nga casti I futjes së mostrës deri në castin e rregjistrimit të maksimumit të pikut në kromatogramë. Vëllimi i mbajtur është vëllimi i elementit (gazit bartës) që kalon nëpër kolonën kromatografike gjatë kohës së mbajtjes. Në përputhje me këtë kemi :

$$V_{mb} = w \tau_{mb}, \quad (\text{III. 165})$$

Këtyre madhësive u përgjigjet largësia e mbajtjes l (shih fig. III. 30). Koha e mbajtjes mund të shprehet si raport i gjatësisë së kolonës L ndaj shpejtësisë lineare të lëvizjes së lëndës:

$$\tau_{mb} = \frac{L}{U}, \quad (\text{III. 166})$$

Për të dy komponentët 1 dhe 2 që duam të ndajmë si karakteristikë sasiore e ndarjes mund të shërbejë raporti i kohëve të mbajtjes së tyre :

$$\frac{\tau_{mb1}}{\tau_{mb2}} = \frac{U_1}{U_2}, \quad \text{dhe} \quad \frac{\tau_{mb1}}{\tau_{mb2}} = \frac{V_{mb1}}{V_{mb2}}, \quad (\text{III. 167})$$

Ose ndryshimi i kohëve të mbajtjes,

$$\Delta\tau_{mb} = \frac{\Delta V_{mb}}{w}, \quad (\text{III. 168})$$

Për kushtet kur izoterma është drejtvizore, koha e mbajtjes është përpjestimore me konstanten e Henrit. Duke pasur parasysh ekuacionin (III. 164), kemi:

$$\frac{\tau_{mb1}}{\tau_{mb2}} = \frac{K_{H1}}{K_{H2}} \quad \text{dhe} \quad \Delta\tau_{mb} = \frac{Lq}{w} \Delta K_H, \quad (\text{III. 169})$$

Nga ekuacioni (III. 169) rrjedh që raporti i kohëve të mbajtjes përcakton konstanten e ndarjes, kurse ndryshimi i kohëve të mbajtjes karakterizon shkallën e ndarjes, duke marrë parasysh aktet e shumëhershme të sorbim – desorbimit gjatë fazës së palëvizshme. Sa më e madhe të jetë gjatësia L e kolonës, aq më larg njëra – tjetrës ndodhen zonat e komponentëve, d.m.th. aq më mirë bëhet ndarja e tyre.

Efektiviteti i ndarjes përcaktohet nga raporti i lartësisë ndërmjet maksimumeve të pikave kromatografike ndaj shumës së gjerësive të pikëve (shih. Fig. III. 30).

$$\beta = \frac{\Delta l}{(\mu_1 + \mu_2)}, \quad (\text{III. 170})$$

Këto elemente të teorisë së kromatografisë kanë karakter të përgjithshëm për të gjitha llojet e kromatografisë, që janë parë më sipër.

Në efektivitetin e ndarjes së komponentëve në procesin kromatografik ndikojnë shumë faktorë. Sorbenti (i ngurtë ose i lëngët) duhet të ketë një selektivitet të caktuar. Eluenti duhet të jetë inert ndaj komponentëve dhe sorbenti, duhet të ketë viskozitet të ulët dhe të sigurojë një ndjeshmëri të lartë të dedektorit.

Zvogëlimi i shpejtësisë së eluimit e afron procesin me atë të ekuilibrit dhe e përmirëson ndarjen e komponentëve. Me rritjen e gjatësisë së kolonës rritet shkalla e ndarjes kurse me rritjen e diametrit të saj keqësohet ndarja si rrjedhojë e zhvendosjes konvektive të përzierjes që ndahet.

Efektiviteti i ndarjes varet gjithashtu edhe nga vecoritë konstruktive të kolonës, nga përmasat e thërmijave të sorbentit dhe nga cilësia e paketimit të tyre. Të gjitha këto përcaktojnë në një shkallë të konsiderueshme numrin e akteve të sorbim – desorbimit, që i takojnë njësisë së gjatësisë së kolonës (numri i pjatave teorike), dhe shkallën e fshirjes së pikave.

Mikroskopi elektronik me skanim-SEM

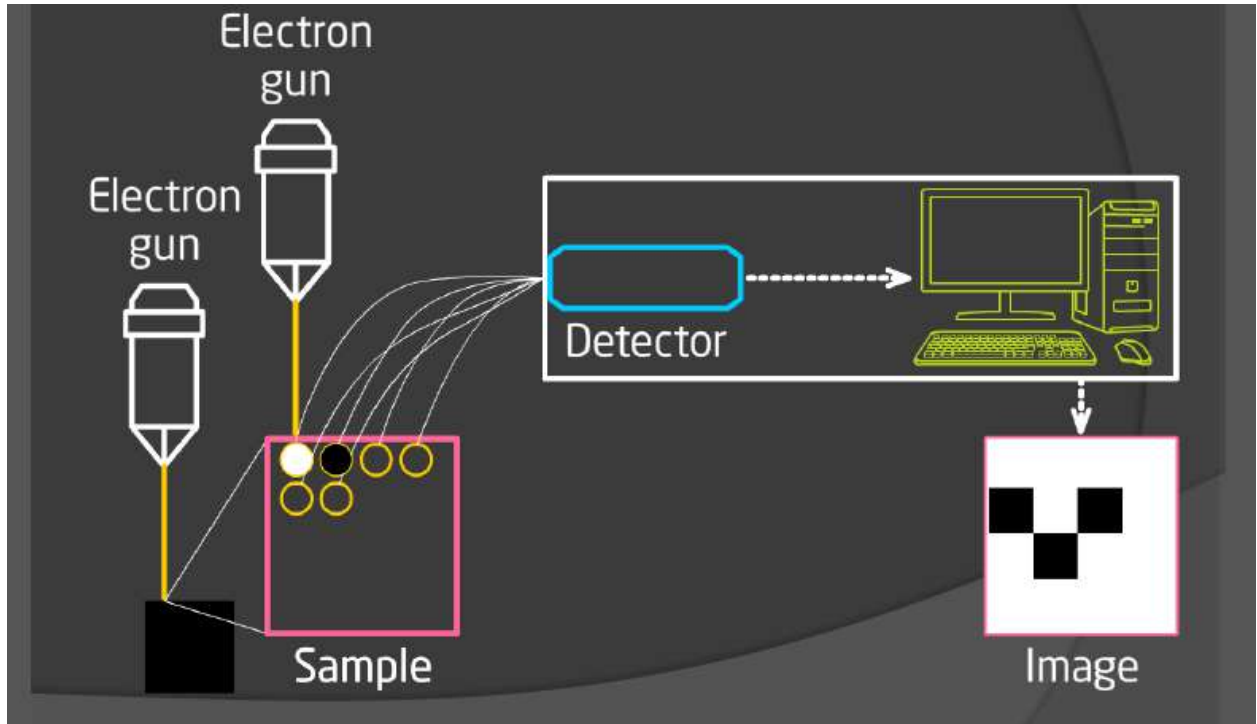
Mikroskopia elektronike me skanim është metoda më e përhapur deri më tani për analizën e sipërfaqes. SEM në disa aspekte është mjaft i ngjashëm me mikroskopin elektronik me transmision, por nga ana tjetër ka veçoritë e tij që e dallojnë shumë nga TEM. Mikroskopi elektronik me transmision ishte ai i cili u shpik i pari dhe disa vite më vonë u shpik edhe SEM, i cili për shkak të parimeve të tij në përdorim, është deri diku më i ndërlikuar se TEM. Në TEM ne marrim të gjithë imazhin njëherësh sikur po ndriçojmë një dritë përmes një filmi, që në rastin tonë është një mostër. Në këtë mënyrë në marrim të gjithë imazhin njëherësh.

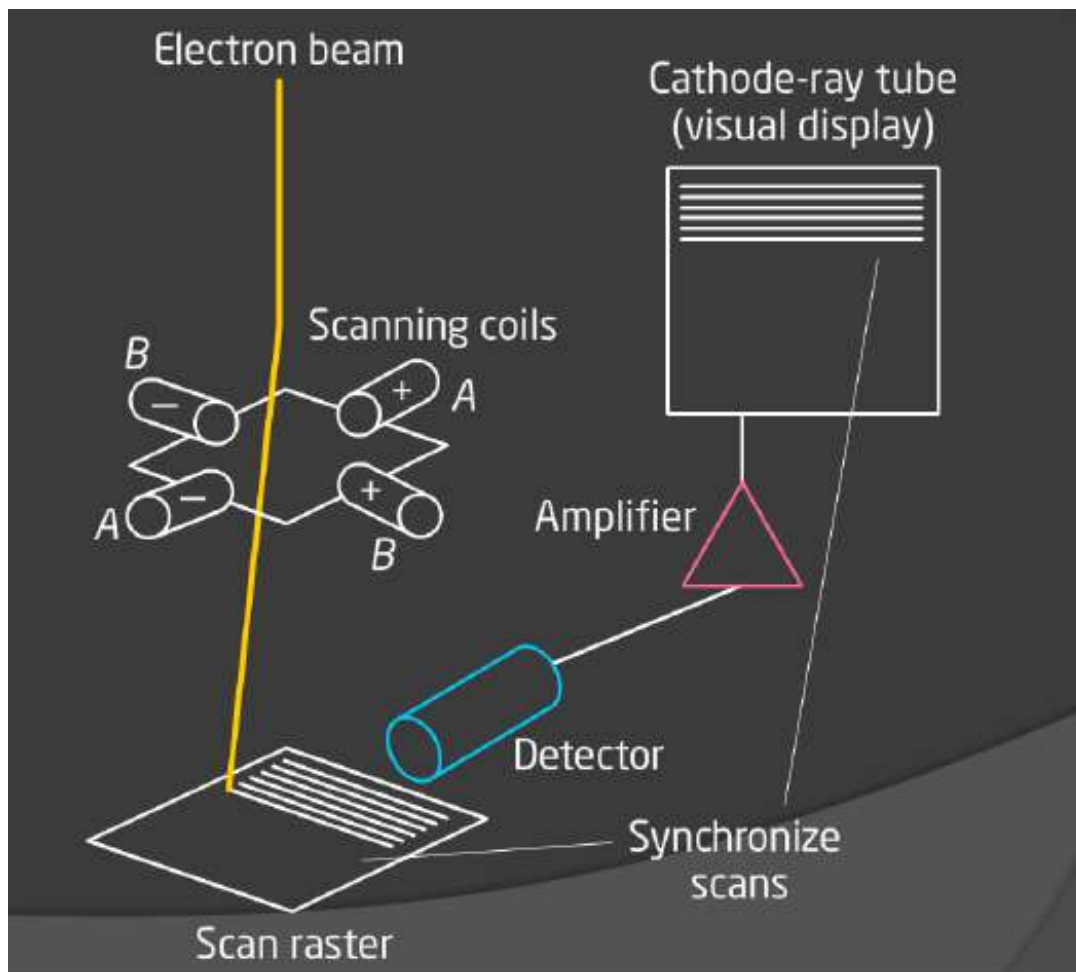
Në SEM ndodh ndryshe. Ne marrim një imazh piksel për piksel, pikë për pikë. Nga ky fakt vjen dhe emri i tij. Skanohet imazhi, merret imazhi piksel për piksel dhe mblidhet informacioni për çdo piksel individual njëkohësisht. Pra, nuk marrim të gjithë imazhin njëherësh, ne marrim piksela individualë. Mikroskopi i parë elektronik me skanim u shpik në vitin 1938. Parimi është ky, nëse godisni një sipërfaqe me një rreze elektronike, ju merrni disa lloje sinjalesh. Ju merrni elektronet që kthehen mbrapsht, të cilët janë elektronet nga rrezja primare që hasen me një goditje në sipërfaqe dhe vijnë mbrapsht nga sipërfaqja. Ju merrni gjithashtu elektronet sekondare të cilat janë elektronet që i përkasin mostrës dhe e ndryshojnë pozicionin e tyre prej rrezes primare. Zakonisht ato kanë energji të ulët dhe mbartin informacion për mostrën dhe përmbajtjen e saj. Kur godasim një sipërfaqe me një rreze elektronike ne marrim rrezatimin karakteristik të rreze-X, të cilin mund ta analizojmë duke përdorur metodën EDS dhe përveç kësaj marrim dhe shumë sinjale të tjerë. Pra, duke regjistruar ndonjë prej këtyre sinjaleve kur rrezja shkon përgjatë sipërfaqes, ne marrim intensitetin e sinjalit. Pra, regjistrojmë një lloj imazhi pikësor nga marrja e intensitetit të çdo piksei që i korrespondon intensitetit të sinjalit që ne po detektojmë. Për shembull, përse i përket sinjalit të elektroneve që vijnë mbrapsht: në disa vende sinjali do jetë i lartë, në disa vende do jetë i ulët dhe ne do ngjyrosim piksel-in në përputhje me imazhin. Kur të përfundojmë skanimin e të gjithë sipërfaqes ne do marrim imazhin i cili do na japë informacion për këtë sipërfaqe. Në varësi të llojit të sinjalit dhe vendit ku regjistrohet do kemi dhe pamjen e imazhit. Definitivisht ne marrim disa informacione për përmbajtjen e sipërfaqes që kanë të bëjnë me përbërjen e saj. Për të ilustruar parimin e skanimit, përdorim analogjinë që vijon. Imagjinojmë sikur kemi një mur të madh me disa lloje vizatimesh në të. Ky mur ndodhet në një dhomë komplet të errët dhe ne nuk mund ta shohim. E vetmja mënyrë për ta parë atë është nëse kemi një llambë elektrike dore me një rreze shumë të ngushtë. Pra nuk mund ta shohim të gjithë murin njëherësh. Ne kemi një rreze shumë të ngushtë me të cilën ndriçojmë murin. Për shkak se kemi një rreth të vogël, nuk e shohim të gjithë imazhin, por shohim një pjesë të imazhit sa rrethi. Nëse rrezën e ngushtë e kalojmë përgjatë gjithë sipërfaqes, kemi të bëjmë me skanim. Ju mund të shkoni përgjatë gjithë sipërfaqes, të skanoni murin me llambën elektrike dhe sërish ju nuk do ta shihni të gjithë imazhin, pra do t'ju duhet një shok që ta vizatojë atë për ju. Imagjinoni sikur po ndriçoni një pjesë të imazhit, psh. cepin e sipërm në të majtë. Ju shikoni që imazhi është i bardhë dhe ju i thoni shokut tuaj që ky sektor i imazhit është i bardhë. Ai e vizaton atë në një letër. Ju e zhvendosni rrethin që formon llamba elektrike në një pikë tjetër dhe ju shikoni ngjyrën e zezë dhe ja thoni këtë shokut tuaj. Ai e vizaton në një letër. Ju vazhdoni të bëni të njëjtën gjë për të gjithë imazhin duke skanuar të gjithë murin. Në fund shoku juaj e vizaton të gjithë imazhin. Ky është dhe parimi se si funksionon mikroskopi elektronik me skanim. Një rreze skanon sipërfaqen, mbledh

informacion për çdo pikë mbi sipërfaqe dhe e vizaton atë në një ekran kompjuteri. Kohë më parë përdorej një tub rrezesh katodike që funksionte pothuajse njësoj, por në ndryshim se në këtë rast ishte rrezja elektronike ajo që vizatonte imazhin. Skanohet ekrani që në këtë rast është një ekran fluoreshent dhe në varësi të intensitetit ju merrni pikselat të ndryshëm të ndriçimeve të ndryshme në ekran. Në fakt, kështu funksiononte në pajisjet e para të punës me SEM deri në vitet 1990.

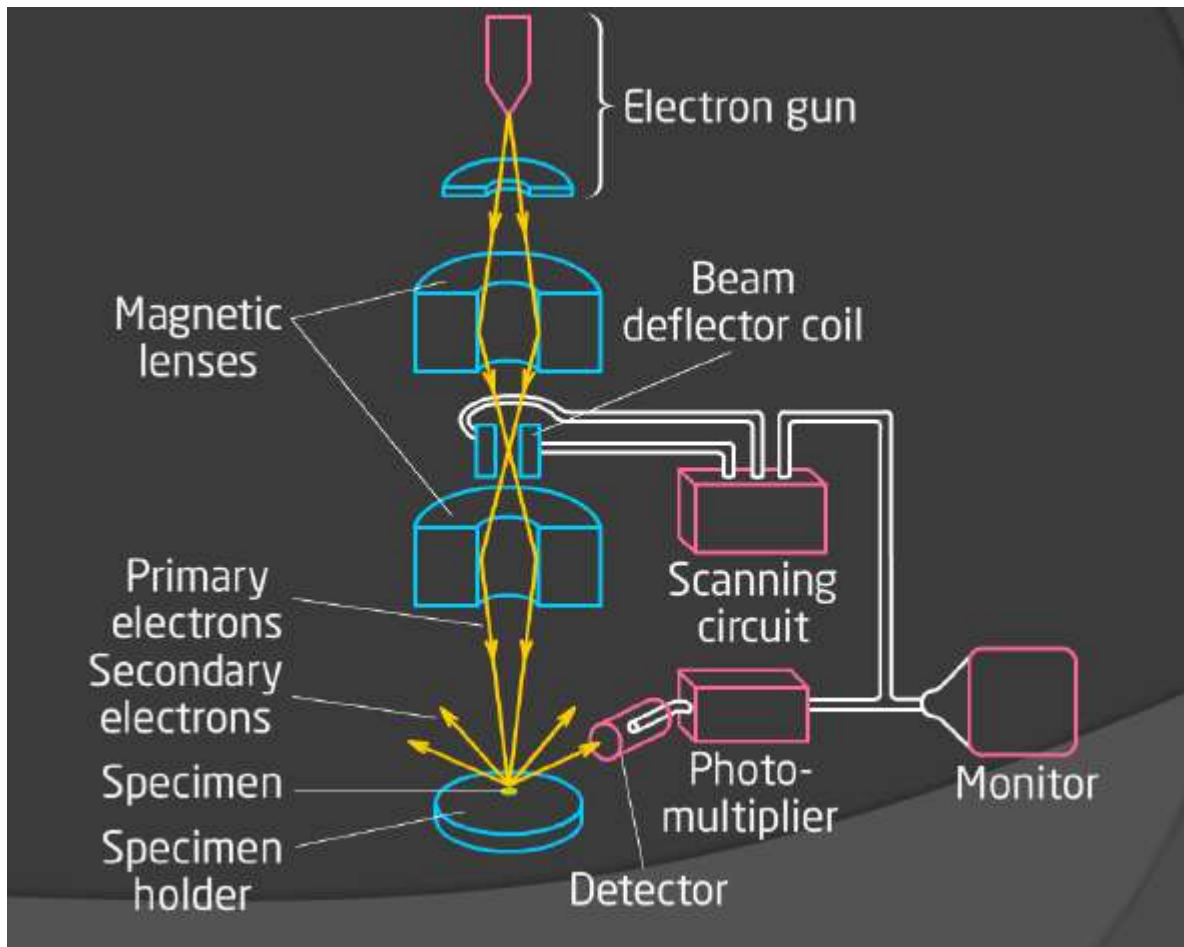
Ato kishin një rreze elektronike në mikroskopët aktualë që skanonin sipërfaqen dhe një tub CRT që përdorej si ekran. Rrezja në tub dhe në mikroskop sinkronizoheshin. Në këtë mënyrë bëhej skanimi i imazhit në mënyrë të sinkronizuar. Gjatë kohës që rrezja analizuese në mikroskop skanonte sipërfaqen e mostrës, në të njëjtën kohë, rrezja në tubin e rrezeve katodike skanonte ekranin duke ndriçuar piksel-at në ekran kur sinjali i regjistruar nga rrezja primare godiste mostrën. Pra, në fakt është vërtet një njësi skanimi që formon sinjalin në bobinat e skanimit dhe ajo i ndryshon drejtimet e sinjaleve si tek tubi i rrezeve katodike ashtu edhe tek bobinat e mikroskopit elektronik që thyejnë rrezen. Ato funksiononin në mënyrë të sinkronizuar. Sot sigurisht nuk ka ekrane CRT në pajisjet modern, por përdoren ekrane LCD, kompjutera etj. Sot, imazhi mund të ruhet në memorie dhe është shumë herë më e thjeshtë, por mënyra se si rrezja analizuese skanon mostrën është e njëjtë. Ju merrni imazhin për çdo piksel individual, e ruani atë dhe më pas nxirrni imazhin. Në këtë mënyrë funksionon. Më vonë do të flasim për shpejtësinë e skanimit që është një karakteristikë shumë e rëndësishme e mikroskopit. Ju duhet të dini që shpejtësia e skanimit mund të jetë shumë e ulët. Mund të jetë dhe thjesht një vijë në disa sekonda. Kur përdorim një tub CRT, mund ta imagjinoni sikur skanojmë, le të themi 30 vija. Vijat e para që skanojmë janë shumë të errëta dhe ju nuk mund ta shihni të gjithë imazhin njëherësh. Pra, ky është dhe parimi i skanimit. E njëjta gjë si të skanosh një mur me një llambë elektrike. Ju duhet ta drejtoni rrezen elektronike në një vend, masni sinjalin, zhvendoseni rrezen në një vend tjetër dhe sërish masni sinjalin. Në mikroskopin elektronik, për këtë gjë përdoren bobinat magnetike. Ato ndryshojnë drejtimin e rrezes. Ky është dhe ndryshimi interesant midis një mikroskopi elektronik me skanim dhe një mikroskopi elektronik me transmision duke marrë në konsideratë zmadhimin e mikroskopit. Në mikroskopin elektronik me transmision, ju merrni zmadhimin më të lartë kur rrezet thyhen më shumë për shkak se përdoren mostra të vogla. Nëse doni të kenë zmadhim të lartë, juve ju duhet t'i thyeni rrezet sa më shumë, në këtë mënyrë merret imazhi më i shtrirë dhe më i zmadhuar. Nëse e mbani mend, në analogji me këtë kishim aparatën e kinemasë. Në SEM ndodh e kundërta, nëse ju duhet të merrni zmadhimin më të lartë, kjo do të thotë që zona që ju duhet të skanoni duhet të jetë shumë e vogël sepse në SEM, zmadhimi është shkalla midis përmasës së ekranit që ju shihni në imazh dhe madhësisë së zonës së që ju po skanoni. Pra, nëse ju zhvendosni rrezen dhe zona e skanimit bëhet mjaft e madhe, afërsisht sa anët e ekranit, ju merrni zmadhimin e njëjës anë sepse zona që ju po skanoni me rrezen është e njëjtë sa madhësia e imazhit që ju po shihni. Pra, zmadhimi është afër njëshit. Nëse doni të merrni një zmadhim të lartë do t'ju duhet ta zvogëloni zonën e skanimit. Kur ajo shtrihet në madhësinë e ekranit ju merrni zmadhimin më të lartë. Pra, nëse ju duhet zmadhim i lartë në një pajisje të SEM zona e skanimit duhet të jetë shumë e ulët, në këtë mënyrë rrezja thyhet shumë pak, por edhe pse thyhet pak arrin ta skanojë sipërfaqen. Pra zhvendosjet janë shumë të vogla sepse skanohet zona më e vogël e mundshme. Pas kësaj, kur ju e shtrini imazhin mbi ekran, ju shihni imazhin dhe merrni zmadhimin. Ky është dhe ndryshimi midis mikroskopit elektronik me transmision

dhe atij me skanim. Në TEM nëse ju doni të merrni zmadhim të lartë, këtu aplikohen fusha të mëdha për të shmangur dhe për ta shtrirë sa më shumë rrezet elektronike. Në SEM nëse duam të marrim zmadhim të lartë, rrezja duhet të thyhet sa më pak dhe ju skanoni sipërfaqen më të vogël të mundshme. Ky është ndryshimi. Le të shohim skemën bazë të mikroskopit elektronik me skanim e cila është shumë e ngjashme me një mikroskop elektronik me transmission.

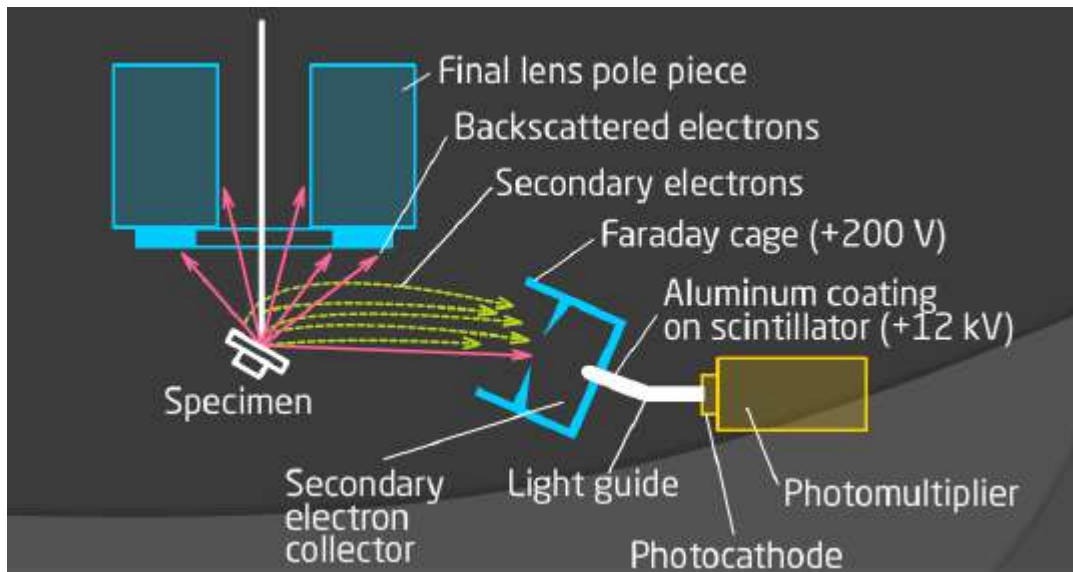




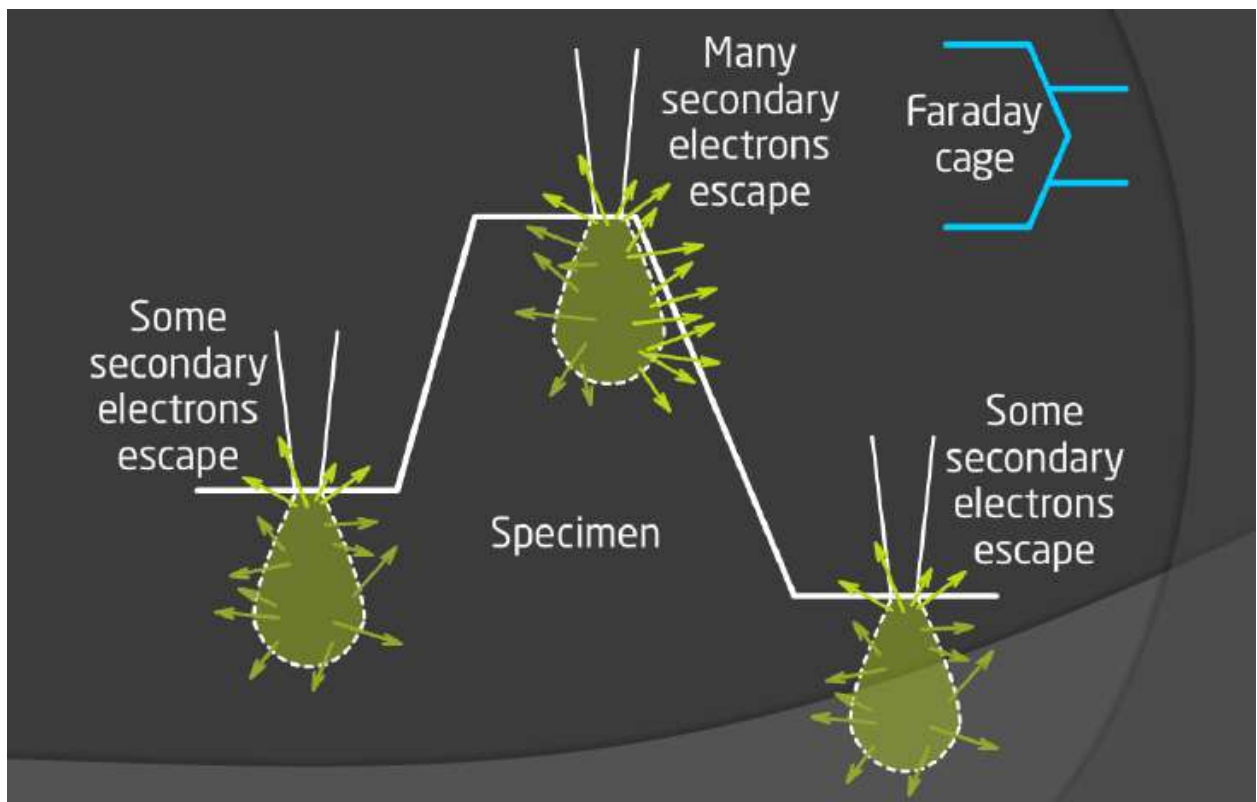
Ju keni një shkrepje elektronesh, e cila është shumë e ngjashme me atë në TEM. Në qendër keni një shkrepje elektronesh, më pas keni disa aparate që formojnë rrezen, çarjet, bobinat etj. Më pas keni disa bobina skanimi që e thyejnë rrezen përmes sipërfaqes së mostrës. Këtu ka një diferencë sepse në TEM ju keni një rreze që shkon përmes mostrës. Në SEM mostra është faza finale, pra mostra është në fund. Këtu rrezja godet mostrën. Më pas keni disa lloje dedektorësh dhe disa sisteme kontrolli për detektimin e sinjaleve. Lloji i katodave që përdoren në SEM është i njëjtë me ato që përdoren në TEM. Ato janë katoda me tel volfram, e cila është më e thjeshta, por keni dhe hekszaboridin e lantaniumit i cili ka punë daljeje më të vogël. Pra, prodhimi i elektroneve është i lartë. Katoda fushë emetuese e cila është një gjilpërë e thjeshtë, por shumë e mprehtë, është më e avancuara. Këtu ndodh emetimi automatik. Kjo është lloji i katodës që formon rrezet më të vogla dhe më të ngushta dhe që përdoret në mikroskopin me skanim më të avancuar. Tani do të flasim për sinjalet që do të regjistrojmë. Sinjali i parë ka të bëjë me elektronet sekondare. Këto janë elektronet që emetohen nga mostra, pra i përkasin mostrës. Emetimi i tyre ndodh prej rrezes primare. Zakonisht këto elektrone kanë energji të ulët të rendit të disa dhjetëra eV prandaj është shumë e lehtë që ato të kapen nga detektori. Kjo gjë ilustron në këtë skemë:



Rrezja godet mostrën dhe nxjerr jashtë disa nga elektronet sekondare. Anash kemi një detektor, mbi të cilin është vendosur një rrjetë çeliku e cila është e ngarkuar pjesërisht pozitivisht. Elektronet sekondare thithen nga rrjeta dhe tërhiqen nga dedektori. Pra ai mbledh dhe mat sinjalin. Zhvendosim rrezen në një pikë tjetër të mostrës dhe masim dhe njëherë sinjalin e elektroneve sekondare. Zakonisht numri i elektroneve sekondare e tejkalon numrin e elektroneve primare sepse këto të fundit kanë energji më të lartë, të rendit të disa ose dhjetëra keV. Pra, një elektron primar mund të nxjerrë jashtë një numër të konsiderueshëm elektronesh sekondare nga mostra. Duke qënë se sinjali është mjaft i lartë, ai mund të regjistrohet dhe të mblidhet me lehtësi. Elektronet sekondare më së shumti mbajnë informacion mbi përmbajtjen e sipërfaqes, ashtu siç shihet dhe në këtë skemë.

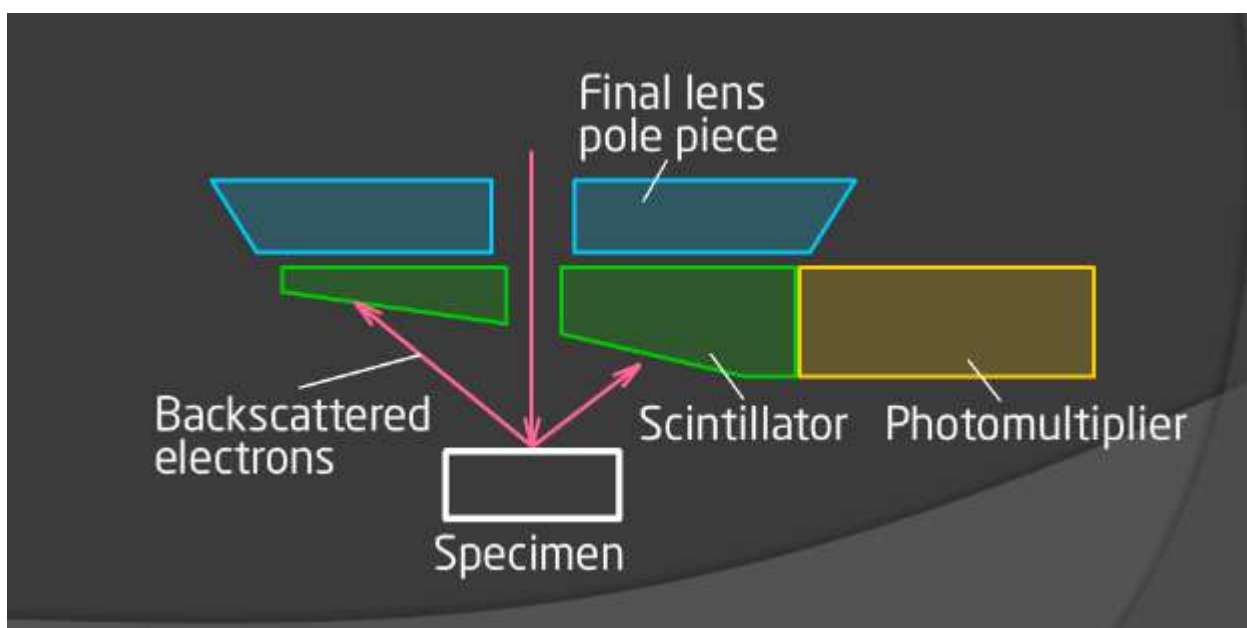


Ju mbani mend që në rastin e formave të pikave të lëngut, kur emetohen rrezet-X, elektronet sekondarë emetohen nga vëllime shumë të vogla. Imagjinoni sikur kemi një zonë të ngritur në formë kreshte në sipërfaqe dhe dedektori është i pozicionuar në të djathtë, siç shihet dhe në skemë.



Nëse rrezja godet një pikë në mostër, afër dedektorit djathtas, të gjithë elektronet sekondarë do të tërhiqen drejt detektorit dhe do të regjistrohen. Nëse godasim le të themi, pjesën qendrore të kësaj zone që vjen në formë kreshte, sinjali do të jetë edhe më i lartë sepse disa prej elektroneve

që ndodhen më në thellësi të vëllimit të kësaj pike uji do të penetrojnë përmes murit të pjesës qendrore, do të arrijnë dedektorin dhe do të regjistrohen. Në imazhin që do të regjistrohet, ana e djathtë e zonës qendrore do të jetë më e ndritshme sepse sinjali i elektroneve sekondare që do të regjistrohet do jetë më i lartë. Nëse godasim një pikë tjetër e cila ndodhet pas zonës qendrore, supozojmë pikën më larg kësaj zone, do të kemi elektrone sekondare të emetuara. Disa prej tyre nuk do mundën ta arrijnë detektorin për shkak se në zonën ku ato janë nuk do mund të ndikohen shumë nga voltazhi i detektorit dhe për këtë arsye humbasin. Pra, ne do masim disa sinjale nga kjo zonë, por do jenë më të ulëta se në rastin e mëparshëm. Piksel-at që do marrim nga kjo pikë e mostrës do jenë të errët. Kjo është mënyra se si ne marrim informacion mbi sipërfaqen, pra kemi zona të ndritshme, të errëta dhe të dyja sëbashku. Një lloj tjetër sinjali që ne mund të regjistrojmë është ai i elektroneve që kthehen mbrapsht.



Këto janë elektronet nga rrezja primare të cilët thyhen nga atomet në mostër, emetohen mbrapsht nga mostra dhe regjistrohen. Zakonisht ato kanë energji mjaft të lartë për shkak të rrezes primare, prandaj ato nuk e kanë të lehtë që të thyhen. Detektori për elektronet që kthehen kthehen mbrapsht ka formën e një unaze dhe është i pozicionuar ngjitur me çarjen e jashtme të shkrepjes elektronike. Pra, kjo është rruga që ndjek rrezja, disa nga elektronet shmangen mbrapsht dhe regjistrohen nga dedektori në çarjen e jashtme. Ato kanë energji të lartë. Sinjali i tyre varet pjesërisht nga përmbajtja e sipërfaqes, por shumica e tyre mbartin informacion mbi materialin sepse emisioni i elektroneve që kthehen mbrapsht ose më saktë koeficienti i zmbropsjes varet nga lloji i materialit të mostrës. Pra, nëse shohim në imazhin që marrim nga elektronet që kthehen mbrapsht, ne jemi duke marrë informacion mbi materialin. Në materiale të ndryshme, e njëjta zonë e sheshtë do të ketë intensitet të ndryshëm sepse elektronet shmangen mbrapsht në mënyra të ndryshme.

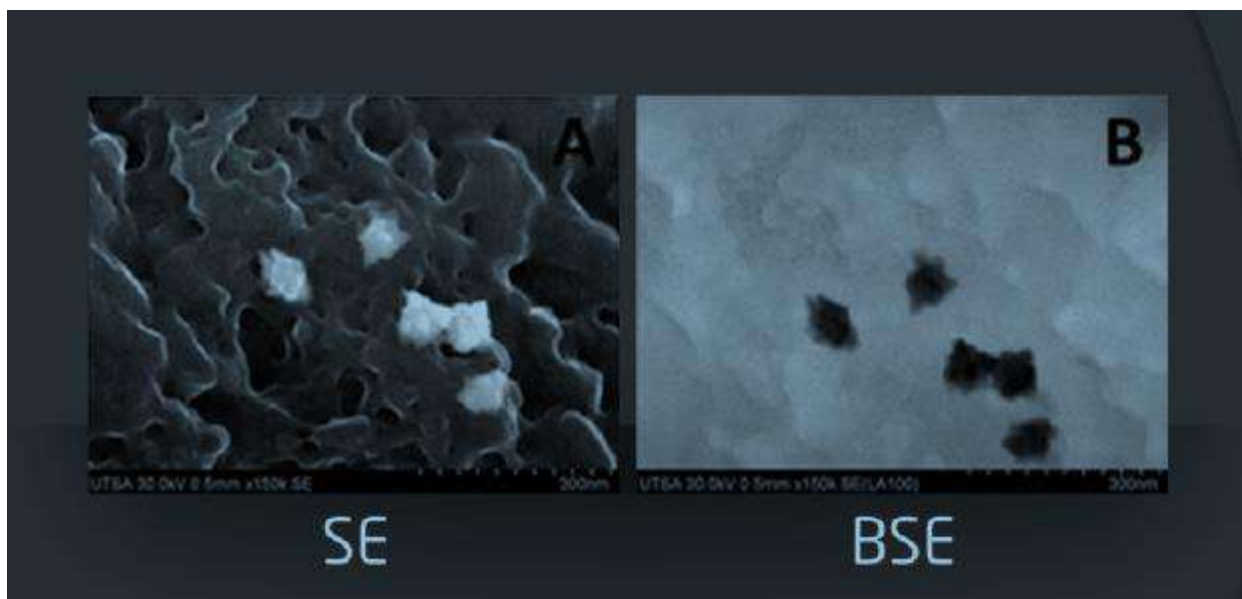
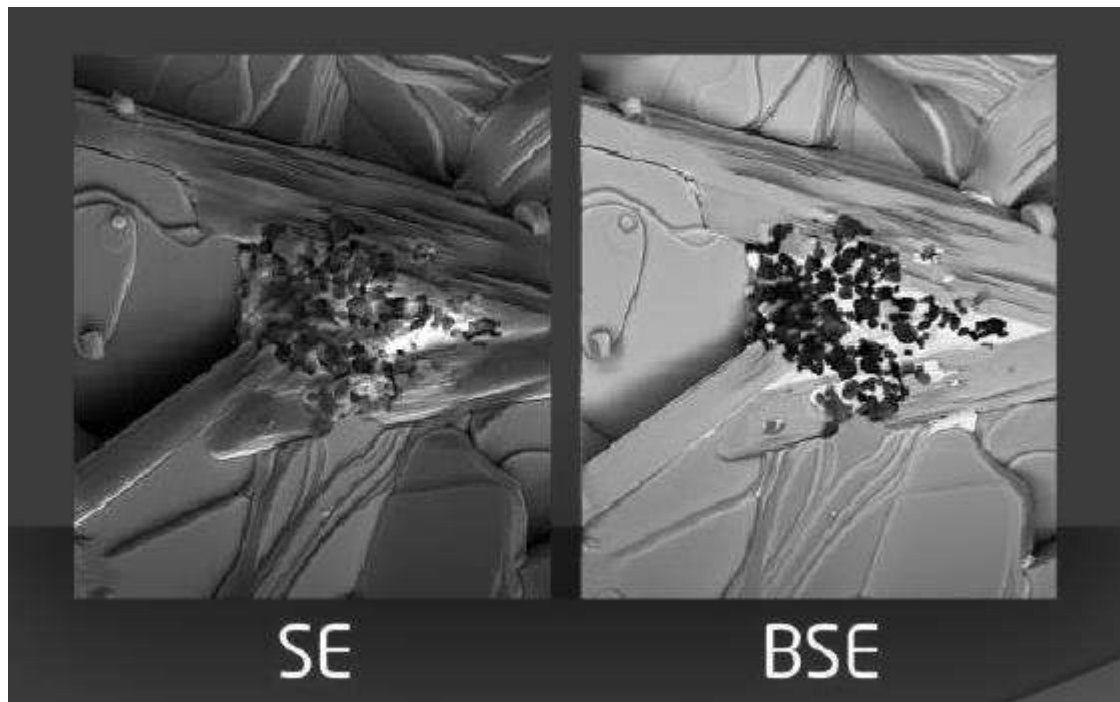
Kjo është pamja e dhomës kryesore të mikroskopit elektronik.

SEM vacuum chamber



Ju nuk mund ta shihni fazën e mostrës në këtë pamje sepse ajo është zhvendosur dhe është pozicionuar në fund të dhomës. Ajo që ju shihni në qendër është çarja e jashtme, ndërsa vrina e vogël është vendi nga ku vjen rrezja elektronike. Në të majtë është detektori për elektronet sekondare. Më pas kemi dedektorin e lëvizshëm në formën e një unazë që shërben për elektronet që kthehen mbrapsht. Në këtë foto është në të djathtë, por ai mund të zhvendoset afër çarjes dhe në këtë mënyrë mund të regjistrojë elektronet që kthehen mbrapsht. Këtu kemi dy imazhe të të njëjtës mostër duke përdorur si sinjal elektronet sekondare nga detektori dhe nga elektronet që zbrapsen.

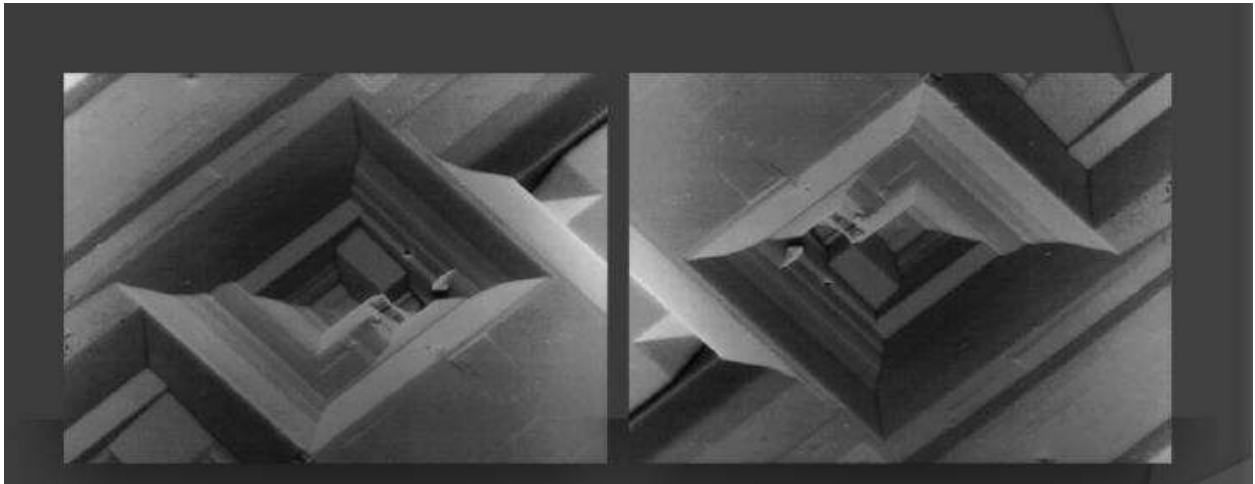
Këto janë elektronet sekondare SE dhe elektronet që kthehen mbrapsht BSE.



Ju shihni që në imazhin e marrë nga elektronet sekondare kemi zona të errëta dhe të ndritshme dhe hije. Ju mund ta shihni përmbajtjen e sipërfaqes qartë dhe ta imagjinoni se si duket në të vërtetë. Në elektronet që kthehen mbrapsht ju ende arrini ta shihni sipërfaqen, por jo të theksuar. Grimcat e vogla në qëndër të imazhit janë më të errëta sesa substrati. Nuk është e njëjta gjë në rastin e imazhit të elektroneve sekondare, kjo është dhe diferenca. Pra, kur shohim tek materiale të ndryshme në elektronet që kthehen mbrapsht ne shohim diferencat në vetë këto materiale. Ju do të shihni disa grimca më të errëta dhe disa të tjera më të ndritshme. Një shembull tjetër është rasti i elektroneve sekondare të grimcave që shfaqen në sipërfaqe. Më të ndritshme në rastin e elektroneve sekondare dhe më të errëta në rastin e elektroneve që kthehen mbrapsht. Ky rast na tregon gjithashtu për materialet e substratit dhe grimcave. Ky është një

rast interesant. Ju tentoni t'i interpretoni këto imazhe në këtë mënyrë, sikur ato të jenë reale, sikur të ishte një burim drite, sikur të ishin struktura mbi sipërfaqe dhe në disa raste kjo gjë mund t'ju ngatërrojë.

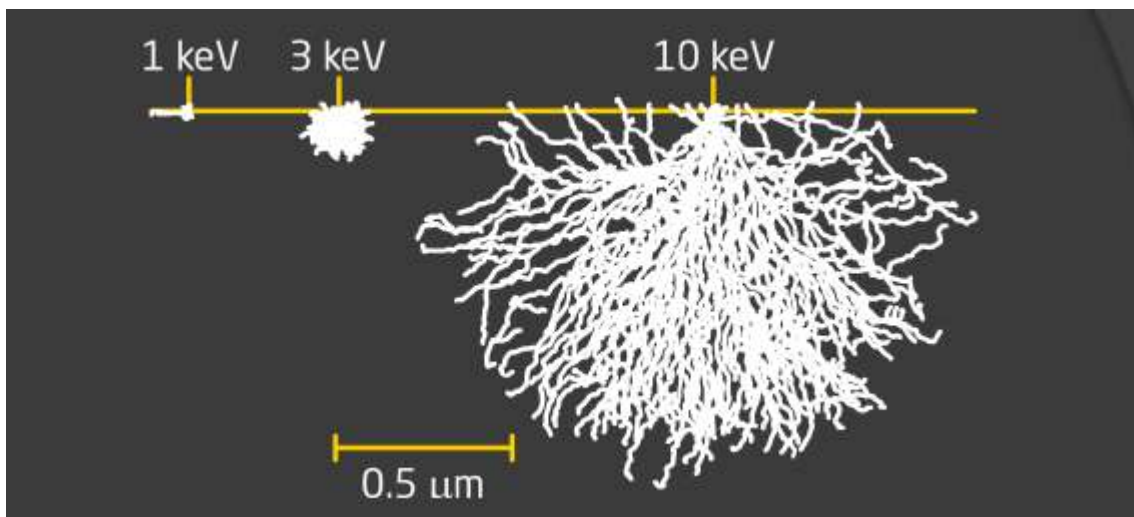
Shohim një shembull, pyetja në këtë rast është nëse kemi të bëjmë me një zonë të ngritur në formë piramide apo me një zonë që vjen duke u thelluar në sipërfaqe?



Zakonisht ne supozojmë se drita vjen nga sipër. Në këtë e marrim sikur kemi një zonë të thellë në sipërfaqe. Nëse shikojmë në imazhin në anën tjetër, i cili në fakt është i njëjti imazh, por i rrotulluar 180 gradë dhe supozojmë se drita vjen nga lart. Në rastin e dytë do ta interpretonim këtë imazh si një zonë e ngritur në formë piramide. Pra, përgjigjia është e paqartë. E vetmja mënyrë që ju t'i përgjigjeni kësaj pyetjeje është të merrni imazhe të orientuara në mënyra të ndryshme, duke e rrotulluar mostrën. Një tjetër pyetje është: Cili luan rolin e një burimi virtual drite dhe cili luan rolin e një kamere virtuale nga ju merrni imazhin? Në mikroskop kemi vetëm dy gjëra, shkrepjen elektronike dhe dedektorin. Cila përfaqëson burimin virtual të dritës dhe cila përfaqëson kamerën virtuale, shkëndija elektronike apo dedektori? Përgjigjia është që burimi i dritës është detektori, por si mund të gjykoni në lidhje me këtë? Mbi një imazh ju merrni zonën më të ndritshme në mostër që është shumë afër me detektorin dhe nga ku elektronet mund të shkojnë në detektor lehtësisht. Nëse zona në formë kreshte haset me detektorin, të gjithë elektronet do të shkojnë në detektor. Në imazh kjo do të shfaqet si një sipërfaqe e ndritshme. Pra, burimi virtual i dritës është detektori dhe vëzhguesi virtual, pra kamera virtuale është shkrepja elektronike. Ne nuk mund ta zhvendosim shkrepjen e elektroneve. Zakonisht mund të kemi shumë detektorë dhe mund të ndërrojmë burimin e dritës dhe mund ta rrotullojmë ose pozicionojmë mostrën në çdo mënyrë që ne mundemi. Flasim tani për parametrat e tjerë të rrezes së mikroskopit që duhet të përmirësojmë për të marrë imazhin e saktë dhe atë që duam. Në fakt, të mund të përftosh cilësi dhe rezolucion të lartë të imazhit në SEM është art më vete sepse ju duhet të përmirësoni të gjithë parametrat në të njëjtën kohë. Për të marrë një imazh të një cilësie të mirë ju duhet të parashikoni dhe të mendoni për të gjithë parametrat në të njëjtën kohë, por ka mënyra të ndryshme për ta bërë këtë për të cilat do të flasim në vijim. Parametrat të cilët ne mund t'i ndryshojmë janë: parametrat e rrezes, voltazhi i përshpejtimit, energjia me të cilën elektronet dhe rrezja primare do të shkojnë në mostër,

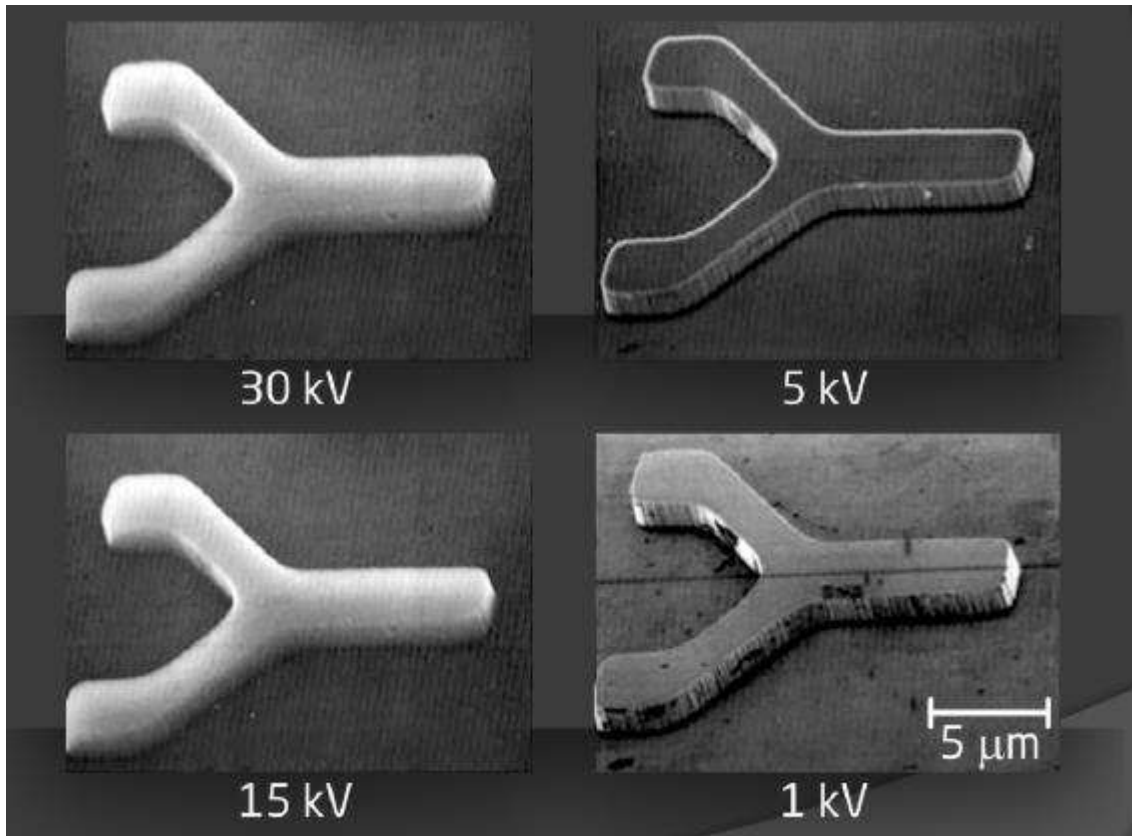
rryma dhe intensiteti i rrezes, intensiteti i rrezes primare. Sa më intensive është rrezja primare, aq më i lartë është intensiteti i sinjalit që ne marrim. Shpejtësia e skanimit është shkalla aktuale me të cilën një rreze skanon sipërfaqen. Ajo mund të jetë shumë e lartë sa që në ekran shfaqen disa struktura për sekondë ose mund të jetë shumë e ulët, vetëm disa piksela për sekondë. Distanca e punës është distanca midis çarjes së jashtme të rrezes primare dhe mostrës. Kjo distancë ndryshon dhe madje vetë cilësia e imazhit varet nga kjo distancë. Përmasa (shtrirja) e zonës së skanimit është zona të cilën ju do skanoni, në rast se kjo zonë është e madhe, ju merrni zmadhim të madh, dhe në rast se është shumë e vogël ju merrni zmadhim të madh. Përsa i përket rezolucionit të imazhit, flasim për rezolucion imazhi në piksel. Ju e dini që të gjithë imazhet dixhitale llogariten me piksel, lartësi dhe gjerësi dhe zakonisht janë të rendit të disa mijërave. Imazhet e mikroskopit elektronik janë kuadrate, për shembull 1024 nga 1024 piksel, në këtë rast është një imazh mega piksel. Ju duhet t'i keni parasysh të gjitha këto që përmendëm kur ju përpiqeni të merrni një imazh të një cilësie të mirë.

Tani do flasim për secilën prej tyre. Voltazhi i përshpejtimit, është energjia me të cilën elektronet primare godasin mostrën.

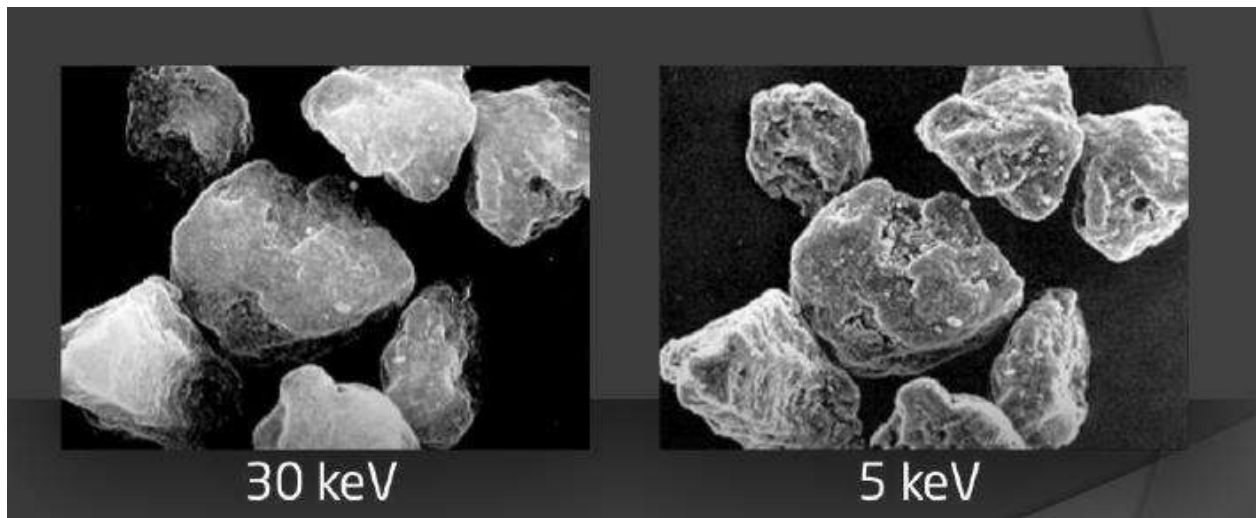


Në këtë imazh kemi skemën ku duket rruga e elektroneve në sipërfaqen e mostrës në varësi të energjisë së elektroneve. Ju mund të shihni përhapjen e tyre brenda mostrës, të cilët formojnë një pamje të një peme të përmbysur. Kjo energji është aq e madhe sa dhe energjia e rrezes primare. Nëse energjia është 1 keV të gjithë elektronet ndalen në një diapazon të vogël. Nëse energjia është 10 keV ato përhapen më gjerësisht dhe më thellë brenda mostrës. Elektronet sekondare dhe të gjitha sinjalet e tjera nxiten për t'u larguar nga ky vëllim i mostrës. Ndonjëri nga ju mund të mendojë që për të marrë imazhe të rezolucionit të lartë, ju duhet të merrni sinjale nga vëllimet më të vogla të mundshme, pra ju duhet të punoni me energjinë më të ulët të mundshme që është 1 keV ose dhe më e ulët. Kjo është pjesërisht e vërtetë. Ju mund të merrni një imazh të një rezolucioni të lartë, por të punosh me rreze elektronike me energji kaq të ulët është mjaft e ndërlikuar dhe pothuajse e pamundur. Pra, duhet të bëjmë disa marrëveshje. Për imazhet me rezolucion të lartë të sipërfaqes, në të vërtetë nuk ju duhet energjia më e lartë e mundshme, zakonisht ajo mund të jetë disa keV, ndoshta 5, 6 ose 7. Pra sa më e lartë të jetë energjia e rrezes, aq më i lartë është vëllimi nga ku ju merrni sinjalin. I lartë është numri i

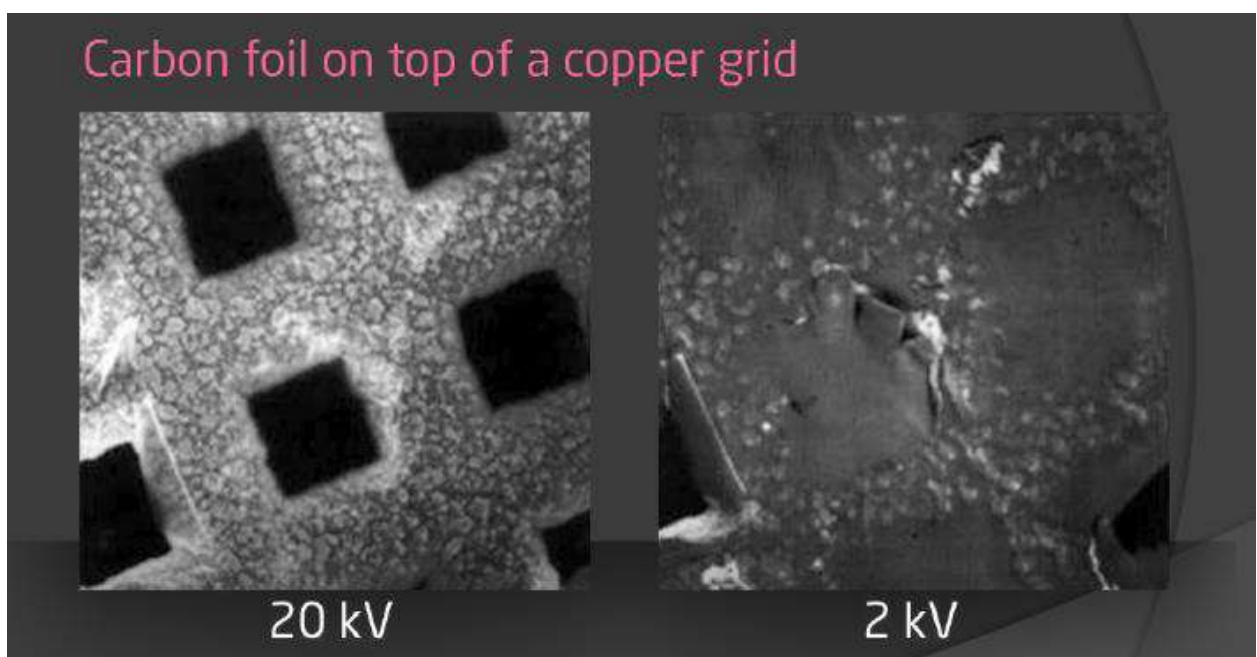
elektroneve sekondare ç'ka është një gjë e mirë, por për këtë bëjmë një marrëveshje të dytë. Nëse ulim energjinë dhe rrisim rezolucionin atëherë kemi ulur sinjalin e elektroneve sekondare. Fokusimi i rrezes nuk është i lehtë dhe nëse është një rreze me energji të lartë ajo është më e ngushtë dhe nuk tenton të zgjerohet. Kjo është marrëveshja e tretë që bëjmë, pra, për të marrë rezolucion të lartë ne duhet ta ngushtojmë rrezën, të marrim rrezën më të ngushtë të mundshme dhe këtë nuk mund ta bëjmë nëse ajo ka energji të ulët.



Këtu kemi shembuj të disa imazheve. Ky është imazh i të njëjtit objekt me rreze të ndryshme. Kemi rrezën 1, 5, 15 dhe 30 keV. Në rastin e rrezes 1 keV kemi rezolucionin më të lartë të mundshëm dhe mund të shihni edhe objektet më të vogla në sipërfaqe. Kur ju filloni të rrisni energjinë e rrezes, ju shihni se gjëja e parë që ju vini re janë kreshtat të cilët bëhen më të ndritshëm. Dhe kjo ndodh sepse elektronet i nxisin elektronet sekondare të emetohen nga vëllimi. Në madhësinë e kreshtës, ky vëllim emeton elektrone në 2 mënyra, si në krye ashtu edhe në anë. Kjo është arsyeja pse kreshtat janë të ndritshëm, sepse emisioni i elektroneve sekondare nga kreshta është i lartë dhe në imazh kjo duket si një pjesë e ndritshme. Në rastin e rrezes 30 keV e gjithë struktura është e ndriqueshme. Imagjinojeni sikur po ndriqoni një dritë të ndritshme mbi një objekt gjysëm-transparent, në këtë rast dhe vetë objekti do të ndriqohet sepse drita do të përhapet brenda tij. Pra, kur zgjidhni tensionin e përshpejtimin, ju duhet të keni parasysh madhësinë e objektit të cilit do t'i merrni imazhin, në të kundërt ai bëhet transparent për rrezën. Një shembull tjetër për këtë janë grimcat e vogla me strukturë të dukshme mbi sipërfaqe.

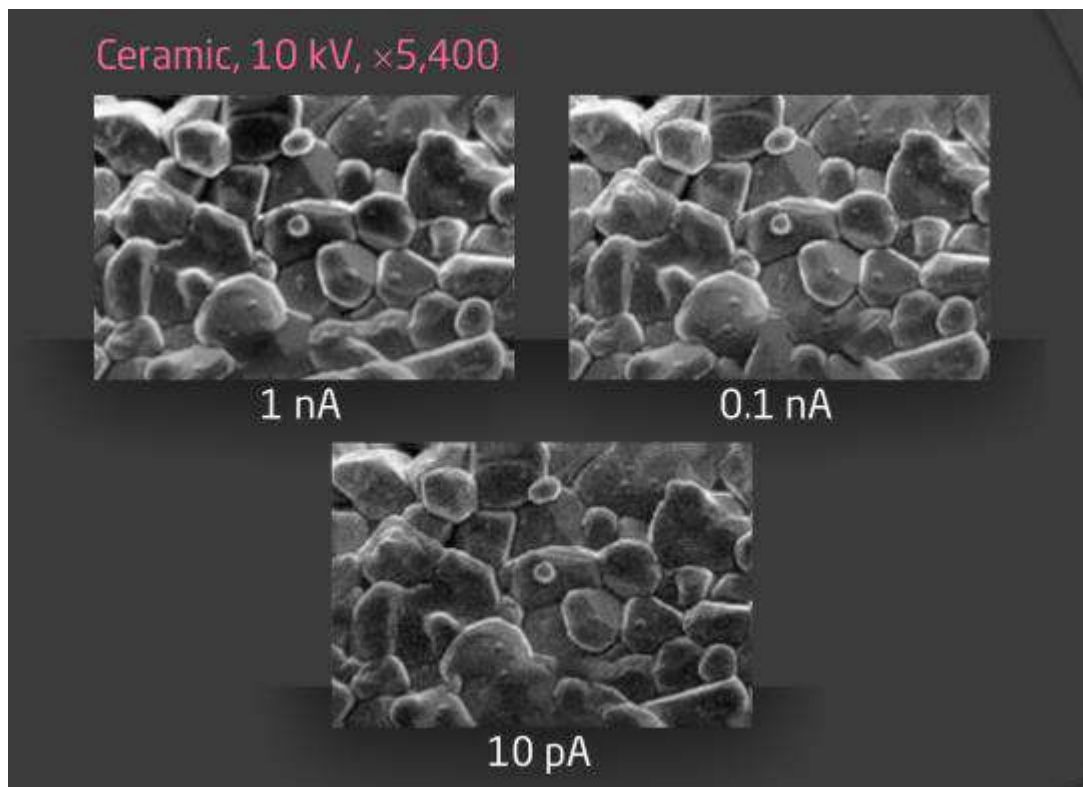


Në rastin e rrezes 5 keV, ju arrini të shihni edhe strukturat më të vogla në sipërfaqen e kësaj grimce. Në rastin e rrezes 30 keV ju ende arrini t'i shihni këto grimca, por struktura mbi sipërfaqen e tyre nuk është e dukshme sepse rrezja penetron në brendësi të grimcës, nxit sinjale nga brendësia dhe përmbajtja e sipërfaqes fillon të bëhet e parëndësishme. Kjo është arsyeja pse duhet ta merrni në konsideratë energjinë e rrezes. Marrim shembullin më ekstrem.



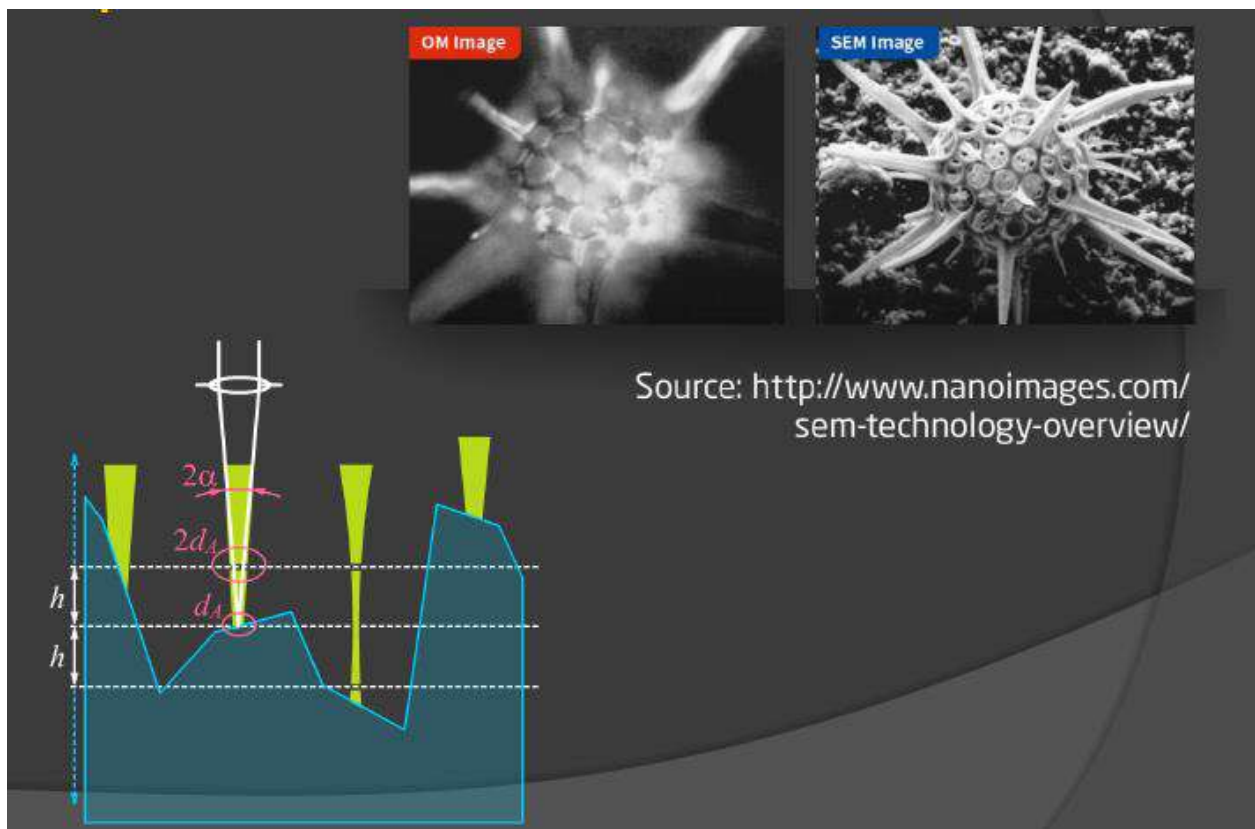
Mostra është film i hollë grafiti i vendosur në një rrjetë çeliku. Në rastin e rrezes 2 keV, filmi është i dukshëm dhe ju mund ta shihni lehtësisht atë. Në rastin e rrezes 20 keV nuk është më e dukshme dhe ju shihni vetëm rrjetën e çelikut sepse rrezja e penetron filmin në të gjithë trashësinë e tij dhe aty emetohet një numër shumë i vogël i elektroneve sekondare sepse shumica e elektroneve sekondare emetohen nga rrjeta e çelikut. Numri i elektroneve sekondare që emetohen nga rrjeta e kalon numrin e atyre që emetohen nga filmi, kjo është dhe arsyeja pse nuk mund ta shohim filmin në imazh. Pra, ju duhet ta ulni energjinë e rrezes nëse keni të bëni

me objekte shumë të holla në mostrën tuaj. Përsa i përket rrymës së rrezes, ju mund ta ndryshoni atë nëse ndryshoni emisionin nga shkrepja elektronike. Nëse kemi të bëjmë me një tel volframi, që të rritet emisioni na duhet të rrisim vetëm rrymën e ngrohjes e cila shkakton dhe rritjen e rrymës së rrezes. Ju do të mendoni që, sa më e lartë rryma aq më e mirë është kjo gjë, por kjo është pjesërisht e vërtetë, sepse kur rrezja ka rrymë të lartë ajo ka tendencë të vetëzgjerohet dhe është vështirë që të fokusohet, por sinjalet që merren janë të fortë. Ju merrni intensitetet të lartë të sinjaleve që prodhohen nga elektronet sekondare dhe elektronet që kthehen mbrapsht. Sinjalet janë të mirë dhe ju merrni një imazh të qartë dhe të ndritshëm, por në këtë rast ju nuk keni rezolucion të mirë sepse nuk mund ta fokusoni rrezën në pikat më të vogla sepse këto pika mbajnë shumë elektrone dhe ato tentojnë të vetëshmangen dhe ta zgjerojnë rrezet. Këtu kemi disa shembuj.

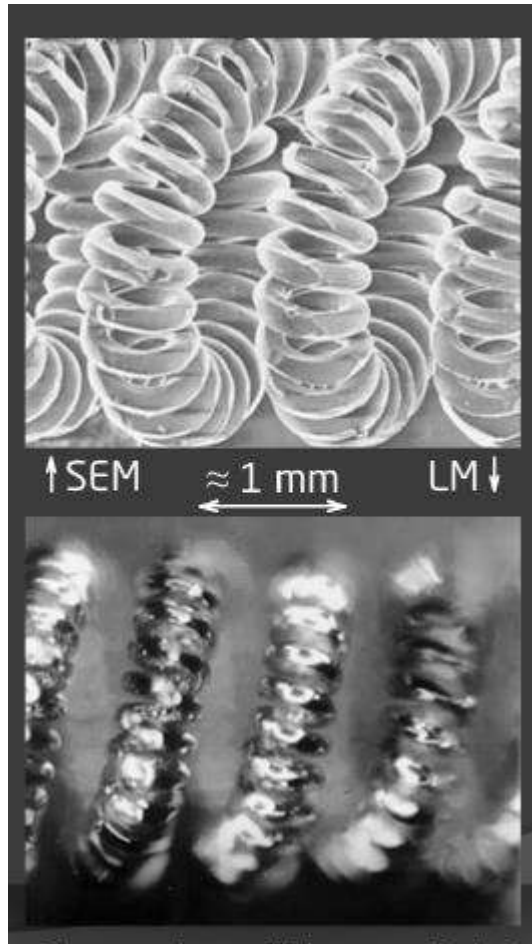


Është e njëjta zonë, me të njëjtën energji të rrezes, por me rryma të ndryshme që variojnë 10 pA, 0,1 nA dhe 1 nA. Rezolucionin më të mirë ju do ta merrni për rrymën më të vogël që i përket 10 pA, për të cilën shihni detajet më të vogla në imazh. Nëse vazhdoni ta rrisni rrymën, imazhi bëhet më i ndritshëm dhe ju mund të reduktoni kohën e ekspozimit. Në rastin e rrymës 1 nA, marrim intensitetin më të mirë të sinjaleve, marrim imazhin më të ndritshëm dhe me zhurmë të ulët, por vëmë re që disa kreshta nuk janë aq të mprehtë. Ju po e zvogëloni rezolucionin sepse nuk mund ta fiksoni rrezën për shumë gjatë. Shpeshherë të vepruarit në këtë mënyrë është në rregull, shpeshherë jo. Pra një marrëveshje tjetër që bëhet është ajo me rrymën e rrezes. Nëse keni rreze me rrymë shumë të ulët, atëherë do ketë shumë zhurmë dhe do t'ju duhet të mblidhni më shumë të dhëna për të marrë sinjalin, por nga ana tjetër merrni imazhin më të mprehtë. Nëse ju duhet një pamje e shpejtë e mostrës, ju duhet të shkaktoni rrezën me intensitet më të lartë, por nuk do të merrni rezolucionin më të mirë të mundshëm. Pra, deri tani

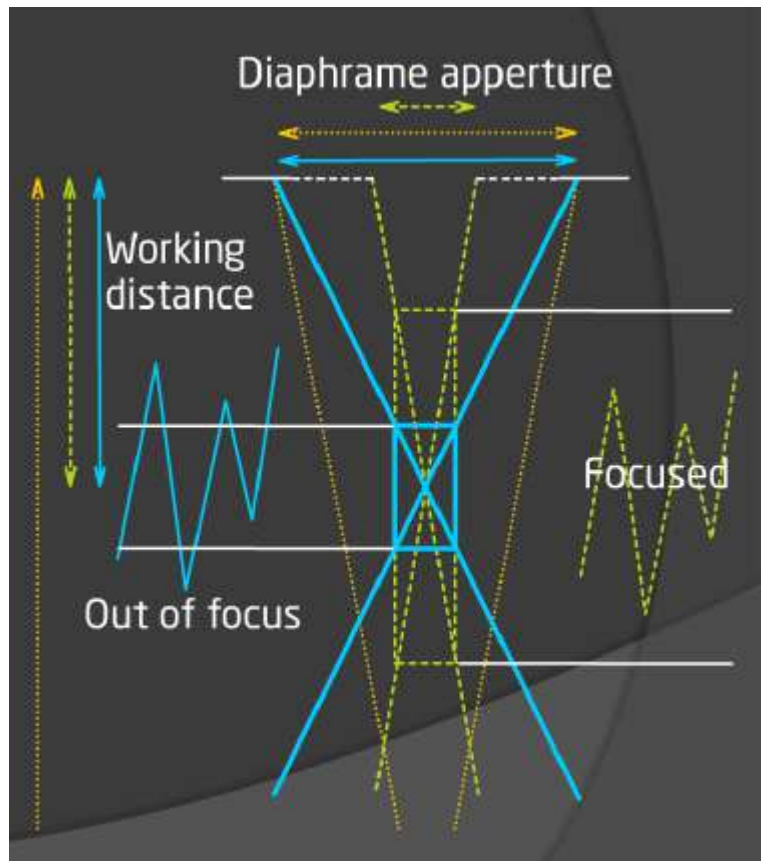
folëm për tensionin e përshpejtimit dhe për rrymën e rrezes dhe si ato ndikojnë imazhin. Tani do të flasim për thellësinë e fushës. Ky është dhe një efekt me të cilin përballeni në fotografitë e zakonshme. Ky efekt përshkruan mënyrën se si i shihni objektet, se cilët prej tyre janë larg nga boshti nga ku jeni duke parë. Ju mund të keni disa objekte të cilët janë afër vëzhguesit, pra në fokus dhe disa të tjerë të cilët janë larg vëzhguesit, jo në fokus. Këto efekte janë gjerësisht të përdorura në fotografi, me të cilat kemi të bëjmë edhe në mikroskopin elektronik me skanim. Por pse? Për shkak se rrezja është e fokusuar, ajo nuk është cilindrike dhe ka formën e një koni. Supozojmë se juve ju duhet të keni majën e konit mbi mostër. Kjo gjë është në rregull nëse mostra është e rrafshët, por çfarë ndodh nëse mostra ka ndryshime të mëdha në lartësi? Po nëse ajo ka përmbajtje kreshtash dhe gropash?



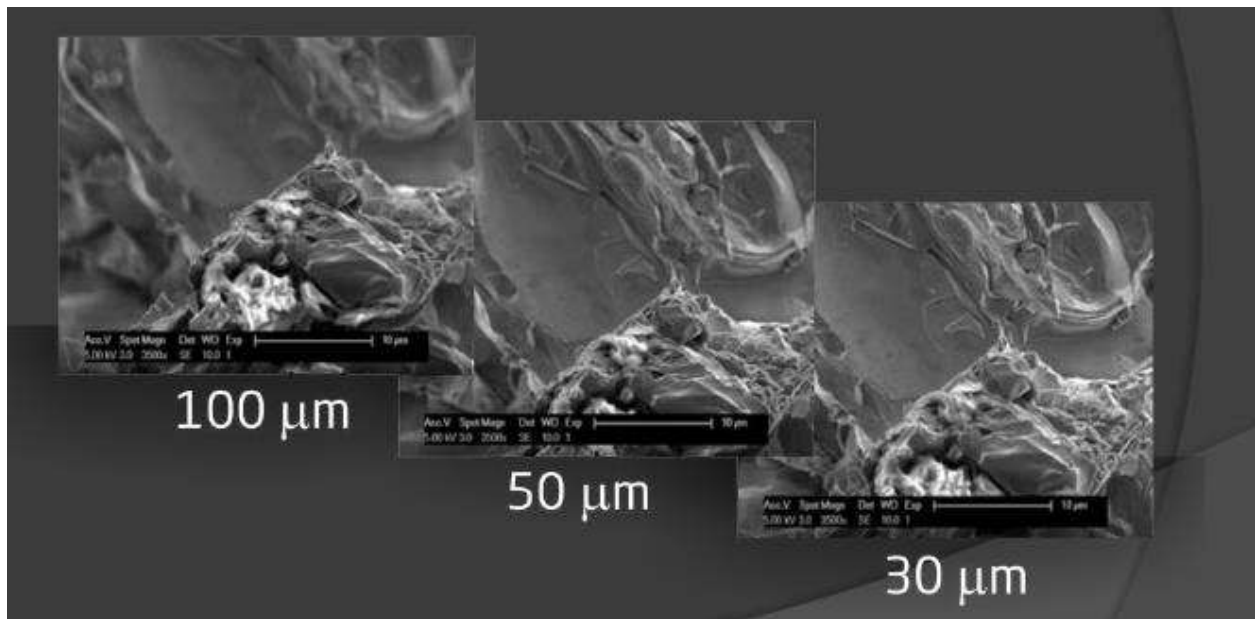
Siç shihet dhe në këtë imazh, nëse rrezja është e fokusuar, gjatësia fokale është e rregulluar po ashtu. Supozojmë se koni është i fokusuar në një lartësi të caktuar, psh në majë të kreshtës. Në këtë mënyrë kur rrezja shkon në gropë, nuk është më e fokusuar sepse pika fokale ndodhet në majë dhe rrezja vazhdon të zgjerohet atje. Pra, sinjalet që merrni nga fundi i gropës, grumbullohen nga një zonë e madhe dhe kjo tregon që ju po zvogëloni rezolucionin, i cili ndikon mbi imazhin, dhe imazhi që ju do merrni nga fundi i gropës do ketë rezolucion më të ulët dhe do duket i paqartë, e njëjta gjë ndodh edhe në fotografi. Si shembull mund të shihni tek dy imazhet e mëposhtëm.



Këto janë foto të filamentit të një drite inkandeshente. Në fund jepet imazhi nga një mikroskop optik, i cili ka thellësi të ngushtë të fushës. Ju shihni që objektet më të afërt janë shumë të qartë, ndërsa ato që janë pas planit të imazhit janë të paqartë. Në një mikroskop elektronik, zakonisht thellësia e fushës është më e madhe dhe mund të ndryshojë, por në këtë shembull thellësia e fushës është e mjaftueshme dhe i gjithë filamenti është në fokus. Ju nuk mund të merrni këtë lloj imazhi në një mikroskop optik, pra kjo mund të ndryshojë në dy mënyra.

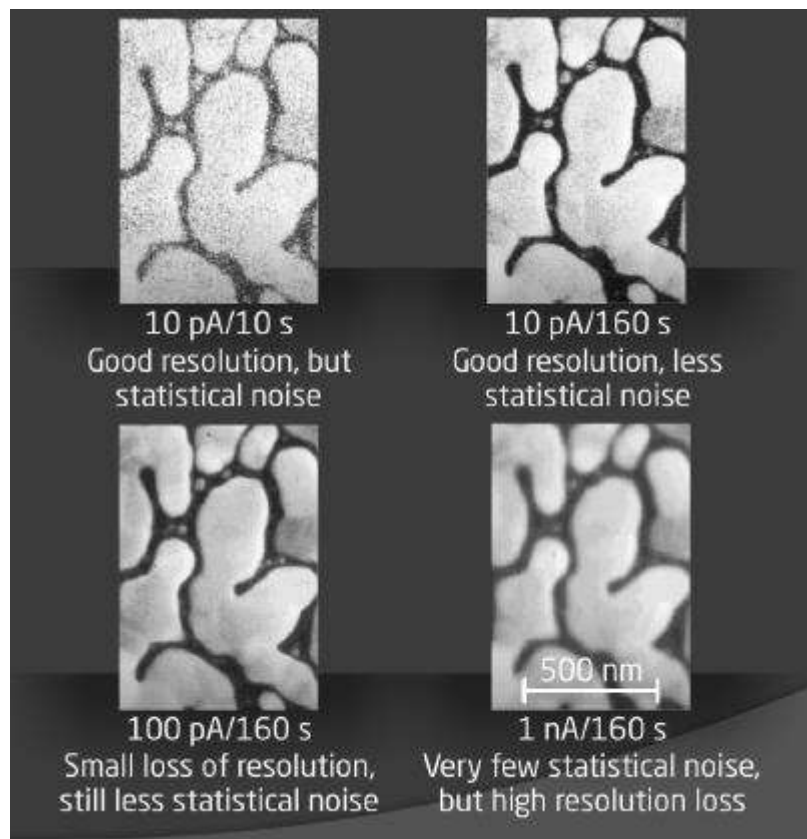


Ajo varet nga këndi që formon koni i rrezes fokusuese, pra varet nga distanca e punës që është distanca e mostrës nga çarja e jashtme. Nëse mostra është shumë larg çarjes së jashtme atëherë koni është mjaft i ngushtë dhe tenton të zgjerohet. Kjo gjë tregon për një thellësi të mirë të fushës dhe si rrjedhojë shumica e objekteve do jenë në fokus. Në rast të kundërt, nëse mostra është afër çarjes së jashtme juve do t’ju duhet shumë punë për ta fokusuar rrezën. Pra, me ndryshime të vogla të gjatësisë ju do përftoni përmasa të ndryshme të pikës fokale dhe thellësi shumë të ngushtë të fushës. Ju mund ta ndryshoni çarjen ashtu siç bëni në aparatet fotografikë. Nëse keni një çarje të vogël dhe e ngushtoni atëherë si rrezja dhe koni janë shumë të ngushtë dhe ju merrni thellësinë më të madhe të mundshme të fushës. Këtu janë disa shembuj të tre imazheve të marra me madhësi të ndryshme të çarjes së jashtme të rrezes: 30, 50 dhe 100 mikrometër.



Me çarjen më të vogël ju merrni thellësitë më të gjëra të fushës dhe ju shihni që objektet duken qartë si në planin frontal ashtu edhe në planin e pasëm. Në rastin kur kemi një çarje të madhe të jashtme, të madhësisë së disa qindra mikrometrave, objektet në planin e pasëm nuk duken qartësisht. Shpesh herë në fotografi ky efekt është i nevojshëm. Pra, ju nevojitet çarje e vogël ose distancë pune e madhe dhe kjo gjithashtu është një marrëveshje të cilën duhet ta merrni në konsideratë. Flasim tani për rezolucionin e imazhit, madhësinë e rrezes dhe madhësinë e zonës së skanimit. Duke qënë se kanë lidhje me njëra-tjetrën, ju duhet t'i merrni në konsideratë të treja bashkë dhe jo të ndara. Rezolucioni i imazhit është numri i pikselave në imazh dhe zakonisht është me mijëra. Madhësia e rrezes është madhësia e rrezes së fokusimit me të cilën do hetoni mostrën. Ju duhet t'i keni nën kontroll këto parametra, kështu që madhësia e rrezes duhet të jetë e afërt me madhësinë e një pikseli individual në zonën e skanimit. Le të shohim një shembull. Nëse zona e skanimit është 5 nga 5 mikron dhe ju doni të merrni një imazh të dukshëm të një gjerësie prej mijëra piksel-ash, kjo do të thotë që madhësia e një pikseli individual është afërsisht 5 mikron të pjesëtuar me 1000 që i takon 5 nanometër. Pra, 5 nanometër është madhësia e një pikseli me të cilën ju do analizoni sipërfaqen e mostrës me një rreze elektronike që ka një madhësi të caktuar. Nëse madhësia e rrezes është më e madhe se madhësia e një pikseli, atëherë ju do të merrni një imazh jo të qartë për shkak se po merrni informacion nga shumë pikselat në të njëjtën kohë. Nëse e zhvendosni lehtësisht rrezën 5 nanometra për të marrë një imazh nga një piksel i dytë, por rrezja është shumë e madhe, atëherë ju nuk po e zhvendosni atë sa duhet, por jeni duke goditur të njëjtën pikë në sipërfaqen e mostrës. Nëse rrezja është shumë e ngushtë dhe është më e vogël se madhësia e piksel-it, atëherë ju merrni informacion mbi piksel-in në vijim sepse ju po merrni informacion nga një pikë tjetër sipërfaqes dhe jeni zhvendosur në një pikë tjetër të ndryshme nga e para. Ju merrni informacion të ndryshëm për pika të ndryshme të sipërfaqes sepse rrezja është aq e vogël sa që nuk ndërpriten më njëra-tjetrën. Nëse rrezja është e gjerë, ju jeni duke e zhvendosur atë më pak sesa diametri i rrezes, pra po ndriçoni elektronet në të njëjtën sipërfaqe dhe për këtë arsye imazhi nuk do të jetë i qartë. Ju duhet ta merrni në konsideratë madhësinë e rrezes sa herë që e

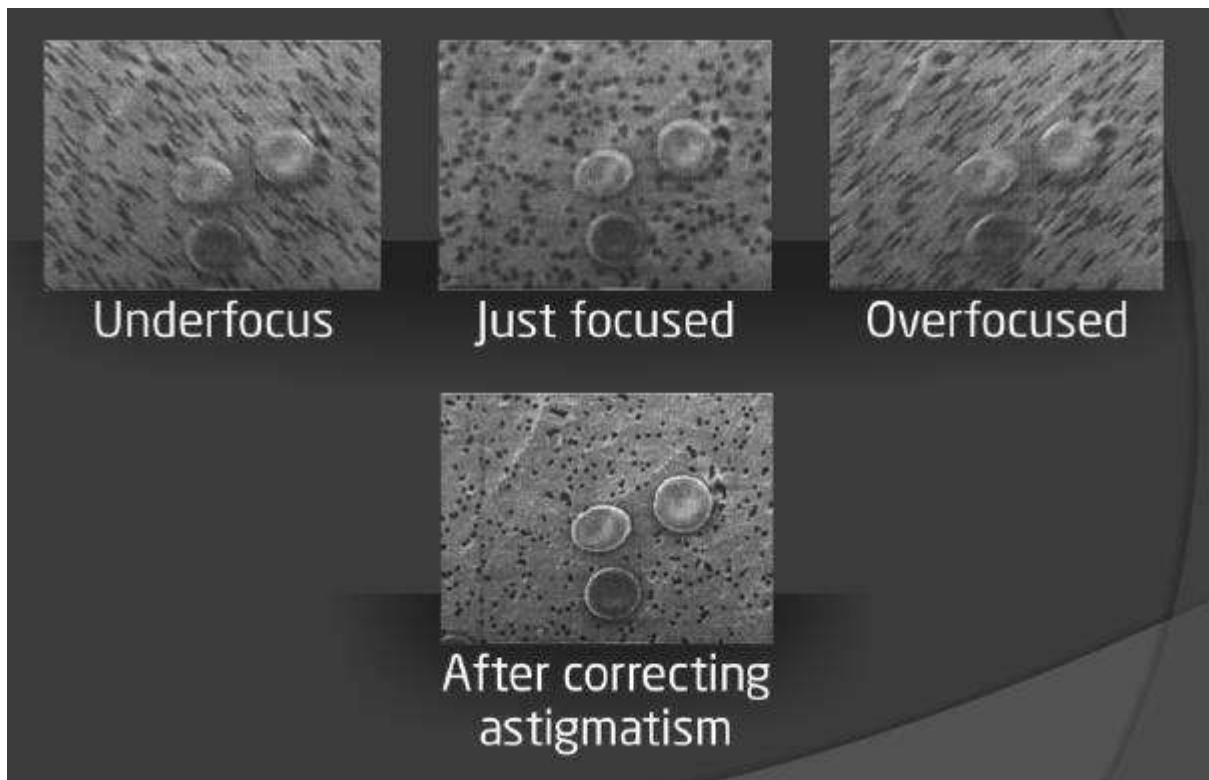
kontrolloni atë. Nëse ajo është më e madhe se madhësia e zonës së skanimit të pjesëtuar në numër piksel-ash, atëherë ju nuk do të merrni imazhin më të qartë të mundshëm dhe zakonisht nuk ja vlen të marrësh imazhe të tilla. Pra, ju gjithmonë duhet të keni parasysh që madhësia e rrezes është pothuajse e njëjtë sa madhësia e një pikseli individual në imazhin tuaj i cili përftohet duke pjesëtuar të gjithë zonën e skanimit me numrin e piksel-ave që ju doni të merrni. Gjithashtu, ju duhet të keni parasysh dhe shpejtësinë e skanimit, e cila është shkalla e skanimit me të cilën lëviz rrezja dhe kjo ndikon në zhurmat në imazh. Nëse jeni duke skanuar shumë shpejt, ju merrni më pak të dhëna për secilin piksel dhe imazhi shfaqet i zhurmshëm. Nëse doni të merrni një imazh të një cilësie të lartë dhe të qartë ju duhet të zgjidhni shpejtësinë më të ulët të mundshme sepse në këtë mënyrë grumbulloni të dhëna për çdo piksel. Të dhënat do jenë më të qarta dhe do këtë më pak zhurmë. Ky është fillimi i recetës për marrjen e një imazhi të mirë. Fillimisht duhet të rregulloni gjatësinë fokale për të marrë rrezën më të ngushtë të mundshme, ose sa më afër madhësisë së pikselave të imazhit. Më pas duhet të rregulloni rrymën e rrezes sëbashku me madhësinë e rrezes dhe më tej shkallën e skanimit, në mënyrë që të ketë sa më pak zhurmë të jetë e mundshme. Këtu kemi disa shembuj të procedurës që ndiqet.



Fillimisht ju merrni imazhin me rrymë më të ulët të rrezes dhe shpejtësi të lartë skanimit 10 pA nga 10 s për imazh. Ju shihni që imazhi është i fokusuar, pavarësisht se po përpunohet ai është i fokusuar. Nga ana tjetër rezolucioni mund të jetë i mirë, por ka zhurmë. Për të zvogëluar zhurmën ju thjesht rrisni kohën e skanimit. Duke zvogëluar shpejtësinë e skanimit, rrezja zhvendoset për kohë më të gjatë, në këtë rast ju merrni të dhëna më të mira dhe largoni zhurmën. Ky është imazhi tjetër. E njëjta rrymë rrezeje, por koha e veprimit është 160 sekonda. Ju shihni që imazhi është po aq i qartë, por më pak i zhurmshëm. Nëse doni të merrni imazh më të ndritshëm, por me më pak zhurmë atëherë duhet të rrisni rrymën e rrezes. Ky është imazhi

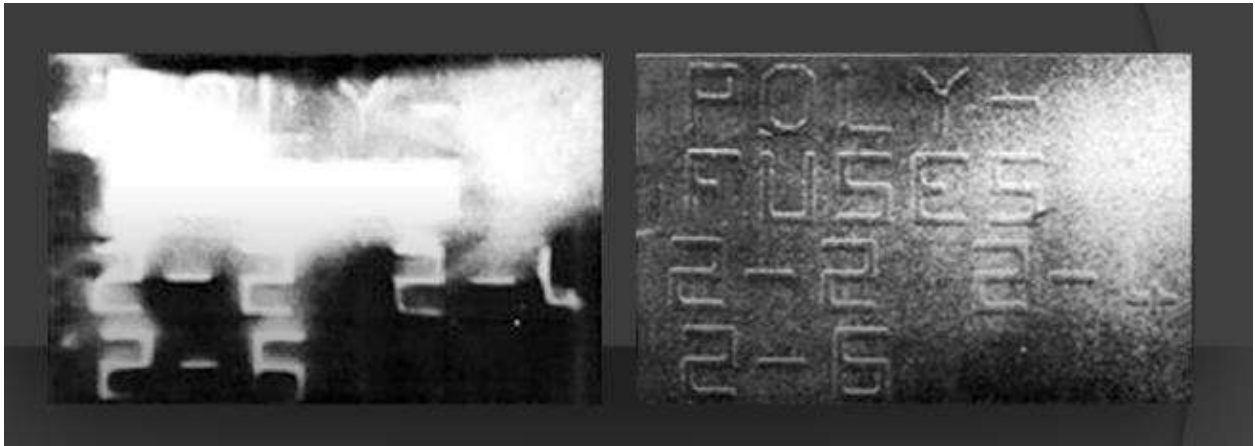
tjetër i fituar me një rrymë rrezeje 100 pA dhe me të njëjtën kohë veprimi. Ju shihni që imazhi ka më shumë kontrast, rezolucion pak më të dobët, por që ky nuk është problem në këtë rast. Nëse e rrisni rrymën e rrezes më tepër se 1 nA, ju shihni që imazhi menjëherë bëhet i paqartë sepse madhësia e rrezes rritet dhe ju humbisni rezolucionin. Pra, në marrjen e një imazhi të mirë ka një kompromis midis shpejtësisë së skanimit, madhësisë së rrezes, madhësisë së piksela-ve dhe ju duhet t'i keni parasysh të gjitha këto.

Ashtu si në TEM edhe në SEM ndodhin shmangie. Këto shmangie janë sferike, kromatike dhe astigmatike dhe arsyet pse ndodhin janë thuajse të njëjta si në TEM. Shmangiet sferike ndodhin sepse lentet kromatike nuk janë ideale. Ato e shmangin rrezën në drejtime të ndryshme, nëse rrezja është në bosht ose jashtë boshtit. Kjo gjë rregullohet me lente të veçanta. Shmangia kromatike ndodh për gjatësi fokale të ndryshme që i takojnë energji të ndryshme rrezesh. Prandaj duhet të kemi rrezën më monokromatike të mundshme. Pra, të gjitha elektronet kanë të njëjtën energji dhe shmangen në të njëjtn mënyrë. Katoda më e mirë që jep rrezën më monokromatike, është katoda me fushë emetuese, ndërsa me astigmatizëm kemi të bëjmë atëherë kur për orientime të ndryshme të imazhit marrim gjatësi fokale të ndryshme. Kemi një shembull për këtë.



Ky është një imazh me astigmatizëm të lehtë. Ju shihni që të gjitha tiparet e imazhit janë pjesërisht të pjerrëta. Në imazhin në të djathtë ato kanë këtë drejtim, ndërsa në imazhin në të majtë drejtimin tjetër, por kjo gjë mund të rregullohet. Për të rregulluar astigmatizmin ekzistojnë disa lente magnetike speciale që quhen stigmatorë. Ato janë të shkallëzuara manualisht dhe ju merrni një përgjigje vizuale nga imazhi dhe kuptoni kur astigmatizmi është rregulluar ose jo, pra ju mund ta kontrolloni vetë atë. Një çështje tjetër është të punuarit me materialet dielektrike. Nëse keni të bëni me një rreze elektronike dhe më pas vjen mostra me të cilën do të punoni, e cila duhet të jetë konduktive sepse keni të bëni me rrymë elektrike.

Kemi fillimisht shpkrepjen elektronike, elektronet godasin mostrën dhe këtu duhet të kishte një qark që elektronet të shkojnë diku jashtë mostrës. Nëse mostra nuk është konduktive ato qëndrojnë brenda mostrës dhe e ngarkojnë atë. Nëse mostra është ngarkuar mjaftueshëm, ajo përhap elektronet e tjera që shkojnë drejt saj dhe ju do merrni struktura të çuditshme, të cilat duken të shtrembëruara dhe jo të lidhura me njëra-tjetrën. Këto shtrembërimet i shihni sepse objektet e ngarkuara i përhapin elektronet në rrugë të papërcaktuara.



Kjo gjë mund të rregullohet dhe një mënyrë për ta bërë këtë është veshja e mostrës me një shtresë konduktive, zakonisht prej ari. Një mënyrë tjetër është mbushja e dhomës së vakumit me gas për të nxitur një harkim të pjesshëm të mostrës brenda gazit, harkime shumë të vogla të cilat e mbledhin këtë pjesë të mostrës dhe zvogëlojnë ngarkesën e saj duke e bërë më të thjeshtë për t'u vëzhguar. Këtu kemi një shembull të kundërt.



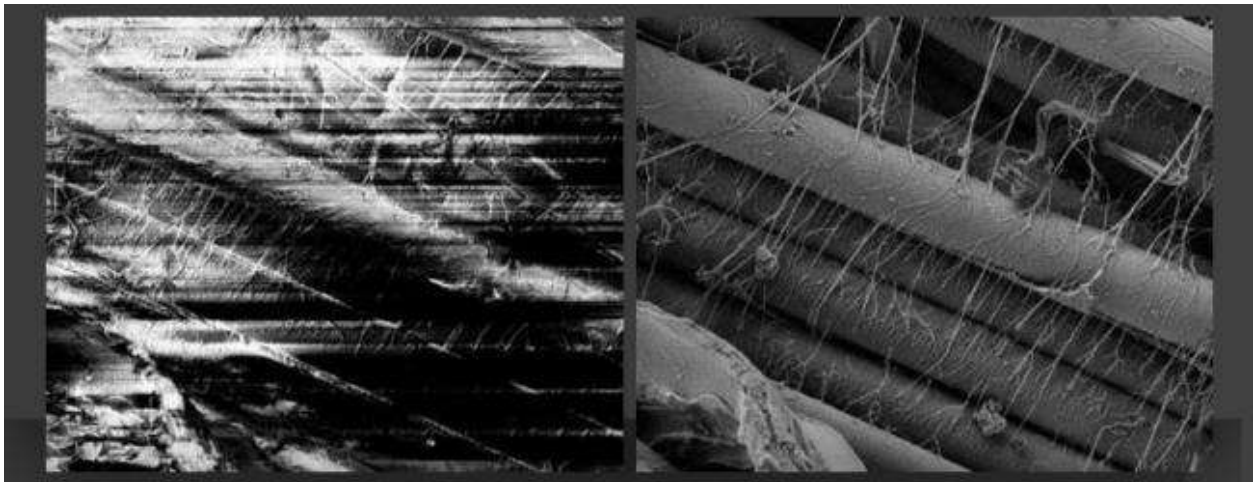
Mirror image of the objective aperture!

Ju shihni imazhin e marrë në SEM, por ajo që është marrë në imazh është pjesa e sipërme e dhomës së vakumit. Ju mund të shihni çarjen e jashtme, rrjetin e detektorit etj. Duket sikur rrezja është drejtuar totalisht së prapthi. Ky imazh është marrë nga skanimi i një pike të vogël

dielektrike në një gjilpërë. Në këtë mënyrë të gjitha elektronet primare shmangen mbrapsht. Prandaj ato nuk po skanoheshin, rrezja nuk po skanonte mostrën, por po skanonte pjesën lart dhomës së vakumit dhe kjo u gjë u realizua qëllimisht. Për këtë arsye, në rastin e mostrave biologjike ato vishen me një shtresë. Rasti i shembullit tonë është një merimangë e veshur në ar, e cila tashmë mund të vëzhgohet pa problem në SEM sepse është konduktive.



Më parë folëm për fryrjen e gazit brenda dhomës. Këtu kemi disa shembuj për këtë çështje.



Në shembull në të majtë kemi një mostër ku nuk kemi fryrë gaz, e cila duket e shtrembëruar dhe me zhurmë. Në të djathtë kemi imazhin ku kemi aktivizuar fryrjen e gazit, pra mostra nuk është më e ngarkuar dhe imazhi mund të merret me cilësi të mirë, por jo si në rastin e mostrave konduktive. Për sa i përket mostrave, nuk ka shumë procedura përpara vendosjes së tyre brenda dhomës. Ato kanë disa rregullore sipas madhësisë sepse dhomat janë të papërcaktuara. Zakonisht mostrat nuk janë të mëdha, por në rastin e mostrave të mëdha përgatiten dhoma të posaçme. Mostrat nuk duhen përgatitur, por vetëm duhen shplarë paraprakisht me alkool. Për SEM ka disa karakteristika ekstra. Ju mund të fitoni imazhe 3d duke e zhvendosur lehtësisht imazhin dhe gjithashtu ju mund të vëzhgoni drejtpërdrejtë kristalin. Në të ashtuqajturat,

mikroskopë elektronikë me skanim me tranzicion – STEM, ju merrni mostra të holla dhe i skanoni nga kombinimi i mikroskopit me tranzicion dhe mikroskopit me skanim. Ju mund të bëni disa eksperimente brenda dhomës dhe të shihni disa ndryshime në mostrën tuaj. Ju gjithashtu mund të përdorni edhe mostra në të ftohtë. SEM është një pajisje universale me të cilën çdo shkencëtar që studion sipërfaqen duhet të familjarizohet sepse mund të bëni shumë ndryshime dhe të shtoni shumë karakteristika në të. Le të flasim për avantazhet dhe disavantazhet e SEM. Përsa i takon avantazheve, nuk ndiqet ndonjë procedurë e veçantë për përgatitjen e mostrës, ju thjesht e vendosni atë në dhomën e vakumit dhe e vëzhgoni dhe merrni referencat vizuale të sipërfaqes së mostrës ashtu si në mikroskopin optik, por nuk duhet të harroni trukun që bëjmë me burimin e dritës. Ju merrni informacion për përbërjen e sipërfaqes duke analizuar, në veçanti, imazhin e elektroneve që kthehen pas. Keni mundësinë për të marrë rezolucion të lartë dhe për të vrojtuar përcjellshmërinë e mostrave jo-përcjellëse, por rezolucioni që merrni është pak i ulët siç e shpjeguar dhe më lart. Të marrësh një imazh të një rezolucioni të lartë kërkon përmirësimin e të gjithë parametrave në të njëjtën kohë dhe ky është art më vete edhe pse nuk mund të bëhet të bëhet për një kohë të shkurtër dhe mund të jetë i ndërlikuar.

ANALIZA E MIKROSKOPIT ELEKTRONIK ME TRANSMISION.

Historikisht, lloji i parë i mikroskopit elektronik ka qënë një mikroskop elektronik me transmision. Kjo është tema e leksioneve në vijim.

Mikroskopia elektronike me transmision ose TEM.

Mikroskopi elektronik me transmision është mjaft i ngjashëm me një mikroskop optik, por siç e dini, mikroskopët optikë u shpikën në shekullin e XVII dhe u zhvilluan gjatë kohërave moderne. Ata e kanë arritur limitin e rezolucionit të tyre dhe natyra e këtij limiti është gjatësia e valës së dritës së dukshme e cila është disa qindra nanometra. Është e pamundur që ju të shihni një objekt prej 10 nanometrash në një mikroskop optik, nuk ka ndonjë mënyrë për ta bërë këtë. Kështu, në vitin 1872 ishte e njohur tashmë se limiti i rezolucionit të një mikroskopi optik ishte i lidhur me gjatësinë e valës së dritës. Në vitin 1923 ishte e njohur teoria se grimcat sillen si grimca dhe si valë, dhe se gjatësia e valës së një grimce është e lidhur me energjinë e saj. Pra, nëse kemi një grimcë me energji mjaft të lartë, gjatësia e valës së kësaj grimce do të jetë shumë e vogël, dhe mund të përdoret për të marrë imazhe të objekteve të vogla. Në vitet 1920 u zhvilluan eksperimentet e difraksionit të elektroneve nga ku erdhi dhe ideja e imazhit me elektrone. Modelet dhe imazhet e para të përfutuara me mikroskop të thjeshtë elektronik me transmision, u përdorën në vitet 1930 dhe që nga ajo kohë, mikroskopia elektronike me transmision është zhvilluar dhe vazhdon të zhvillohet edhe sot. Pra, ajo ç'ka ju shihni, është një vizatim i mikroskopit të parë elektronik, këtu e që nga viti 1931. Ky është mikroskopi elektronik me transmision për të cilin do të flasim. Rreth 8 vjet më vonë më pas, u shpik dhe mikroskopi elektronik me skanim, për të cilin do të flasim në leksionet në vijim. Në mikroskopët elektronikë me transmision ekzistonin disa probleme me devijimin e imazhit dhe për shkak të këtij efekti, mendohej se ata kishin arritur limitin e rezolucionit të tyre, por në vitet 1990 këto devijime u rregulluan. Kjo ishte diçka e re, ndoshta një fushë e re, fusha e mikroskopisë elektronike me transmision. Rezolucioni i tyre u arrit në mënyrë drastike siç mund ta shihni të paraqitur dhe në këtë grafik. Në boshtin e abshisës kemi vitin ndërsa në boshtin e ordinatës limitin e rezolucionit. Në fillim kemi mikroskopët optikë, të cilët e arritën limitin e rezolucionit të tyre gjatë shekullit të XIX. Më pas, u shfaqën mikroskopët elektronikë me transmision, të cilët e rritën shumë shpejt rezolucionin e tyre derisa arritën limitin e diktuar nga ky kombinim sferik. Në vitet 1990, siç e përmendëm, kemi korrigjimin e devijimeve dhe për këtë arsye këtu kemi një pjerrësi të re, të shpejtë ju në fakt këtu ata arritën rezolucionin atomik. Pra, tashmë atomet mund të vizualizoheshin nëpërmjet mikroskopisë elektronike me transmision siç do ta shohim dhe në fotot më tej. Pra, në parim, mikroskopi elektronik me transmision është shumë i ngjashëm me operatorët e kinemasë. Themi se është i ngjashëm sepse në aparatet e filmave, kemi burimin e dritës e cila është një llambë që ndriçon, kemi disa lente dhe filmin përmes të cilit drejtojmë dritën dhe marrim imazhin. Nëse kemi disa lente të tjera mund ta zgjerojmë rrezet dhe e projektojmë atë mbi një ekran. Ky mund të quhet një mikroskop sepse nga një imazh mbi një film, ju përftoni një imazh të madh mbi një ekran. Faktori i zmadhimit në këtë rast mund të jetë me mijëra, pra ky gjithashtu mund të quhet një mikroskop. Mikroskopi elektronik me transmision funksionon në të njëjtën mënyrë, por burimi në këtë rast është një shkrepje elektronesh. Pra, janë pothuajse të ngjashëm, një shkrepje elektronesh, disa lente, të cilat në këtë rast janë lente elektromagnetike. Në vend të filmit kemi mostrën e cila është mostër elektronikisht transparente. Më pas kemi disa lente të tjera dhe në fund përftojme projektimin në ekran. Siç e shohim është shumë e thjeshtë dhe e ngjashme me aparatet e kinemasë.

Pra, cili është rendi i energjive që do të përdorim në TEM?

Për 100 kilo-elektronvolt (keV), ju përftoni gjatësi vale të elektronit shumë më pak se një nanometër. Këtë e shihni dhe në tabelën që tregon varësinë e gjatësive të valës së elektroneve nga energjia. Zakonisht kjo është zona që përdoret në mikroskopët elektronikë me transmision.

Është diktuar jo vetëm nga gjatësia e valës së një elektroni, por gjithashtu edhe nga trashësia e materialit që ai mund të penetrojë. Në përgjithësi energjitë janë të rendit të disa qindra kilo-elektronvolt. Atëherë, çfarë lloj rrezatimi merrni kur një rreze elektronike kalon përmes një specieje të mostrës? Disa rreze grimcash emetohen mbrapsht: këto janë elektronet që përhapen, elektronet primare, elektronet sekondare dhe siç e dimë mund të jenë dhe elektronet Auger. Disa grimca penetrojnë në mostër, këto janë: elektronet primare që përhapen në mënyrë elastike, elektronet primare që përhapen në mënyrë jo-elastike dhe gjithashtu disa elektrone sekondare. Një pjesë e rrezatimit emetohet. Ky është spektri i vazhduar, rrezatimi i frenimit, dhe sigurisht kemi rrezatim X të emetuar, gjithashtu kemi dhe rrezatim fluoreshent. Të gjithë këto lloje rrezatimesh mund të regjistrohen dhe të përdoren për të mbledhur informacion për mostrën.

Shohim rrugën që ndjek elektroni në një trup të ngurtë. Në këtë foto ju shihni gjurmë të trajektoreve individuale të elektroneve që kalojnë përmes trupit të ngurtë. Ato përhapen dhe formojnë, le ta quajmë një pemë të madhe të përmbysur. Imagjinojmë sikur kjo është mostra, dhe në rastin tonë është mjaft e trashë. Duke qënë se asnjë nga elektronet nuk kalon përmes mostrës atëherë nuk do të përftojme një imazh në mikroskopin elektronik me transmision. Supozojmë se e ndajmë mostrën në gjysëm, disa elektrone do kalojnë përmes mostrës, por edhe në këtë rast dyshohet se ato mund të mbajnë informacionin e nevojshëm për këtë strukturë sepse ato përhapen në mënyrë të shumëfishuar dhe shkojnë në drejtime të çfarëdoshme. Pra, për të marrë një imazh na nevojitet një mostër e hollë në mënyrë që elektronet të goditen ose jo me njëra-tjetrën kur depërtojnë në mostër. Në këtë mënyrë ato devijojnë pak nga trajektoret e tyre. Pra, për një rreze 100 kilo-elektronvolt, 99 % e elektroneve do të kalojnë përmes mostrave me trashësi të ndryshme në varësi të materialit të tyre.

Në rastin e beriliumit trashësia është 40 mikron, në rastin e bakrit është 11 mikron dhe në rastin e elementëve më të rëndë, si psh. plumbi është 0.6 mikron. Kjo është trashësia e mostrës e nevojshme që të mund të merrni një imazh në mikroskopët elektronikë me transmision. Zakonisht trashësitë mund të jenë edhe në vlera më të ulëta, mund të shkojnë deri në disa qindra nanometra. Ekziston një vlerësim interesant mbi koston totale të një mikroskopi elektronik me transmision. Zakonisht vlerësohet 5 deri në 10 dollarë Amerikanë për elektronvolt. Në rastin e 100 kilo-elektronvolt të energjisë totale për një pajisje, kostoja llogaritet të jetë rreth 1 milion dollarë.

SKEMA E OBJEKTIT

Komponentët bazë të të ashtuquajturës kolonë të mikroskopit elektronik me transmision paraqiten në këtë foto. Komponentët bazë mund të ndahen në grupe. Komponenti kryesor është sistemi i përgatitjes së rrezes, i cili përfshin burimin e elektroneve që në këtë rast është një katodë, disa diafragma dhe lente për të formuar një rreze të ngushtë, e cila më pas shkon brenda kolonës. Në mes të kolonës kemi zonën e mostrës, e cila është e vendosur në disa mbajtëse të veçanta dhe për të zgjedhur atë zonë të mostrës të cilën duam ta analizojmë, na nevojiten disa mikro sisteme zhvendosjeje. Gjithashtu na nevojiten disa diafragma dhe xhama elektromagnetikë për të fokusuar rrezën mbi mostër dhe për ta zgjeruar atë pasi kalon përmes mostrës. Për shkak se imazhi që ne duhet të marrim duhet të jetë i zmadhuar, atëherë na duhet të zgjerojmë rrezën pasi ajo të depërtojë në mostër. Kur flasim për fazën e projektimit, është pikërisht kjo faza ku rrezja zgjerohet dhe ne përftojme zmadhimin e imazhit dhe ky zmadhim që ne marrim varion në varësi të shkallës së zgjerimit të rrezes. Në fund, ajo ç'ka duhet të bëjmë është regjistrimi i imazhit për të cilin do të flasim më vonë në metodat e regjistrimit. Analizojmë komponentët e sistemit veç e veç. Burimi i elektroneve është një katodë dhe ekzistojnë 3 lloje katodash. Katoda më e thjeshtë është një tel volframi i nxehur në formë v-je dhe elektronet emetohen nga maja e telit. Teli duhet nxehur në temperaturë shumë të lartë, rreth 2800 gradë

Kelvin ose më shumë. Emetim elektroneve është termik dhe funksionon si në të gjitha katodat. Avantazhi i saj është se kjo katodë është shumë e thjeshtë në ndërtim. Disavantazh i saj është që diametri i rrezes që në marrim nuk është i ngushtë, por për shkak të thjeshtësisë së saj përdoret në shumë pajisje. Për të përfutur rreze më të ngushtë, përdoret një lloj tjetër katode, ajo e kristaleve të hekzaboridit të lantanit. Këto kristale nxehen si ato të volframit, por nxehtësia që i jepet është më e ulët, rreth 2000 gradë Kelvin për shkak së puna e daljes së këtij materiali është më e ulët dhe elektronet emetohen më lehtë. Kështu, ju përftoni fluks të krahasueshëm elektroneshme me rastin e telit të volframit, por në temperatura të ulëta i jepni formë tjetër kristalit, të përafërt me formën e një gjilpërë dhe në këtë rast merret rrezja më e ngushtë. Së fundmi, lloji më i avancuar i katodës është e ashtuquajtura katoda me emision të fushës. Në parim është në formën e një gjilpërë të mprehtë me një rreze në majë prej 100 nm dhe nëse aplikojmë një fushë elektrike midis majës dhe elektrodës në dalje, nga maja e elektrodës emetohen elektrone. Avantazhi i kësaj elektrode është se përftojme rreze më të ngushtë dhe më të mprehtë, ndërsa disavantazhi i saj është se rryma totale e rrezeve është më e ulët se në rastin e katodave të tjera. Zakonisht për të nxjerrë rrezën nga katoda, përdoret një cilindër i quajtur Wehnelt. Në parim është një cilindër me një diafragmë në formën e një vrime të vogël në fund, e cila është e pozicionuar poshtë katodës. Në këtë mënyrë konfigurimi i fushës elektrike formohet si rezultat i daljes së një rrezeje të ngushtë. Rrezja gjithashtu formësohet më tej duke kaluar nëpër çarjet dhe lentet e tjera. Për sa i takon lenteve, ato funksionojnë në të njëjtën mënyrë si lentet optike, ashtu siç kemi mësuar nga bazat e fizikës. Ato janë të përbëra nga plani objekt, distanca fokale etj. Lentet magnetike funksionojnë pothuajse në të njëjtën mënyrë, por kanë disa gjëra specifike. Ato nuk kanë një kufi të vërtetë sepse fusha magnetike penetron gjithandej, por intensitetin më të madh e ka në qendër. Të gjithë e njohim forcën e Lorencit dhe dimë që grimcat e ngarkuara ndjekin trajektore në formë spirale kur ndodhen në fushën magnetike. Ajo ç'ka është interesante për lentet magnetike është se mund t'i ndryshojmë vetitë e tyre duke përshtatur rrymën elektrike që kalon përmes lentes. Nëse ndryshoni intensitetin e rrymës elektrike, ndryshoni vetitë e lentes. Kjo është mënyra se si të përftoni përforsimin e një imazhi në mikroskop, pra ndryshoni parametrat e lentes, ndryshoni zgjerimin e rrezes dhe përftoni zmadhime të ndryshme. Për sa i takon mbajtëses së mostrës, zakonisht në mikroskopinë elektronike me transmision mostrat janë shumë të vogla. Mostrat janë të holla, trashësia mund të shkojë deri në disa mikronë madje edhe më pak. Përmasat e mostrës zakonisht janë jo më shumë se disa milimetra. Ato pozicionohen në rrjeta çeliku të cilat janë transparente për rrezet. Mbajtëset janë të vendosura në dhoma të mbyllura për të ruajtur presionin e lartë në kolonën e TEM. Shpesh, në një mbajtëse mund të vendosen shumë mostra dhe ne do të flasim për mostrat në leksionin në vijim. Për sa i përket regjistrimit të imazhit, në pajisjet e hershme është përdorur ekrani fluoreshent si në rastin e një tubi rrezesh katodike. Kur rrezja vjen në ekran emetohet dritë fluoreshente. Vëzhguesi shikon mbi ekran përmes një dritareje në kolonë siç tregohet në këtë foto. Operatori i mikroskopit shikon përmes okularëve, përmes dritares mbi ekranin fluoreshent dhe në këtë mënyrë ai sheh imazhin. Nëse duam ta regjistrojmë imazhin, vendosim një pllake fotografike dhe e ekspozoni atë ndaj elektroneve, në këtë mënyrë ju bëni regjistrimin e imazhit. Kjo është mënyra se si funksiononte kohë më parë, ditët e sotme për regjistrimin dhe vëzhgimin e imazhit përdoren matricat CCD.

REGJIMET E PUNËS SË NJË MIKROSKOPI ELEKTRONIK ME TRANSMISION

Do shohim disa shembujsh imazhesh dhe do flasim për devijimet, të cilat janë të rëndësishme në marrjen e një imazhi të mirë. Dy regjimet kryesore të një mikroskopi elektronik me transmision janë: regjimi i difraksionit dhe regjimi i imazhit. Është e qartë që në një regjim të imazhit, ju merrni imazhin aktual të mostrës. Siç e diskutuam më parë, kur kalojmë rrezën elektronike përmes mostrës atëherë jemi duke e zgjeruar atë në shkallën e dëshiruar dhe

përftojme imazhin e zmadhuar si në operatorët e kinemasë. Në regjimin e difraksionit përftojme shumë pika që përfaqësojnë pikat fokale, të cilat shfaqen për shkak të difraksionit të rrezes primare në një strukturë kristaline. Kjo gjë funksionon vetëm me kristalet. Nëse mostra është kristaline ndodh difraksioni, ne marrim shumë rreze të cilat dalin nga mostra. Përftohesh rrezet primare të cilat shkojnë për poshtë, rrezet sekondare, rrezet e difraktuara të cilat shkojnë në drejtime të ndryshme, por ato varen nga struktura e kristalit të mostrës. Ne mund t'i fokusonim këto rreze tek pikat dhe mund të kishim një imazh të saj. Duke analizuar këto modele pikash ne mund të nxjerrim disa konkluzione mbi strukturën kristaline të mostrës. Kjo metodë përdoret gjerësisht për analizën e kristaleve dhe për marrjen e informacioneve mbi strukturën e tyre. Këto regjime mund të ndryshohen në varësi të parametrave të lenteve të objektivit dhe të lenteve të imazhit. Pra, mund të analizohet e njëjta mostër në regjime të ndryshme dhe gjithashtu ato mund të kombinohen. Pra, një regjim difraksioni në mostër është një mostër monokristaline. Mund të përftonim një numër pikash mbi imazh i cili do të ishte vendosur rregullisht në disa modele. Duke matur distancën midis pikave dhe modeleve aktuale, një specialist mund të nxirrte disa konkluzione mbi strukturën kristaline të mostrës, mbi llojin e rrjetës kristaline etj. Pra, çdo njollë i korrespondon një orientimi kristalin të veçantë dhe mund të klasifikohet në varësi të tij. Nëse mostra është polikristaline, kjo do të thotë që ajo është e përbërë nga shumë kristale që ndoshta i përkasin të njëjtit lloj. Nëse kristalet janë të orientuara në mënyrë të ndryshme ato do të japin modele pak të ndryshme nga njëra-tjetra. Këto modele mund të jenë disi të rrotullueshme tek njëra-tjetra. Pra nëse mostra është polikristaline e përbërë nga polikristalite të mëdha, kjo do të thotë që, imazhi final do të jetë një kombinim i modeleve të difraksionit të kristaleve të ndryshme. Pra nga këto modele difraksioni ju do të përftoni një model për secilin kristal. Ato do të jenë lehtësisht të rrotullueshme dhe këto pika do të jenë të vendosura në harqe si në shembullin e paraqitur këtu. Nëse mostra është polikristaline, por kristalet janë të vogla kjo do të thotë që në një rreze të analizuar do ketë një numër të madh kristalesh dhe secila prej tyre do ketë modelin e saj difraktomerik dhe kur kombinohen me një-tjetrën do të formojnë një rreth koncentrik siç paraqitet në këtë shembull. Pra, nëse shihni në regjimin e difraksionit një imazh të një rrethi koncentrik, ju kuptoni që mostra është polikristaline e përbërë nga kristalite me përmasa relativisht të vogla. Nëse mostra është amorfe, ju nuk do të përftoni ndonjë model difraksioni. Është shumë interesante nëse ju i kombinoni këto regjime me njëra-tjetrën, ju mund të zgjidhni një zonë të mostrës nga e cila doni të merrni modelin e difraksionit. Nëse shikoni që ka shumë kristalite, ju zgjidhni njërin prej kristaliteve që doni të merrni modelin e difraksionit dhe më pas mund të bëni krahasime. Nga ana tjetër ju mund të zgjidhni një pikë në imazhin e difraksionit nga e cila ju mund të merrni vetë imazhin. Në këtë mënyrë ju përcaktoni kristalitet e mostrës të cilat zërthejnë rrezen në drejtime të veçanta. Kur imazhi i marrë nga rrezja primare kalon drejtpërdrejt përmes mostrës, quhet imazh i fushës së ndritshme. Nëse imazhi merret prej pikave fokale sekondare, në këtë rast quhet imazh i fushës së errët. Në këtë shembull ju shikoni 2 imazhe. Në të majtë është paraqitur imazhi aktual i marrë nga mikroskopi elektronik me transmision. Në pamje të parë duket sikur shohim sipërfaqen e mostrës, por në fakt është një polikristal me faza të ndryshme kristaline. Në mes shohim modelin e regjimit të difraksionit, i cili konsiston në dy struktura të perftuara nga rrjeta kristaline të ndryshme. Nëse zgjedhim një pikë në një mostër që i korrespondon të njëjtës fazë kristaline, dhe marrim një imazh të kësaj pike, përftojme imazhin në të djathtë nga ku dallohen qartë kristale të ndryshme të cilët nuk do t'i shihnit dot në modelin e imazhit. Efekte të tjera mund të aplikohen kur punojmë me difraksion. Ndonjëherë varet nga trashësia e mostrës, ky efekt quhet kontrasti i trashësisë në kufirin që ndryshon trashësinë e mostrës. Ju mund të merrni aty vija difraksioni të quajtura kontraste trashësie. Kjo ndodh për shkak se në trashësi të ndryshme, përdoren gjatësi valësh të ndryshme. Këto rezultate paraqesin modele difraksioni në varësi të trashësisë. Difraksioni gjithashtu mund të vërehet edhe kur materiali është i përkulur edhe në këtë rast është i ndryshëm në pika të

ndryshme. Pra ju merrni kontrastet e përkuluara, konturet e përkulura. Këto aplikime ju mund t'i përdorni në një mikroskop elektronik me transmision. Faza e kontrastit është më interesantja sepse është regjimi përftoni rezolucionin më të mirën sepse në parim ju kombinoni 2 rreze. Nëse ato kanë dallime të lehta në fazë ju mund t'i përforconi. Ky është regjimi aktual që përdoret për marrjen e imazheve me rezolucion të lartë në të ashtuquajturët mikroskopë elektronikë me rezolucion të lartë me transmission (HRTEM). Ky është imazhi aktual i marrë në këtë regjim nga ku mund të shihni pikat e rregullta. Në fakt këto janë atomet e mostrës dhe në këtë regjim arrihet rezolucioni atomik. Një shembull është shtresa e grafitit. Grafiti siç e dimë, ka një strukturë heksagonale dhe një imazh të zmadhuar dhe të përforcuar. Këtu shihni këtë strukturë që në të vërtetë është rezolucioni atomik. Disa shembuj të tjerë janë nanokristalet. Ju mund të shihni formën e kristaleve, strukturën atomike etj. Madhësia e formës së kristalit është vetëm disa nanometra më shumë. Ju gjithashtu mund të vini re disa ç'rregullime. Në këtë shembull paraqitet struktura e një kristali të rregullt të nitritit të titaniumit ndërsa në imazhin në të djathtë paraqitet një qëndër e përforcuar. Vini re që njëri prej kristaleve është duke u zhdukur, kjo dukuri quhet zhvendosje lineare ose delokalizim dhe ju mund ta vëzhgoni këtë dukuri direkt përmes TEM. Kalojmë në çështjet negative të marrjes së imazhit, të cilat njihen me termin shmangie. Ekzistojnë tri lloje shmangiesh: sferike, kromatike dhe astigmatizëm, të cilat në optikë i korrespondojnë dukurive të ngjashme. Shmangiet sferike ndodhin kur gjatësia fokale e lentes ndryshon për distanca të ndryshme nga qendra e lentes dhe është qartësisht e dukshme në këtë imazh. Kjo është dhe arsyeja kryesore e mos arritjes së rezolucionit të lartë në TEM deri në vitet 1990. Më vonë për korrigjimin e këtyre lloj shmangieje, u zhvilluan lentet magnetike komplekse, kuadrapol dhe heksapol. Shmangie kromatike në optikë quhen ato të cilat drita e gjatësive të valëve të ndryshme ka gjatësi fokale të ndryshme të lenteve. Ju mund ta vëzhgoni në këto foto dhe imazhe. Nëse një imazh i mprehtë ka këtë skaj në formë ylberi, kjo është pikërisht shmangia kromatike. Kur flasim për rrezen elektronike, është e njëjta gjë sikur elektronet të kishin energji pak të ndryshme dhe gjatësia fokale dhe lentet të ndryshonin. Kjo është shmangia kromatike. Për ta shmangur këtë dukuri ju duhet një rreze monokromatike. Rrezet më të mira monokromatike i përftoni me katodat fushë-emetuese. Përsa i takon astigmatizmit, ai ndodh kur objekti shfaqet i zgjatur në disa drejtime dhe kjo varet nga rrotullimi i lenteve. E njëjta dukuri ndodh me lentet magnetike. Ka disa karaktere për këto lente të cilët quhen signatures. Ato implementohen në TEM dhe e korrigjojnë këtë lloj shmangieje. Këto janë probleme që ekzistojnë me të cilat duhet të përballemi që të marrim imazhe me rezolucion të lartë në TEM.

Kjo pjesë e leksionit në mikroskopinë elektronike me transmision i kushtohet përgatitjes së mostrës, e cila zë një pjesë shumë të rëndësishme në mikroskopi. Ju dini paraprakisht që mostra duhet të jetë mjaft e hollë. Por, si e arrijmë këtë? Për mostrat në sasi të mëdha, ka një numër metodash për të arritur lëmimin mekanik, gdhendjen kimike, prerjen jonike etj. Do ta diskutojmë këtë shkurtimisht. Ndonjëherë, në mikroskopin elektronik me transmision ekzaminohen grimca të vogla. Ekziston një metodë e ndryshme për përfitim të mostrave me grimca të vogla. Ndonjëherë mostrat bio mund të shihen në një mikroskop TEM. Për një mostër në sasi të madhe, fillimisht ju duhet të dini se çfarë doni të ekzaminoni, qoftë sipërfaqen apo prerjen tërthore dhe në varësi të kësaj ju bëni prerjen e mostrës. Nëse doni të ekzaminoni sipërfaqen, duhet të bëni një prejre përgjatë sipërfaqes. Nëse doni të ekzaminoni prerjen tërthore, ju mund bëni një prerje të një pjese brenda saj. Parimisht, ajo që ju duhet është një mostër e ngushtë dhe e mprehtë dhe diku afër pjesës që vjen duke u ngushtuar ju do të gjeni një vend ku trashësia e mostrës është e duhura. Kur kalojmë nga një trashësi e madhe drejt 0, diku midis kësaj zone ju do të gjeni trashësinë e cila është e duhura për ekzaminimin. Mund të jetë një prerje tërthore e mostrës, mund të jetë një prerje përgjatë sipërfaqes, kjo është mënyra se si e merrni imazhin qoftë të një sipërfaqeje, qoftë të një prerjeje tërthore të mostrës. Por si ta arrijmë këtë cilësi të mostrës? Në parim ka të bëjë me një lëmim mekanik në një blujtës të

veçantë, i cili shpesh quhet blujtës me gropë me të cilin përftohet një prerje hemisferike e mostrës. Lëmimi vazhdohet deri në atë pikë sa të përftohet një vrimë e vogël në mostrë. Këtu ju kuptoni shtrirjen e trashësisë, nga trashësia fillestare e mostrës deri në 0. Diku midis kësaj zone ju do të gjeni një pikë në të cilën trashësia prej disa mikronësh apo qindra nanometrash është e duhura për ekzaminim. Ju duhet të siguroheni që zona e mostrës për të cilën jeni të interesuar të shtrihet diku në këtë diapazon. Siç e shihni, është mjaft e ndërlikuar. Procedura e ashtuquajtur prerje jonike, ndonjëherë aplikohet pas lëmimit mekanik, ç'ka i jep dhe lëmimin final mostrës që të përftohet trashësia optimale. Për këtë përdoren aparatet e lëmimit jonik në të cilët ju përftoni rreze jonike të cilat depërtojnë përmes mostrës dhe mostra rrotullohet. Pra, merrni të njëjtin konfigurim si në rastin e blujtësit me gropa, por në këtë rast skajet janë më të mprehta. Ndonjëherë gdhendja kimike përdoret për përfitim të disa dhëmbëzave apo gropëzave në mostrë. Në parim ka të bëjë me fluidë kimikisht reaktivë të cilët rrjedhin për poshtë mostrës. Në këtë mënyrë realizohet gdhendja e një vrime të vogël në mostrë, kështu ju merrni trashësinë e dëshiruar për analizën me TEM. Një tjetër pajisje që përdoret për përgatitjen e mostrave është pajisja e ashtuquajtur ultra-mikrotom e cila në parim është një thikë shumë e mprehtë e cila e ndan mostrën në pjesë shumë të holla. Ndonjëherë ato janë të vendosura njëra pas tjetrës mbi një sipërfaqe lëngu. Më pas vjen një fletë çeliku që i nxjerr nga lëngu dhe transferohen në një mbajtëse të TEM-it nga ku dhe analizohen. Teknika më e avancuar dhe më moderne që përdoret për mostrat e TEM është prerja me rrezeve jonike të fokusuar, shkurt FIB. Është një pajisje e posaçme që zakonisht kombinohet me një mikroskop elektronik me skanim ku një rreze jonike (shumë e ngushtë) e fokusuar përdoret për të larguar të gjitha pjesët e panevojshme. Në këtë seri fotosh paraqiten statet e këtyre procedurave. Pra, do bëni prerje përgjatë mostrës, është e qartë që do bëni prerje tërthore të sipërfaqes. Do bëni prerje tërthore të holla të sipërfaqes së mostrës, do ta transferoni në rrjetat e TEM dhe më pas në pajisjen e TEM nga ku do vëzhgoni përmes saj. Ndonjëherë lëmimi përfundimtar bëhet që tek mbajtëset e TEM deri në trashësinë e disa dhjetëra nanometrave. Kjo është teknika më e avancuar deri më sot. Nëse e krahasoni teknikën e FIB me teknikat e tjera si lëmimi mekanik, gdhendjen kimike etj, këto të fundit marrin shumë kohë, deri në dhjetëra orë për përgatitjen e mostrës. Në krahasim me këto teknika, në FIB ju mund ta përgatisni mostrën për më pak se një orë. Është shumë e bukur dhe interesante ta shihni shpërbashkimin e mostrës që nga sipërfaqja prej rrezes jonike. Kështu, për grimcat, pudrat apo nanogrammat nëse doni të shikoni përmes tyre në një TEM, shpesh ato zhyten në një lloj lëngu dhe më pas i vendoset një rrjetë çeliku nga poshtë. Pasi i nxirrni nga lëngu disa grimca kanë mbetur në rrjetë gjatë kohës që lëngu ka avulluar. Disa grimca mbeten në rrjetë dhe në këtë mënyrë keni mundësi t'i shihni. Nëse flasim për nanogrammat në disa raste ato depozitohen në mënyrë të ngjashme në mikro-grimca. Një shembull i ngjashëm paraqitet në këtë foto. Ka disa metoda të tjera të trajtimit mostrave në të ftohtë, bio-mostrave etj, por ato janë specifike dhe tani për tani nuk do flasim për to.

Avantazhet dhe disavantazhet e TEM:

Avantazhet janë të qarta, avantazhi më i madh është rezoluconi shumë i lartë. TEM jep shumë informacion mbi vëllimin e materialit, informacion mbi kristalinitetin, drejtimet e kristaleve, strukturën e tij e kështu me rradhë. Nëse shtoni pajisje të tjera si psh. për regjistrimin e rrezeve-X ju mund të merrni informacion edhe më të detajuar mbi mostrën. Për sa i takon disavantazheve, siç e pamë, procedura e përgatitjes së mostrës ka vështirësitë e veta. Ju nuk analizoni sipërfaqen ju analizoni vëllimin e mostrës sepse kemi të bëjmë me një mikroskop elektronik me transmision. Duke depërtuar përmes mostrës, në çdo kohë ju merrni informacion mbi gjithë vëllimin e mostrës në varësi të trashësisë së saj. Disavantazhi më i madh i TEM është kostoja e tij e lartë. TEM është pajisje shumë komplekse, preoize dhe shumë e kushtueshme. Nëse do të jeni të interesuar, interesante do të ishte të shihnit imazhin nga një TEM i energjisë më të lartë, i vetmi deri më sot. Ai është JEOL TEM me energji rrezatimi 1.2

megaelektronvolt. Është një pajisje shumë e madhe me karakteristika që kanë thyer rekord dhe ka nevojë për një ndërtesë të vetën. Këtu ju mund t'i hidhni një sy.

Mikroskopia e forcës atomike

Ky leksion flet për mikroskopinë e forcës atomike, me metodën e sondës mikroskopike. Parimi është analizimi i drejtpërdrejtë i sipërfaqes me anë të matjes së forcës së ushtruar në sondë.

Mund të llogarisim forcat e nevojshme për të zhvendosur një atom, të cilat janë rreth 10-8 deri në 10-12 newton. Por kur llogarisim raportin me distancën e nevojshme për ta zhvendosur një atom, mund të nxjerrim koeficientin e elasticitetit që rezulton të jetë rreth 10 newton për metër. Pra nëse kemi një sondë të fiksuar në një krah me koeficient elasticiteti më të ulët se kaq dhe sonda të jetë mjaftueshëm e mprehtë sa për të prekur çdo atom të sipërfaqes që duam të studiojmë, duke lëvizur sondën nëpër sipërfaqe, asnjë atom nuk do të zhvendoset e për pasojë mund të masim forcat e ushtruara në krah, i cili do të përkulet përgjatë lëvizjes horizontale të sondës. Parimi është mjaft i thjeshtë, tepër i ngjashëm me STM por në një rrugë pak të ndryshme. Ky koncept u zhvillua në 1986 atëherë kur u zhvillua dhe mikroskopi. Skema e punës është e ngjashme me STM, ku kemi mostrën dhe sistemin e skanimit. Mund të lëvizet mostra ose gjilpëra e cila në MFA (mikroskopia e forcës atomike) quhet sondë, e cila ka formë piramidale. Sonda ndodhet e fiksuar në një krah elastik i cili mund të përkulet dhe aparati regjistron devijimet e krahut dhe në varësi të kësaj të fundit ndërton pamjen e skanimit të sipërfaqes. Kushtet kryesore këtu janë, mprehtësia e sondës e cila duhet të preki sipërfaqen vetëm në një atom dhe koeficienti i elasticitetit të krahut, për të cilin duhet të sigurohemi që nga kontaktet në sipërfaqe, krahu të përkulet dhe të mos shkaktoj zhvendosje të atomeve të sipërfaqes. Një problem tjetër janë vibrimet dhe metodat për anulimin e tyre janë të ngjashme me STM, duke qenë se sistemi i skanimit është pothuajse me të njëjtën sipërfaqe skanimit dhe precizioni lëvizjesh. Ky grafik është i njohur për ju, ai pasqyron forcat që veprojnë kur dy trupa të ngurtë afrohen pranë njëri tjetrit. Në distanca të mëdha veprojnë vetëm forcat gravitacionale të cilat nuk do i llogarisim pasi janë në vlera shumë të ulta. Duke afuar trupat e ngurtë, fillimisht veprojnë forcat tërheqëse e më pas ato fillojnë të zbrapsen nga forcat shtytëse të cilat fillojnë të rriten me shpejtësi sa më shumë afrohen trupat. Sonda e mikroskopit mund të gjendet në të dy zonat ku shfaqet dhe regjimi i forcave tërheqëse por dhe ai i forcave shtytëse. Nëse sonda është në zonën e forcave tërheqëse, konsiderohet metoda jo në kontakt. Sonda tërhiqet nga mostra, regjistrohet forca me të cilin krahu elastik përkulet drejt sipërfaqes së mostrës. Duke lëvizur horizontalisht në sipërfaqen e mostrës, përkulja e krahut elastik ndryshon në varësi të forcave të ushtruara kundrejt saj. Devijimet e krahut shërbejnë për të ndërtuar relievin e sipërfaqes. Nëse sonda ndodhet në zonën e forcave shtytëse, konsiderohet metoda me kontakt. Mund të vëmë re se sonda është pothuajse në kontakt me sipërfaqen e mostrës, por ende ka një hapësirë të vogël ndarëse. Krahu elastik devijon për sipër, për shkak të forcave shtytëse, duke lëvizur horizontalisht mbi sipërfaqe, forcat që ushtrohen në krah ndryshojnë, e për pasojë ndryshon dhe devijimi i përkuljes së krahut. Devijim të cilin sistemi e regjistron dhe e pasqyron për të ndërtuar relievin e sipërfaqes. Përdoren dhe dy metoda të tjera, njëra ndër to quhet metoda me trokitje, ku sonda në vazhdimësi ulet deri në sipërfaqen e mostrës, matet në atë moment forca shtytëse dhe sonda tërhiqet sërish lart, e kështu vazhdon në pika të tjera përgjatë sipërfaqes së mostrës. Do flasim për avantazhet e kësaj metode në vazhdim. Ka metoda që përfshijnë oshilacionet e sondës, oshilacionet rezonante ndryshojnë ndërkohë që sonda vibron dhe lëviz përgjatë sipërfaqes, pasi forcat veprojnë mbi të. Këto ndryshime regjistrohen për të ndërtuar relievin e sipërfaqes. Për të shtuar, në rastin e STM, kemi dy regjime skanimit.

Regjimi me forcë konstante dhe me lartësi konstante. Në regjimin me lartësi konstante, kemi krahu elastik të fiksuar në një pozicion fiks i cili lëviz horizontalisht përgjatë sipërfaqes së mostrës, sipas relievit ndryshojnë forcat e ushtruara mbi krahu. Problemi është në rastin e një lartësie të madhe, mund të dëmtohet sonda. Në regjimin me forcë konstante ne masim devijimin e sondës të cilën e lëvizim për të patur një forcë ndërveprimi konstante. Pra në rast të një kurrizi në sipërfaqe, devijojmë sondën në një pozicion më të lart për të ruajtur gjithmonë forcën e ndërveprimit në nivele konstante. Këtë devijim të sondës e regjistrujmë për ta pasqyruar në ndërtimin e relievit të sipërfaqes. Të gjitha këto metoda mund të kombinohen së bashku, në kontakt, jo në kontakt, me lartësi kontante, me forcë konstante e kështu me rradhë. Ndaj duke përdorur një sondë të dizenuar enkas mund të marrim imazhe të forcave të fërkimit, forcave magnetike, forcave elektrostatische e kështu me rradhë sipas dëshirës. Por duhet të jemi të sigurt se çfarë po masim. Ndaj, çfarë është një sondë? Në rastin e STM, sonda ishte mjaft e thjeshtë, disa fije përcuesish të zhveshur, por nuk mund ta aplikojmë këtë në MFA. Sonda është dizenuar për të patur specifikat e nevojshme si elasticiteti, forma, mprehtësia e cila duhet të jetë më e hollë se sonda e STM, duhet të ketë një atom në majën e sondës dhe zakonisht sondat moderne janë të ndërtuara në procese fotolitografike të cilat janë të ngjashme me ato të ndërtimit të qarqeve të integruara në njësitë qendrore të kompjuterave. Në këto procese përfshihet grryerja kimike, rrezatimi ultraviolet e kështu me rradhë. Kjo është arsyeja pse zakonisht ndërtohen nga nitrite silikoni. Ato projektohen lehtë për të patur elasticitet të ndryshëm dhe forma të përshtatshme në varësi të studimit. Nëse duam të skanojmë një sipërfaqe me reliev të thyer, sonda duhet të jetë shumë e hollë për të mos prekur anët e relievit kur shkon në thellësi. Dimensionet e zakonshme të sondës dhe të krahut elastik në vetvete janë të nivelit të disa qindra mikron, me gjërësi të nivelit të disa dhjetra mikron dhe mprehtësi më pak se një mikron. Kjo i jep elasticitetin e dëshiruar. Maja e sondës është rreth dhjetë nanometër. Zakonisht një nanotub karboni i bashkangjitet majës së sondës dhe vepron si sondë në vetvete. Më poshtë do të gjeni disa foto sondash të MFA. Kemi të bëjmë me një trup me një sondë të atashuar në të, sipas dimensioneve që përmendëm më lart.

Tani që kuptuam gjithçka sesi funksionon koncepti i MFA, do të duam të regjistrujmë devijimin e përkuqjes së krahut elastik. Më së fundi do regjistrujmë forcën e cila vepron mbi sondë, e cila detyron krahu të përkulet. Si mund të regjistrujmë një lëvizje kaq të vogël? Si fillim mund të vendosim një sondë STM sipër sipërfaqes së krahut, duke qenë se sonda është përcues i mirë, sapo kemi ndërtuar një mikroskop mbi një tjetër, i cili punon për bukuri. Mund të regjistrohen devijimet më të vogla të krahut elastik nga sonda STM.

Precizioni do jetë 0.1 angstrom ose edhe më pak dhe ndjeshmëria shumë e lartë. E meta e kësaj metode është varësia e madhe nga kontaminimi i sipërfaqes së krahut elastik. Do të na duhet të veprojmë në kushte vakumi dhe marrja e të dhënave do jetë relativisht e ulët, e kështu s'do të mund të jemi në gjendje të punojmë në regjime me oshilacion. Për rrjedhojë s'do të mund të jemi në gjendje të masim ndryshimn e frekuencës së oshilacionit të krahut elastik.

E dyta, një metodë mjaft evidente për regjistrimin e devijimeve të vogla të sipërfaqes së krahut, është duke përdorur interferometër optik. Nëse jeni familjar me këtë praktikë, mund të regjistroni lëvizje shumë të vogla në rendin e gjatësisë së valës. Vendosim një lazer, një set pasqyrash dhe disa lente për të fokusuar fluksin e dritës mbi sipërfaqen e krahut. Për çdo devijim të krahut, do kemi ndryshim të drejtimit të fluksit të dritës. Duke marrë ndryshimin e

devijimit të dritës mund të llogarisim vlerën e devijimit të krahut. Avantazhi i kësaj metode është shpejtësia e lartë e trasmetimit të të dhënave, e cila mund të jetë në shpejtësinë e disa megahertz dhe mund të punojë në presion atmosferik. E meta e kësaj metode është sepse ka ndjeshmëri të ulët, psh nje devijim prej 0.1 angstrom i krahut do të krijonte një ndryshim të sinjalit në nivelin e 10^{-4} . Me shumë mundësi nuk do ishte e mundur të regjistronim atë devijim të vogël, e për të arritur precizion më të lartë do na nevojiteshin lazer më të fuqishëm. Probleme me mbinxehjen dhe madhësinë e sistemit do të haseshin në këtë rast. Madhësia e krahut është e kushtëzuar nga gjatësia e valës që po përdorim. Një tjetër metodë e thjeshtë optike përfshin një pasqyrë mbi sipërfaqen e krahut mbi të cilën reflektohet një lazer. Duke lëvizur krahu mbi sipërfaqe lëviz dhe pasqyrimi i lazerit, në rast përdorimi të një fotodiodi do të kishim të mundur regjistrimin e devijimit të krahut. Nëse përdorim 4 fotodioda, mund të regjistrojme dhe lëvizjet përdredhëse dhe forcat e fërkimit. Parimi i punës është mjaft i thjeshtë dhe rezolucioni është më i mirë se në interferometri. E meta e kësaj metode është e njëjtë, duke u bazuar në optikë madhësia e sistemit është e kushtëzuar nga gjatësia e valës së dritës dhe detyrimisht nuk mund të përdorim krah relativisht më të vegjël. Metoda e fundit është ajo që përfshin rrymën elektrike. Duke vendosur një elektrodë të dytë në majë të krahut me një distancë të caktuar me sipërfaqen e tij, krijojmë një kondensator elektrik. Kapaciteti i këtij kondensatori varet nga distanca me sipërfaqen, e për rrjedhojë sa herë që kondensatori afrohet me sipërfaqen, kapaciteti ndryshon. Duke regjistruar ndryshimet e kapacitetit, arrijmë të llogarisim devijimet e krahut. Kjo metodë është shumë e ndjeshme dhe mund të regjistrojë lehtësisht devijime të rendit të 0.1 angstrom. I gjithë sistemi mund të ndërtohet shumë thjeshtë në një pajisje të vetme, e cila mund të bëhet në përmasa të dëshirueshme pasi nuk kushtëzohet nga gjatësia e valëve e dritës. E vetmja e metë është rreziku i një shkarkimi elektrik midis elektrodave nëse janë mjaftushmërisht afër. Ndonjëherë krahu mund të ngeci në majën e elektrodës duke na detyruar të ndërpresim matjen. Tani do të shikojmë disa imazhe. Kjo është sipërfaqja e ndërtuar e qelqit, kjo sipërfaqje është prej disa mikron. Ky është qelq i lëmuar i cili ka ashpërsinë e sipërfaqjes rreth 0.8 nanometra, por ne mund të arrijmë të shikojmë që është gjithësesi jo aq i lëmuar. Kjo tregon sesa e ndjeshme është kjo metodë. Përsa i përket metodës me trokitje, avantazhet e të cilës janë sepse nëse punon me materiale të ndjeshme, në metodën me kontakt, pa fort rëndësi nga forca e sondës, gjithësesi shkaktojmë gërvishtje të cilat i shikojmë në këtë imazh. Në skanimin e parë morëm disa imazhe, e më pas zhvillojmë një skanim të dytë me zmadhim pak më të ulët në të cilën mund të shikojmë dëmtimet që shkaktuam nga matja e parë. Për të evituar këtë, përdorim metodën me trokitje. Në këtë metodë ne afrojmë sondën vertikalisht në pikën e dëshiruar, masim forcat tërheqëse dhe shtytëse dhe e tërheqim sërish lart, për ta pozicionuar sërish në një pikë tjetër të sipërfaqjes. Ne nuk tërheqim apo lëvizim sondën nëpër sipërfaqje e për rrjedhojë nuk e dëmtojmë atë. Mund të vërtetohet nëpërmjet këtyre dy imazheve, ku nga skanimi i parë dhe i dytë nuk ka dëmtime të sipërfaqjes, duke ruajtur gjendjen fillestare ne mund të kryejme një numër të pakushtëzuar të skanimeve. Ky është avantazhi kryesor i metodës me trokitje. Ne diskutuam mbi forcat përdredhëse të krahut. Duke matur ato, ne mund të masim forcat e fërkimit lokale në mostër. Këto janë disa shembuj të thjeshtë, në të cilën mund të hasim imazhin topografik të marrë nga metoda në kontakt dhe një imazh të forcave të fërkimit të cilat janë goxha të detajuara. Në të njëjtin website me një konkurs online për imazhet më të bukura STM ka një seksion për imazhet MFA, ku këtu kemi disa prej tyre. Më të këndshmet janë rruazat e kuqe të gjakut, krateret e disa lazerave dhe sipërfaqja atomike është

goxha familjare me imazhet e STM. Ndaj, mostrat ku mund të përdorim MFA janë më të larmishme, mund të përdorim mostra jo përcjellëse, mostra biologjike, me mostra krio, me viruse etj.

Avantazhi kryesor i MFA është sepse mund të shikojmë çdo lloj mostre duke marrë imazhin real të sipërfaqjes dhe jo densitetin elektrik apo diçka tjetër të cilën mund ta merrje duke përdorur STM. Rezolucioni i imazhit është në nivel atomik. Si në STM mund të analizojmë fërkimin, magnetizmin, elektrostatikën apo dhe forca të tjera duke marrë një imazh për secilën prej tyre. E meta kryesore është sepse për tu ndërtuar sistemi është pak më i vështirë se një STM, siç nuk mund të kemi një sondë thjesht duke zhveshur një kabull. Ndaj është pak më komplekse dhe rezultatet e marra në metoda të ndryshme janë subjekte të intepertimeve korrekte.