

Hyrje ne dukuri sipërfaqsores; Shembuj

Dukuri të përditshme në sipërfaqe të ndryshme

Larja e rrobave

Larja e dhembëve me pastë dhe furcë

Parandalimi i ngjitjes së ushqimeve mbi enët e gatimit

Kimia e Fenomeneve Sipërfaqsores, e rëndësishme për një interval të gjerë të teknologjive

Kataliza

Prodhimi i gjysmëpërcuesve

Bojrat dhe llaqet

Produktet e konsumit si uji i pijshëm, vaji ushqimor i rafinuar, kosi, vera etj.



KARAKTERISTIKAT E OBJEKTEVE TË KIMISË KOLOIDALE

Për objektet e kimisë koloidale janë karakteristike dy tipare të përgjithshme:
heterogjeniteti dhe *dispersiteti*

- ❖ *Heterogjeniteti* është tipari që tregon praninë e sipërfaqes ndërfazore, d.m.th të shtresës sipërfaqësore; ky tipar kushtëzon edhe vetitë karakteristike të këtyre objekteve.
- ❖ *Dispersiteti* (ose thërrmimi) është tipari i dytë i objekteve koloidale, që përcaktohet nga geometria dhe përmasat e trupave.

Madhësitë karakterizuese të heterogjenitetit dhe dispersitetit

- Si masë sasiore e *heterogjenitetit* shërben *tensioni sipërfaqësor* (σ) i cili tregon energjinë që i takon njësisë së sipërfaqes ndarëse ndërfazore dhe që është një *faktor (veti) intensiv*.

Ai përcakton shkallën e heterogjenitetit, ndryshimin e bv. ndërmolekulare gjatë kalimit nga njëra fazë në tjetrën, përcakton dallimin që ekziston ndërmjet fazave që takohen. Mungesa e heterogjenitetit është e barasvlefshme me mungesën e tensionit sipërfaqësor.

- **Dispersitet** (ose shkallë dispersiteti apo thërrmimi do të quhet përmasa më e vogël a që përfton trupi në drejtimin që i bëhet thërrmimi. Dispersiteti jepet nga e anasjella e përmasës a , d.m.th. nga $1/a$, dhe shenohet me D ($D = 1/a$), dhe është *faktor (veti) ekstensiv*.

Shkalla e dispersitetit mund të shprehet edhe me sipërfaqen specifike S_{sp} . Sipërfaqja specifike është sipërfaqja ndërfazore S_{12} që i takon njësisë së vëllimit të fazës disperse V_1 , d.m.th.:

$$S_{sp} = S_{12} / V_1$$

Energjia sipërfaqësore

Produkti i tensionit sipërfaqësor (shënohet me σ (sigma)) me madhësinë e sipërfaqes S , jep energjinë sipërfaqësore:

$$G^S = \sigma * S$$

e cila është produkt i një vetie intensive me një faktor ekstensiv.

- në sajë të *heterogjenitetit* dhe *dispersitetit*, objektet që studion kimia koloidale, zotërojnë energjinë sipërfaqësore.

KLASIFIKIMI I DUKURIVE SIPËRFAQËSORE

- Në zhvillim të dukurive të ndryshme sipërfaqësore kryhet shndërrimi i energjisë sipërfaqësore në lloje të tjera energjie.
- Duke u nisur nga fakti se në çfarë lloj energjie shndërrohet energjia sipërfaqësore, mund të bëhet një klasifikim i dukurive sipërfaqësore.

$$\bullet \quad dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \Sigma \mu_i dn_i + \varphi dq$$



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.

KLASIFIKIMI I SISTEMEVE DISPERSE

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

<i>Mjedisi dispers</i>	<i>Faza disperse</i>	<i>Simb oli</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 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.

PARAMETRAT TERMODINAMIKE THEMELORE TË SHITESËS SIPËRFAQSORE

Parametrat gjeometrikë të sipërfaqes

- Shtresa sipërfaqësore e lëngut, përtërihet vazhdimisht, si rrjedhojë e lëvizjes së molekulave në brendësi të vëllimit dhe koha mesatare e qëndrimit të molekulave të ujit në sipërfaqe është rreth 10^{-7} s. Sip. ekuipotenciale.
- Sipërfaqja e trupit të ngurtë mund të mbetet për një kohë të gjatë e pandryshuar, ashtu sikurse ka qenë në çastin e formimit të saj. Sipërfaqja e trupit të ngurtë rrallëherë është ekuipotenciale.

$$S_{sp} = S_{1,2} / V \text{ ose } S_{sp} = S_{1,2} / m = S_{1,2} / V * \rho ; \text{ ku,}$$

S_{sp} – Sip. specifike; $S_{1,2}$ – sip. e kontaktit ndërfazor; V – vëllimi i fazes disperse; m – masa e fazes disperse; ρ – densiteti i fazës disperse.

Për kubin me brinjë l ; $S_{sp} = S_{1,2} / V = 6l^2 / l^3 = 6 / l$

Për grimcën sferike me diametër d ; $S_{sp} = S_{1,2} / V = \pi d^2 / (1/6 \pi d^3) = 6 / d$

ose në trajtë të përgjithshme: $S_{sp} = k/a = kD$

Koeficienti i formës dhe kurbëzimi i sipërfaqes

Ndryshimi i sipërfaqes specifike me ndryshimin e shkallës së dispersitetit (ose përmasës) varet shumë nga forma e thërmijave.

- Për cipën: $S_{sp} = S_{1,2} / V = 2A^2 / (A^2 * a) = 2/a$
- Për fijen paralelopipede: $S_{sp} = S_{1,2} / V = 4Aa / (Aa^2) = 4/a$
- Për kubin: $S_{sp} = S_{1,2} / V = 6a^2 / a^3 = 6/a$

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:

$H = 1/2 * dS/dV$; për sferën me rreze r; $H = 1/r$; për cilindrin $H = 1/2 * r$

Koeficienti i formës dhe kurbëzimi i sipërfaqes (vazhdim)

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

$$H = 1/2 * (1/r_1 + 1/r_2) ;$$

ku r_1 dhe r_2 janë rrezet e rrathëve të përfituar kur sipërfaqja pritet në pikën e dhënë me dy plane pingule me njëri-tjetrin dhe me sipërfaqen e dhënë.

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 thërrmijave</i>	<i>Sipërfaqja specifike cm^2/cm^3</i>
1	1	6
$10^{-1}(1\text{mm})$	10^3	$6*10$
$10^{-4}(1\text{mkm})$	10^{12}	$6*10^4 (6\text{m}^2/\text{cm}^3)$
$10^{-5}(0.1\text{mkm})$	10^{15}	$6*10^5 (60\text{m}^2/\text{cm}^3)$
$10^{-7}(1\text{nm})$	10^{21}	$6*10^7 (6000\text{m}^2/\text{cm}^3)$

Tensioni Sipërfaqesor

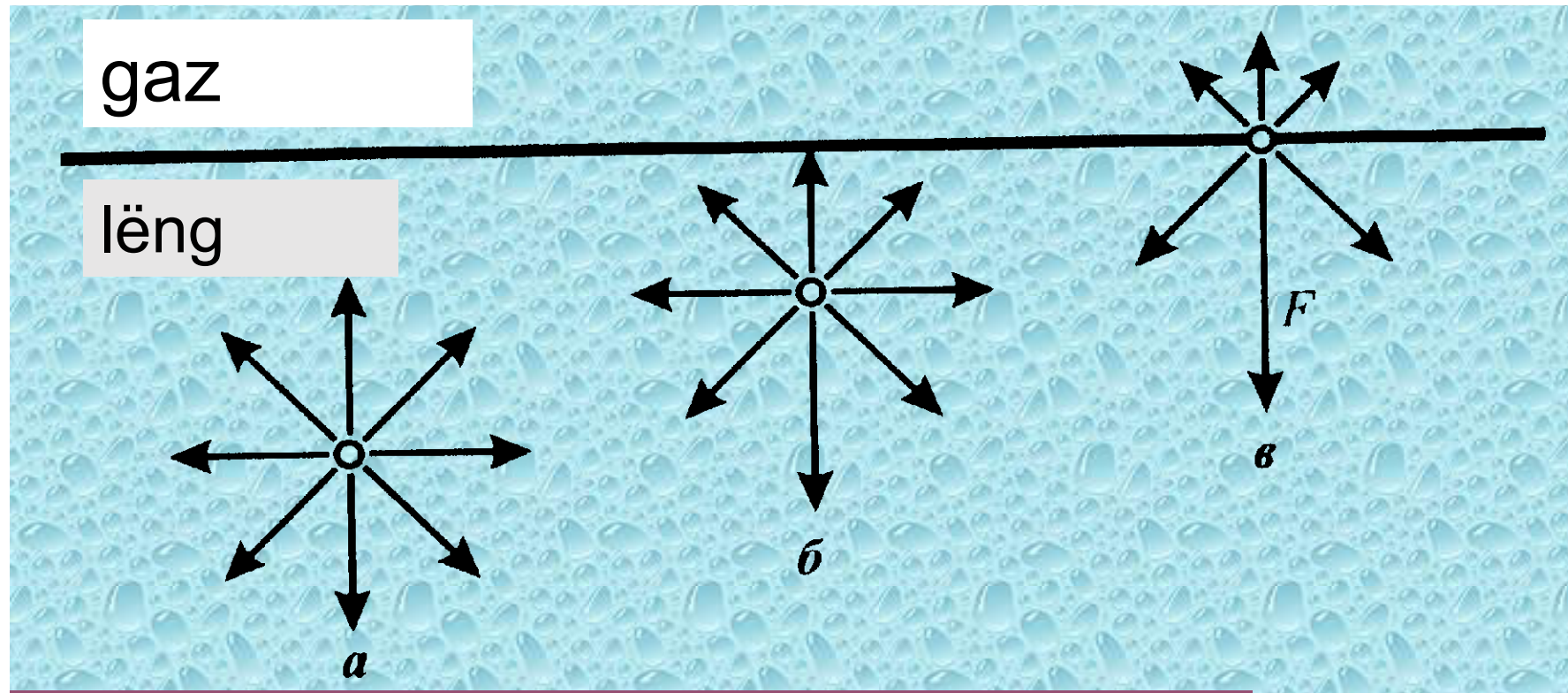
Tensioni sipërfaqësor është një efekt brenda shtresës sipërfaqësore të një lëngu që bën që ajo shtresë të sillet si një fletë elastike.

Tensioni sipërfaqësor, i përfaqësuar nga simboli σ , γ ose T , përcaktohet si forca përgjatë një vije me gjatësi njësie, ku forca është paralele me sipërfaqen, por pingul me vijën.

Prandaj tensioni sipërfaqësor matet në forca për njësi të gjatësisë. Njësia e tij në SI është njuton për meter (N/m) por edhe njësia sipas ergs që jepet në dynes për cm perdoret gjithashtu.

Një përkufizim ekuivalent është ai që përdoret në termodinamikë, sipas të cilit Tensioni Sipërfaqësor është puna e bërë për të krijuar një metër katror sipërfaqe të re kontakti ndërmjet fazave (J/m²)

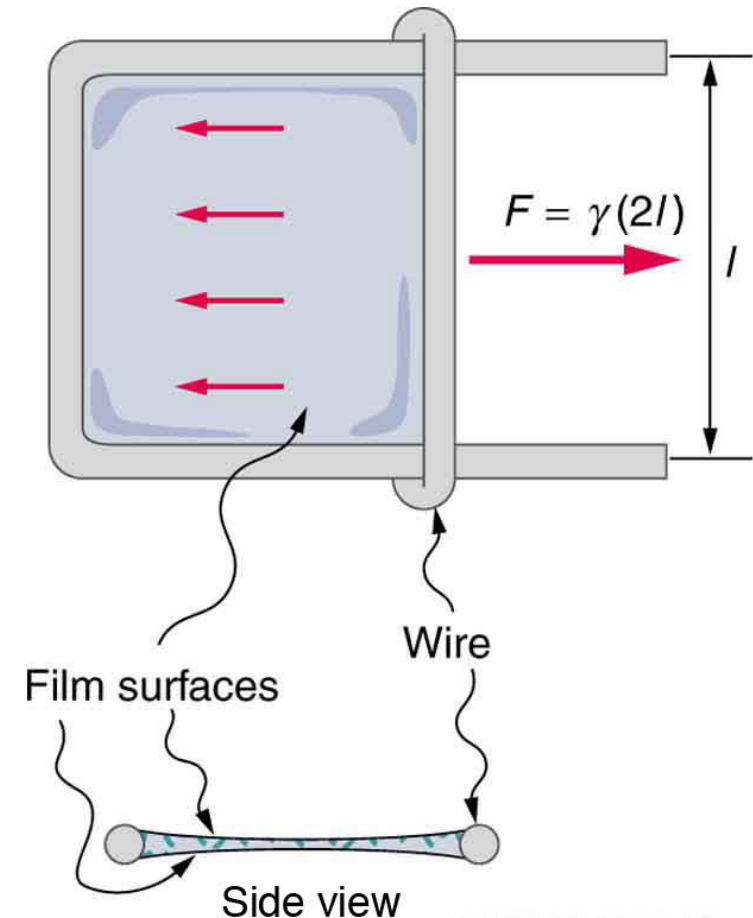
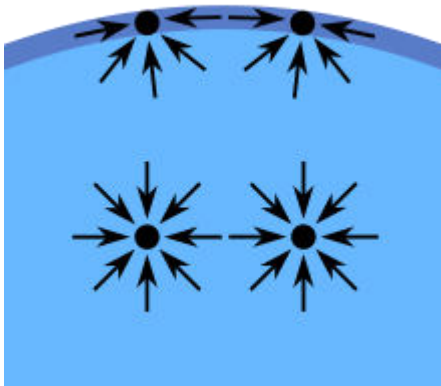
Forcat ndërmolekulare që veprojnë mbi një molekulë



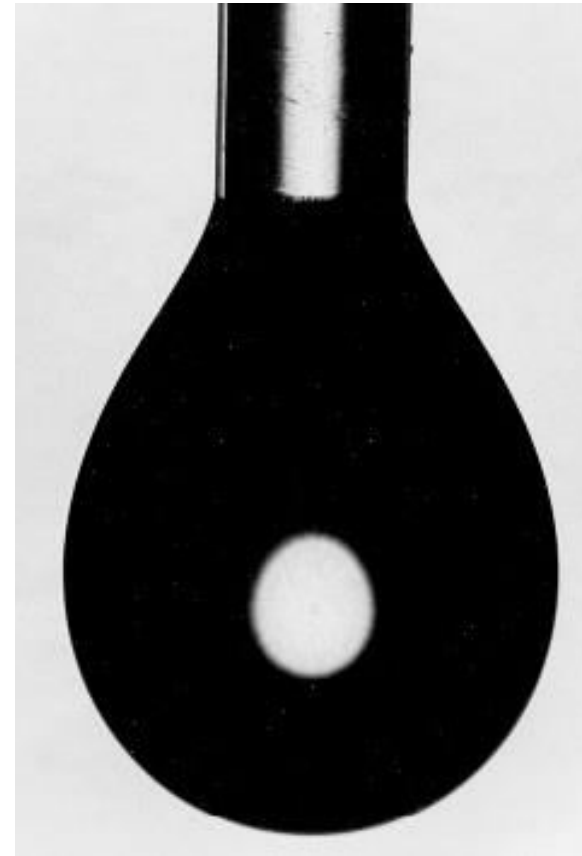
a, б) – brenda vëllimit të lëngut
в) – në shtresën sipërfaqësore

Përse drejtimi i forces së tensionit sipërfaqësor është tangent me sipërfaqen, pavarësisht se krijohet nga një force që i tërheq molekulat për nga poshtë (brendësia e fazes së kondensuar)?

Mgjthse origjina është forca rezultante që tërheq molekulat nga brenda fazes së kondensuar, efekti i saj është të minimizojë numrin e molekulave në sipërfaqe. Kështu krijon forcë tangenciale të kontraktimit, që i reziston shtrirjes (zmadhimit) të sipërfaqes. Për këtë arsye, sipërfaqja është nën tension.



Drops of liquid in a state of weightlessness takes the form of sphere



Tensioni sipërfaqësor dhe ndërfaqësor

Dihet mirë se forcat tërheqëse me rreze të shkurtër ekzistojnë midis molekulave dhe janë përgjegjëse për ekzistencën e gjendje e lëngët. Fenomenet e tensionit sipërfaqësor dhe ndërfaqësor (ndërfaqësor) shpjegohen lehtësisht me anë të këtyre forcave. Molekulat të cilat ndodhen brenda fazës së lëngët, mesatarisht, i nënshtrohen forcave të barabarta tërheqëse në të gjitha drejtimet, ndërsa ato të vendosura, për shembull, në një ndërfaqe të lëngut-ajrit përjetojnë forca tërheqëse të paekuilibruara duke rezultuar në një forcë që i tërheq nga brenda lëngut.

Sa më shumë molekula do të lënë sipërfaqen e lëngut për brendësinë e lëngut; sipërfaqja do të tentojë të tkurret në mënyrë spontane. Për këtë arsye, pikat e lëngut dhe flluskat e gazit priren të marrin një *formë sferike*.

Mbledhja e forcave ndërmolekulare në ndërfaqet.

Forcat ndërmolekulare me rreze të shkurtër që janë përgjegjëse për tensionet sipërfaqësore / ndërfaqësore janë *forca të van der Waals-it* (në veçanti, forcat e dispersionit (shpërhapjes) të Londonit, të cilat janë universale) por mund të jenë edhe *lidhje hidrogjenore* (si, për shembull, në ujë) dhe *lidhje metalike* (si, për shembull, në rastin e mërkurit). Vlerat relativisht të larta të tensioneve sipërfaqësore të ujit dhe mërkurit (shih Tabelën) pasqyrojnë përkatësisht kontributet e lidhjes hidrogjenore dhe lidhjes metalike.

Përkufizimi termodinamik i tensionit sipërfaqësor

Tensioni sipërfaqësor është faktor *intensiv* i energjisë sipërfaqësore.

Përkufizimi termodinamik i tensionit sipërfaqësor bëhet duke u nisur nga ekuacioni që bashkon parimin e parë dhe të dytë të termodinamikës. Ky ekuacion, në lidhje me ndryshimin e energjisë së Gibbsit G dhe të energjisë së brendshme U , merr 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:

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

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.

Përkufizimi termodinamik i tensionit sipërfaqësor (vazhdim)

Tensioni sipërfaqësor mund të shprehet edhe si derivat i pjesshëm i potencialeve të tjera në lidhje me sipërfaqen ndarëse ndërfazore, duke mbajtur konstante parametrat përkatës:

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

Tensioni sipërfaqësor preferohet të shprehet si derivat i pjesshëm i energjisë së Gibbsit, në T dhe p janë konstante. 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:

$$G = G_s * s \text{ ose } dG = d(G_s * s) \text{ dhe atëherë kemi } \sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta s} \right) = G_s + s \left(\frac{\delta G_s}{\delta s} \right)$$

Për lëndë të pastra individuale ($\delta G_s / \delta s = 0$.)

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.

Table 4.1 Surface tensions and interfacial tensions against water for liquids at 20°C (in mN m⁻¹)

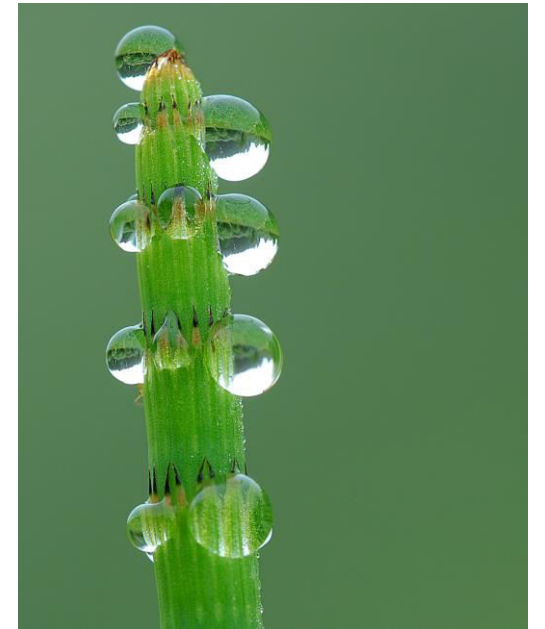
<i>Liquid</i>	γ_0	γ_i	<i>Liquid</i>	γ_0	γ_i
Water	72.8	—	Ethanol	22.3	—
Benzene	28.9	35.0	<i>n</i> -Octanol	27.5	8.5
Acetic acid	27.6	—	<i>n</i> -Hexane	18.4	51.1
Acetone	23.7	—	<i>n</i> -Octane	21.8	50.8
CCl ₄	26.8	45.1	Mercury	485	375

PARAMETRAT TERMODINAMIKE THEMELORE TË SHITESËS SIPËRFAQSORE

FORCAT E KOHEZIONIT

- Kohezioni është forca tërheqëse ndërmolekulare që vepron midis dy pjesëve ngjitur të një substance, veçanërisht të një lënde të ngurtë ose të lëngshme. Është kjo forcë që mban një pjesë të materies së bashku.

- Kur dy molekula janë afër njëra-tjetrës, ato tërhiqen; kur janë larg, ata tërhiqen; dhe kur ata janë në një distancë të ndërmjetme, energjia e tyre e mundshme është në minimum, duke kërkuar që shpenzimi i punës ose t'i përafrojë ose t'i ndajë ato. Kështu, kërkohet punë për të shkëputur dy objekte në kontakt intim, qofshin ato të materialit të njëjtë ose të ndryshëm.



FORCAT E KOHEZIONIT (vazhdim), Matja eksperimentale e F kohezionit

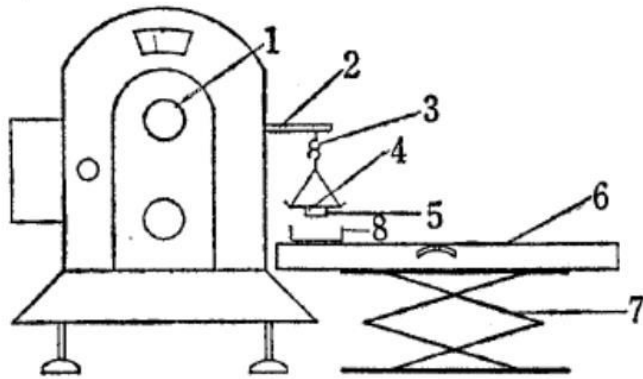


Fig. 1. Apparatus for Measurement of Cohesion

1: torsion dial, 2: balance beam, 3: hook;
4: aluminium pan, 5: brass disk, 6: water-level, 7: jack, 8: plastics vessel

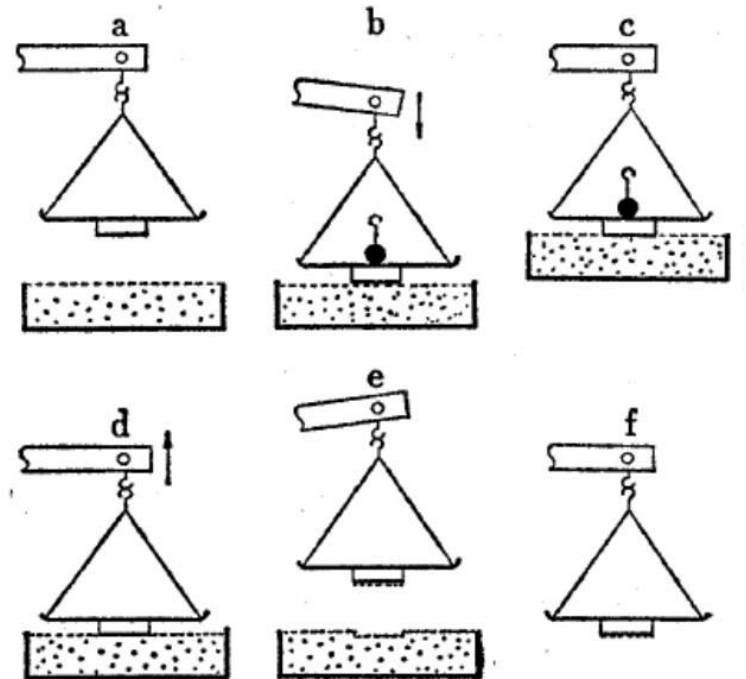


Fig. 2. Operation of the Apparatus

a: Pan, disk and adhering agent are weighed together.
b: A loading weight is placed on the pan, the torsion dial being kept at the position of reading in a.

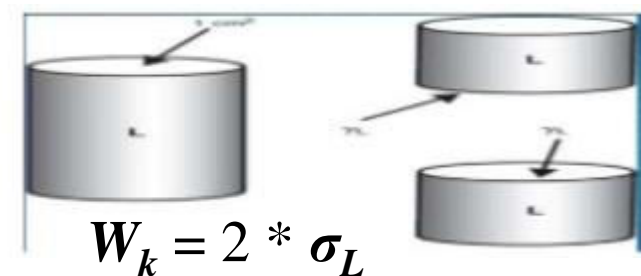
c: Lift up the sample bed, so that its surface makes contact with the disk and the balance beam returns to its zero-position.
d: A loading weight is removed from the pan and beam is pulled up by rotating the torsion dial.

e: Reading is made when the disk springs upward.
f: Pan, disk, adhering agent and particles stuck on the disk are weighed together.

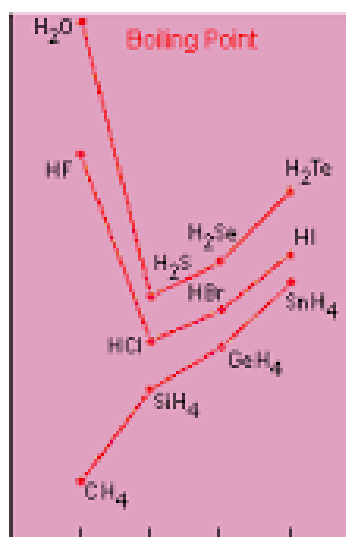
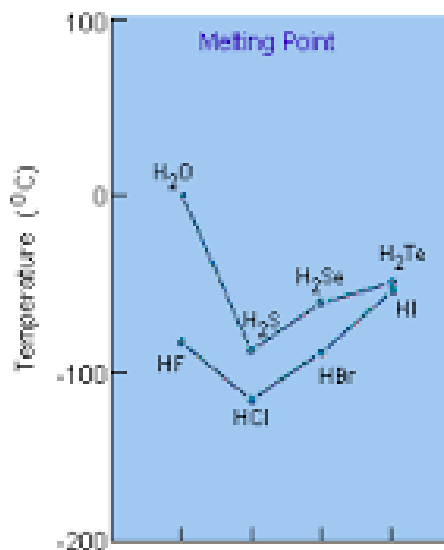
Hisashi Fukuzawa, Shintaro Kimura,: "Cohesion of Particulate Solids. I. Measuring Method for Cohesive Force", Yakugaku Zasshi, Vol 92 (1), pp. 42-50, 1972.

Kohezioni dhe parametrat termodinamikë që e karakterizojnë

- 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.



- 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



$$\Delta H_a = \Delta G_a + T\Delta S_a,$$

në ekuilibër ku $P, T = C$ -te;

$$\text{kemi } \Delta G_a = 0, \text{ dhe } \Delta H_a = T\Delta S_a$$

As might be expected, substances such as metals with high boiling points ($T_B > 2000^\circ\text{C}$) usually have high surface energies ($\gamma > 1000 \text{ mJ m}^{-2}$), while lower boiling point substances have progressively lower surface energies. For example, for mercury: $\gamma \approx 485 \text{ mJ m}^{-2}$, $T_B \approx 357^\circ\text{C}$; for water: $\gamma \approx 73 \text{ mJ m}^{-2}$, $T_B \approx 100^\circ\text{C}$; for argon: $\gamma \approx 13.2 \text{ mJ m}^{-2}$, $T_B \approx 186^\circ\text{C}$; and for hydrogen: $\gamma \approx 2.3 \text{ mJ m}^{-2}$, $T_B \approx 253^\circ\text{C}$.

It is important to appreciate that when the process of increasing the surface area of a medium takes place in a foreign vapor, such as laboratory air, some adsorption of vapor may take place on the newly created surface. This has the effect of lowering γ_S and γ_L from their values in a vacuum, and the surface energies in vapor are denoted by γ_{SV} and γ_{LV} . For example, when mica is cleaved in high a vacuum the surface energy is $\gamma_S \approx 4500 \text{ mJ m}^{-2}$, but when cleaved in humid laboratory air it falls to $\gamma_{SV} \approx 300 \text{ mJ m}^{-2}$ (Bailey et al., 1970).

Kohezioni dhe parametrat termodinamikë që e karakterizojnë (vazhdim)

$$\Delta S_a = \Delta S_0 - R^* \ln (p/p_{atm}),$$

ku ΔS_0 është ndryshimi i entropisë gjatë avullimit në T vlimit; p_{atm} është shtypja e avullit e barabartë me shtypjen atmosferike.

- Sa më e lartë W_k (dhe σ), aq më e vogël është edhe shtypja e avujve p të ngopur të lëndës (pra edhe fugaciteti) në temperaturën e dhënë.

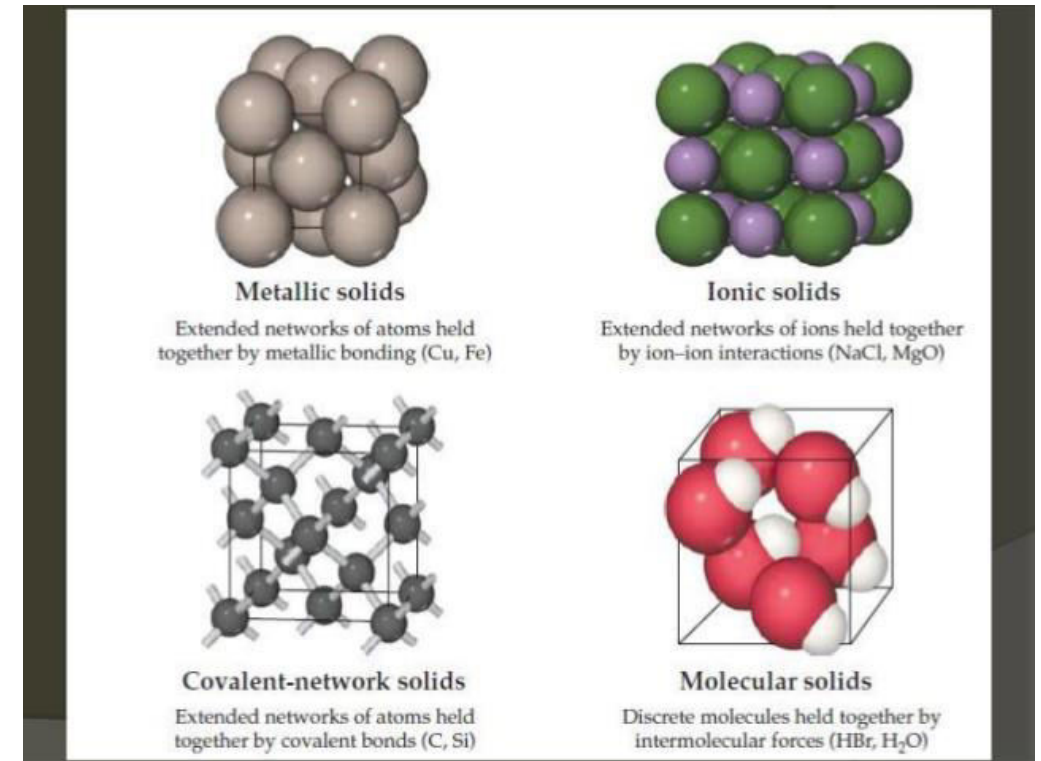
Në vlim kemi $p = p_{atm} \approx 1$ dhe : $L = T_{vl} \Delta S_0$ ose $L T_{vl} = \Delta S_0$;

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).

- 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).

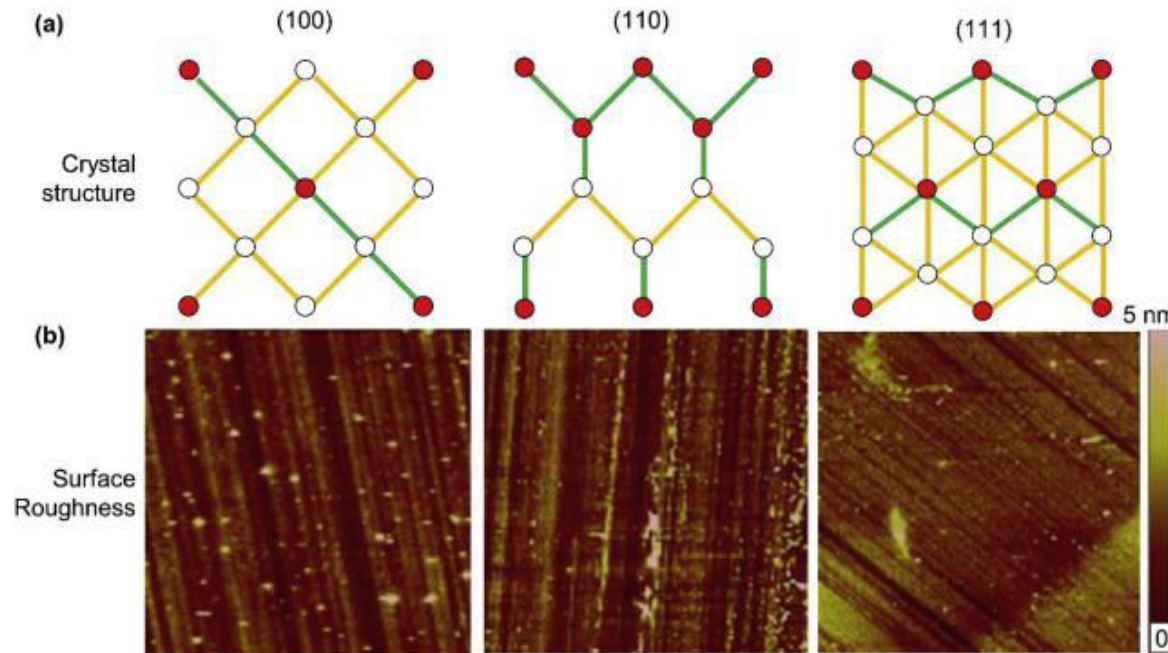
Kohezioni dhe parametrat termodinamikë që e karakterizojnë (vazhdim)

- Vecoria e gjendjes termodinamike të shtresës sipërfaqësore të trupave rrjedh nga ndryshimi në bv. ndërmolekulare në sipërfaqe (σ , pangopshmëria, moskompensimi) me ato në brendësi (kohezioni).
- Për lëngjet dhe shumicën e trupave të ngurtë kohezioni kryhet përmes forcave Van der Waals-iane dhe lidhjeve hidrogjenore, dhe po këto ofrohen nga sipërfaqet e tyre pas këputjes së bv. kohezive
- 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).



Kohezioni dhe parametrat termodinamikë që e karakterizojnë (vazhdim)

Struktura kimike dhe kristalografike e faqeve të ndryshme të të njëjtit kristal është e ndryshme. Paketimit të ngjeshur i përgjigjet një G^s dhe aftësi reaguese më e vogël.



Ndikimi i orientimit të kristaleve të diamantit në ashpërsinë dhe aktivitetin e sipërfaqes së tyre

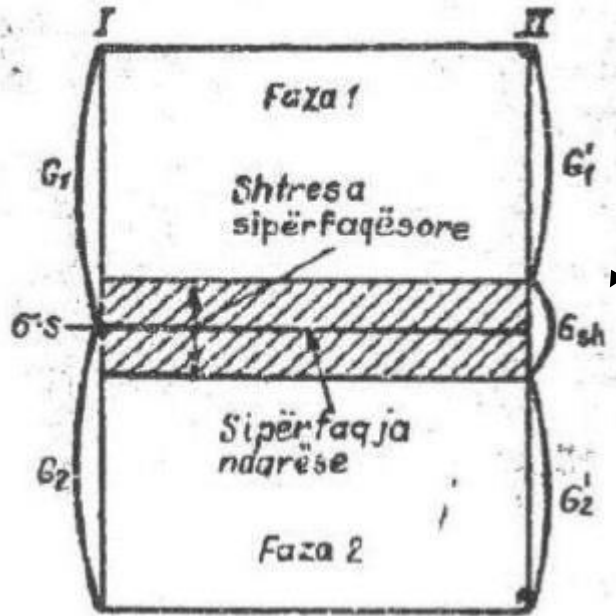
Energjia e brendshme sipërfaqësore specifike

Metoda e madhësive
shtesë e Gibbs-it

$$G = G_1 + G_2 + \sigma_s$$

Metoda e shtresave me trashësi të fundme

$$G = G_1' + G_2' + G_{sh} = G_1' + G_2' + G_{sh}^V + \sigma_s$$



përdoret kryesisht metoda e madhësive shtesë e Gibbsit

$$H = G + TS \quad U_s = G_s + TS_s$$

$S_s = q_s / T$; ku q_s është nxehtësia e formimit të njësisë së sipërfaqes (në procesin e prapsueshëm)

$$U_s = \sigma + q_s$$

$$dG_s = -S_s dT \text{ ose } (\delta G_s / \delta T)_p = -S_s = -q_s / T$$

$U_s = \sigma - T^*(\delta \sigma / \delta T)_p$ - ek. i Gibbs-it, nga ku rrjedh se për të përcaktuar energjinë e plotë sipërfaqësore duhet të dihet varësia e tensionit sipërfaqësor nga temperatura.

Energjia e brendshme sipërfaqsore specifike (vazhdim)

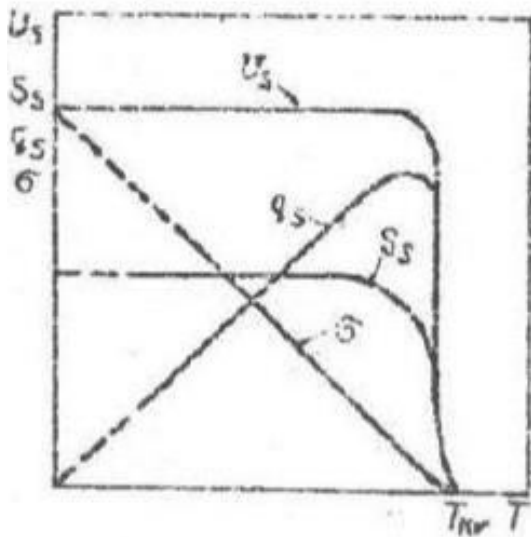
$$(\delta G_s / \delta T)_p = (\delta \sigma / \delta T)_p < 0$$

$$\sigma_T = \sigma_0 - a\Delta T \text{ prej nga } a = -\delta \sigma / \delta T$$

Për ujin; $-\delta \sigma / \delta T = 0.1544 \text{ mJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, dhe $U_s = 72 - 298 * (-0.154) \approx 118 \text{ mJ}/\text{m}^2$

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

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



Lënda	$U_s, \text{mJ}/\text{m}^2$	$\sigma, \text{mJ}/\text{m}^2$	$TS_s, \text{mJ}/\text{m}^2$
Hekzan	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
Mërkur	542.0	473.50	68.50

Adezioni, lagia dhe rrjedhja e lëngjeve

Adezioni siguron një lidhje me fortësi të caktuar ndërmjet trupave dhe kjo lidhje shkaktohet nga forca ndërmolekulare.

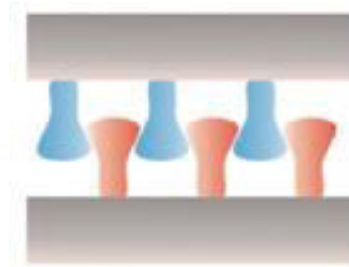
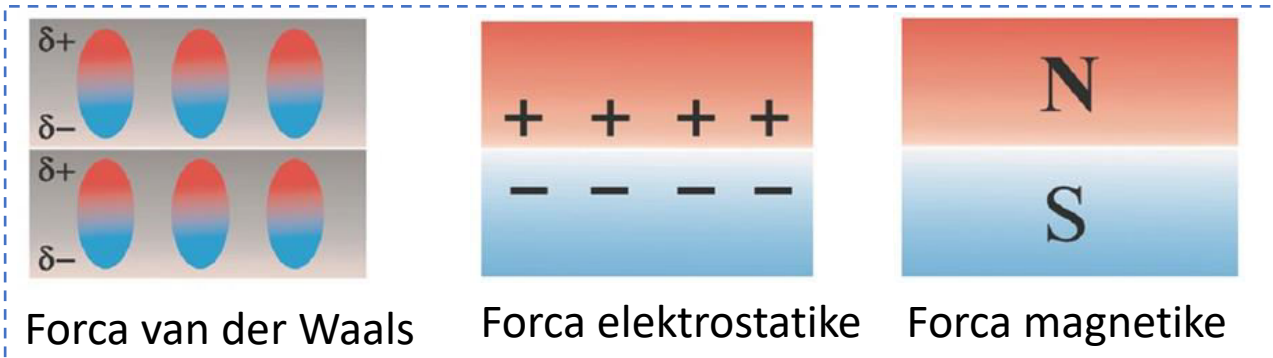
Dallojmë disa lloje adezioni: adezion ndërmjet dy lëngjeve, ndërmjet një lëngu dhe një trupi të ngurtë dhe ndërmjet trupave të ngurtë.

Lagia dhe rrjedhja kërkojnë që një nga fazat të jetë në gjëndje të lëngët. Ato shkaktohen nga bashkëveprimi adeziv.

Si rregull, adezioni dhe lagia shoqërojnë njëri- tjetrin dhe karakterizojnë bashkëveprimin ndërfazor.

Ngjitja e materialeve, mbivendosja e llakëve dhe mbulesave inorganike, përfitimi i materialeve me bazë lidhëzash dhe mbulesash (betone, goma) saldimi 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.

Përshkrimi i llojeve dhe karakteristikave të bashkëveprimeve adezive kryesore



Ndërfutje mekanike
nëpërmjet efektit të formës

a) Forca sipërfaqësore dhe të fushës.

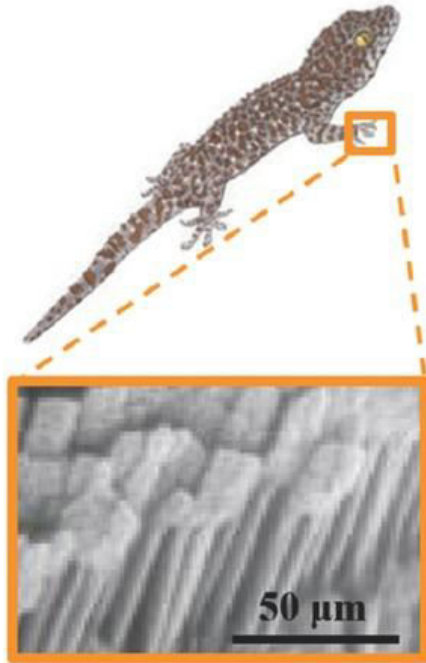


Forca vakumi (thithëse)

b) Ura lidhëse ndërmjet materialeve të ndryshme

Shembuj të adezionit në krijesa dhe strukturat e tyre adezive

a) Gecko foot hair



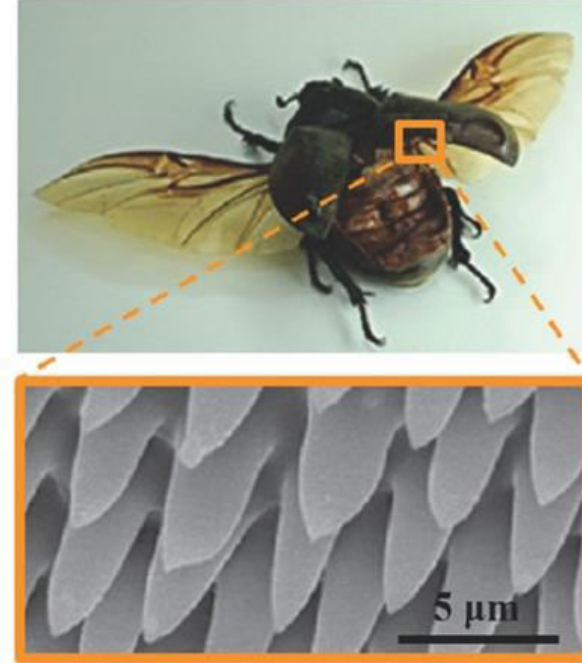
b) Frog toe pad



c) Mussel byssus



d) Beetle wing-locking

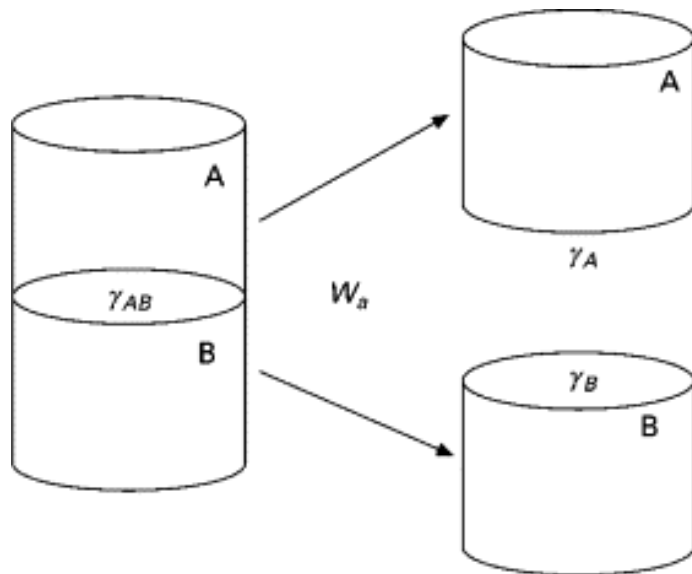


a) Gecko, lëkura e gishtave të këmbëve ka veti superhidrofobike, vetëpastruese dhe adezive të kthyeshme për shkak të fijëzave (microsetae dhe nanospatulae) b) Lëkura e gishtave të këmbës së bretkosës së pemës tregon adezion të kthyeshëm nën kushte të lagështisë që vijnë nga shputa të buta të ndara nga kanale të cekta (në shkallë nano/mikrometrike) dhe mukoza të sekretuara nga gjendrat. c) Fijet e molusqeve ngjiten fort mbi pothuaj çdo sipërfaqe nënujore për shkak të tufave me fijëza që përbëhen secila nga pllaka adezive; d) bashkuesit e krahëve me trupin tek brumbulli tregojnë lidhje që vijnë nga mikroqime të përkulura lehtësisht në një drejtim me adezion të kthyeshëm

Puna e adezionit

Lidhja e punës së adezionit dhe tensionit sipërfaqësor krijohet duke supozuar dy faza të kondensuara A dhe B në figurën (a), që e kanë sipërfaqen në kufi me ajrin, të barabartë me njësinë. Këto substanca mund të jenë dy lëngje ose një lëng dhe një trup i ngurtë. Kur puqen këto sipërfaqe ndodh adezioni. Meqënëse sistemi bëhet dyfazor lind tensioni ndërfazor i barabartë me γ_{AB} ($\sigma_{2,3}$).

Si rrjedhojë e kësaj energjia fillestare e Gibbsit e sistemit do të zvogëlohet aq sa është puna e adezionit, d.m.th.

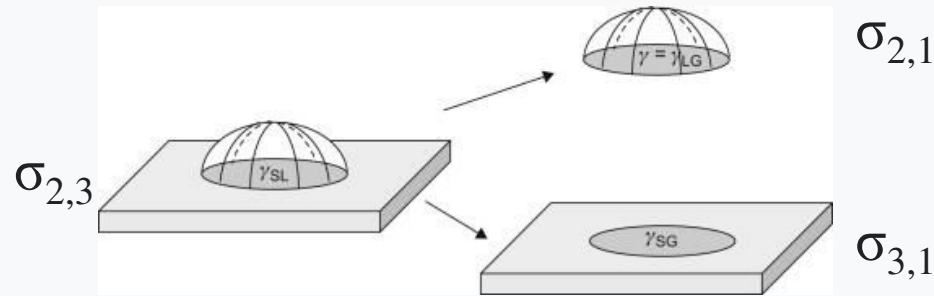


$$\Delta G + W_a = 0 \text{ ose } W_a = -\Delta G$$

Përkufizimi grafik i punës së adezionit

Puna e adezionit (vazhdim)

- Puna e adezionit (ngjitjes) W_a është puna që duhet të bëhet për të shkëputur nga njëra tjetra dy fazat ngjitur 2 dhe 3 sipas sipërfaqes ndërfazore lëng-lëng ose lëng-ngurtë nëpërmjet një procesi të prapsueshëm.
- Thënë ndryshe, është energjia e cila lirohet gjatë procesit të lagjes. **Njësia e matjes** së punës së adezionit (ngjitjes) është J/m^2 .



Arsyetimi:

- Kur një fazë laget nga një tjetër, dy sipërfaqet ekzistuese më parë zhduken, si rezultat i së cilës clirohet energji për shkak të tenseve përkatese sipërfaqësore γ_{LG} ($\sigma_{2,1}$) dhe γ_{SG} ($\sigma_{3,1}$).
- Puna e adezionit jepet nga ekuacioni i mëposhtëm: $W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$.
- Puna e ngjitjes është një masë e forcës së b.v. midis dy fazave. Njohja e saj është e rëndësishme për procese të tilla si veshja, lyerja, pastrimi, shtypshkrimi, veshja hidrofobe ose hidrofile, lidhja, shpërhapja (dispergimi) etj.

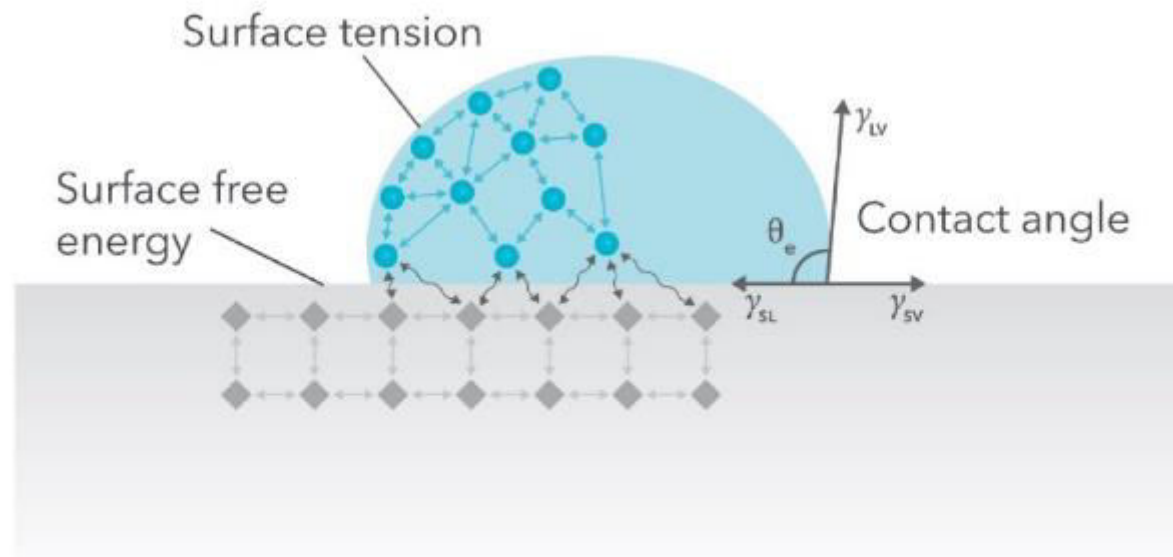
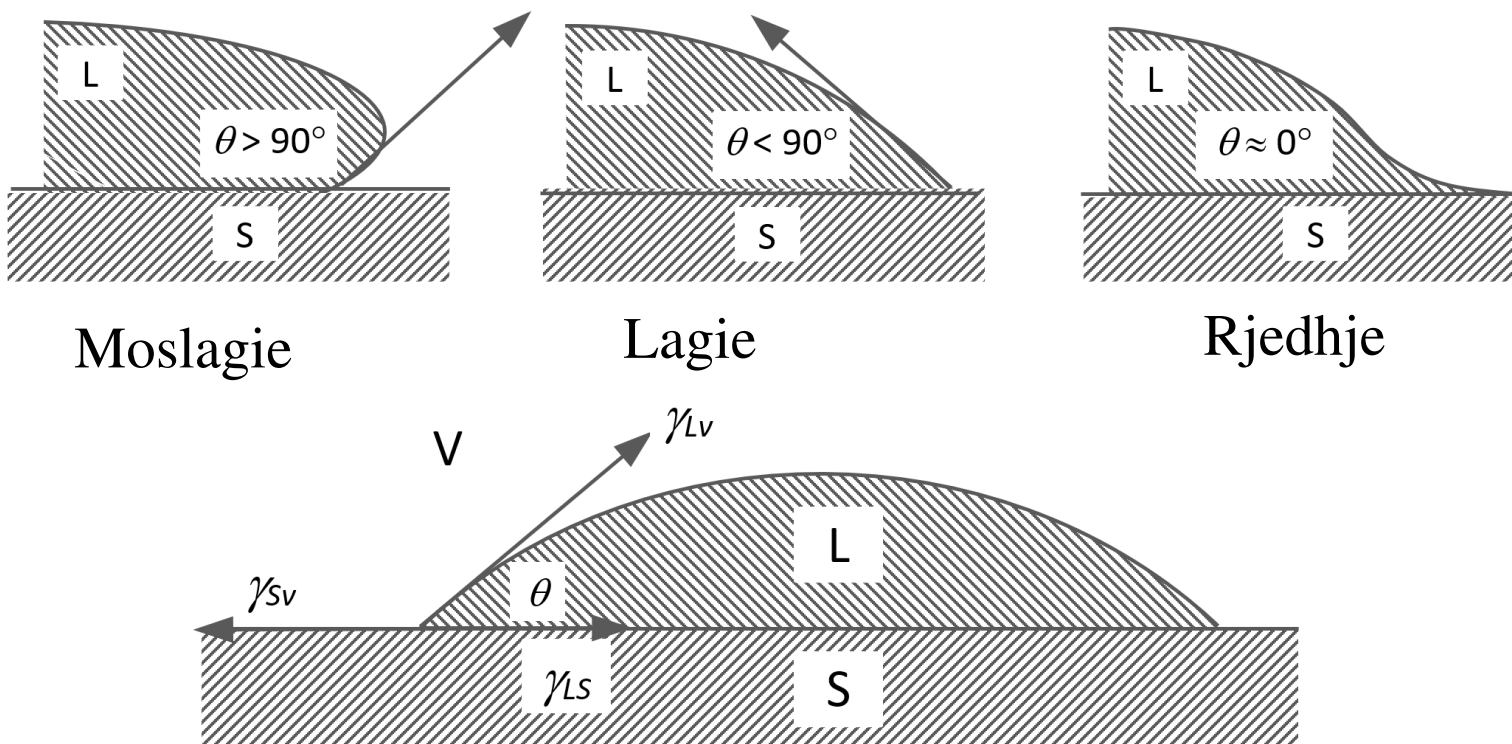


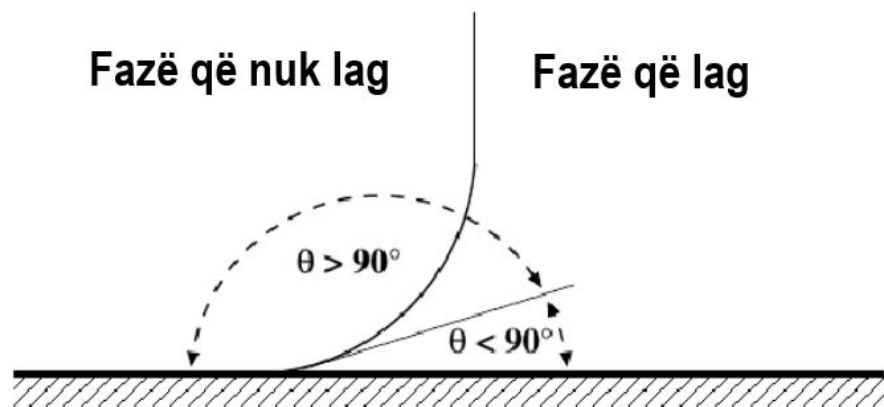
Fig. 1 – Schematic of a sessile drop and the balance of surface tensions at the three-phase contact line.

Lagia dhe Rjedhja



Lagie e pjesshme me kontakt të tre fazave (ngurtë, e lëngët dhe e gaztë)

Lagia dhe këndi i lagies

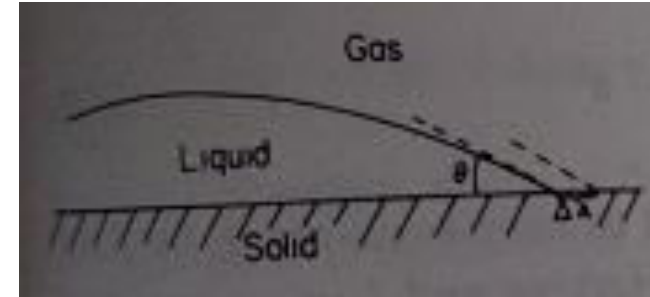


Ekuacionet Young, dhe Young-Dupre

- Në të shumtën e rasteve, një lëng i vendosur mbi një trup të ngurtë nuk e lag atë plotësisht, por mbetet në trajtën e një pike me kënde të përcaktuara kontakti ndërmjet lëngut dhe fazës së ngurtë.
- Ndryshimi në energjinë e lirë të Gibbs-it specifike të sipërfaqes ΔG^S , që shoqëron një lagje të mëtejshme të fazës së ngurtë nga lëngu në një sipërfaqe prej ΔS_{ip} , është;

$$\Delta G^S = \Delta S_{ip} * (\sigma_{SL} - \sigma_{SG}) + \Delta S_{ip} * \sigma_{LG} * \cos(\theta - \Delta\theta)$$

$$\lim_{\Delta S_{ip} \rightarrow 0} \frac{\Delta G^S}{\Delta S_{ip}} = 0 ; \text{ në ekuilibër}$$



$$\sigma_{SL} - \sigma_{SG} + \sigma_{LG} * \cos \theta = 0 \quad \text{ose} \quad \sigma_{LG} * \cos \theta = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \quad \text{ekuacioni i Young}$$

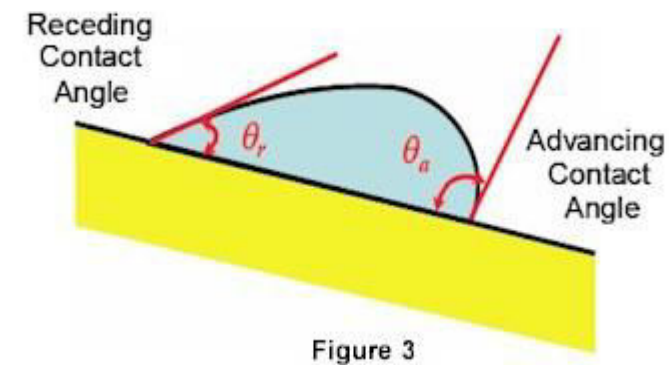
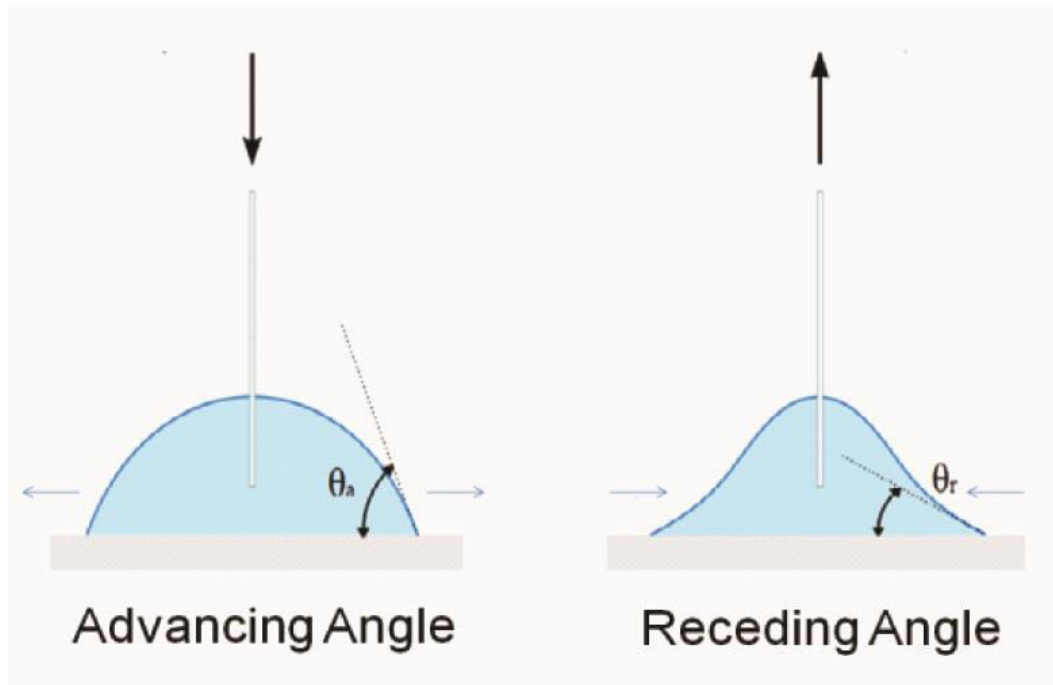
$$W_a = \sigma_{LG} + \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$$

$$\text{nga rrjedh se puna e adezionit} \quad W_{SLG} = W_a = \sigma_{LG} * (1 + \cos \theta) \quad \text{ekuacioni i Young-Dupre}$$

Lidhja e punës së adezionit me këndin e lagies

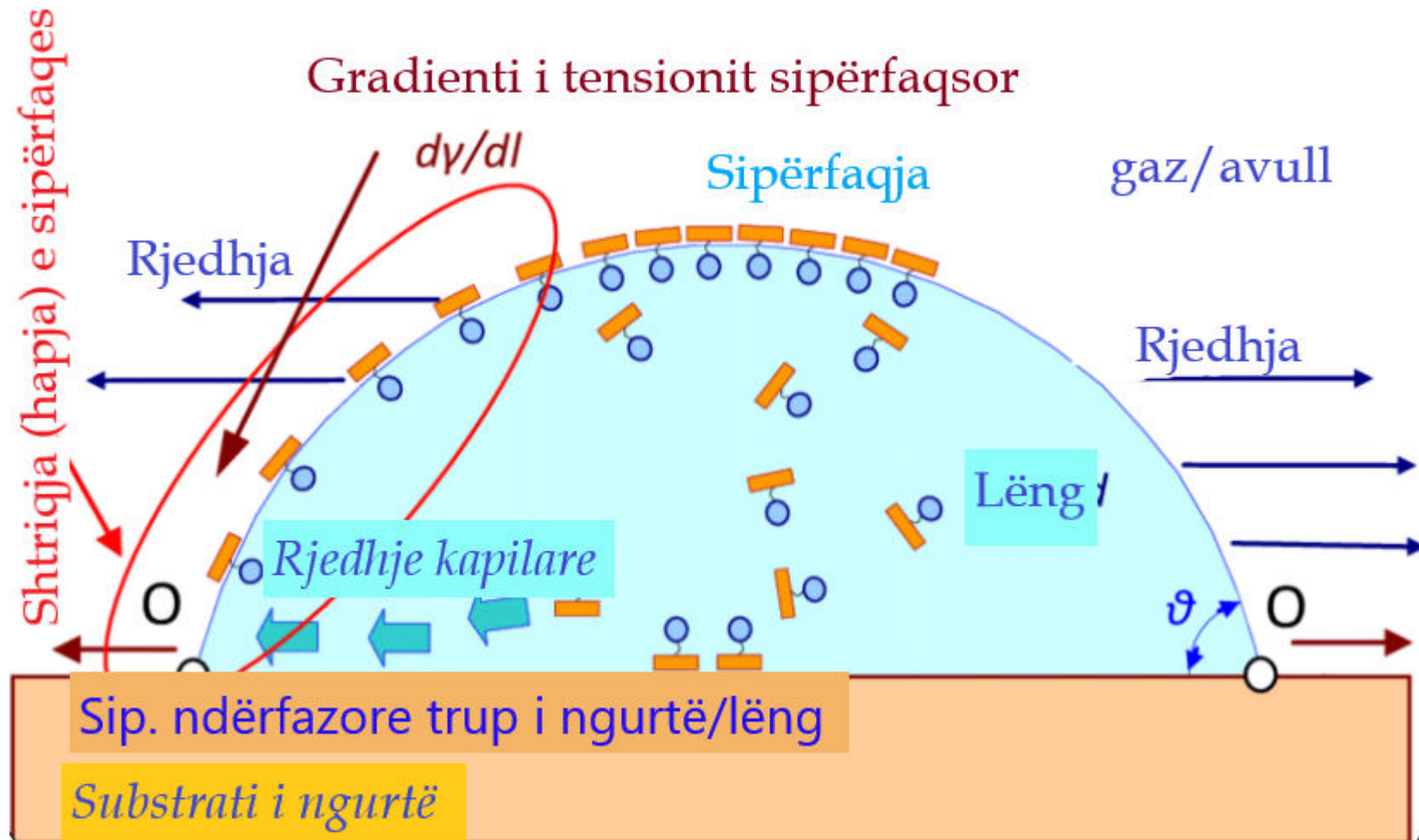
$$\frac{W_a}{\sigma_{LG}} = 1 + \cos \Theta \quad ose \quad \frac{W_a}{W_K} = \frac{1 + \cos \Theta}{2}$$

Lagia e trupave te ngurtë realë



Histerezia e lagies, këndi i kontaktit i rjedhjes dhe i tërheqjes në lagien e trupave të ngurtë realë

Fenomeni i lagies (rjedhjes)



LAGIA DHE KAPILARITETI

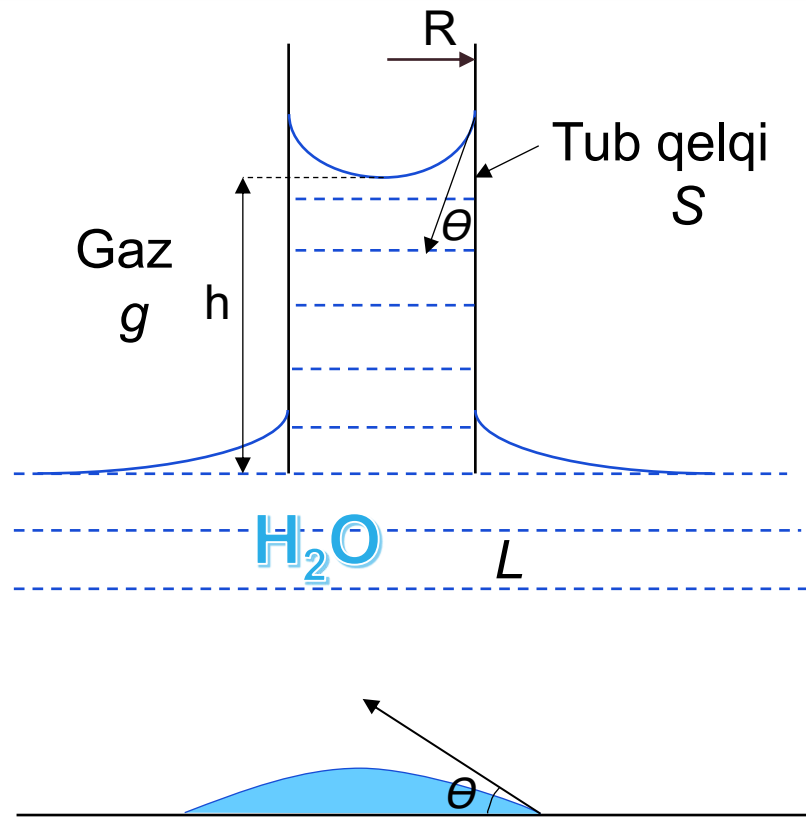
2020 - 2021

Shembuj

- Shembuj të kapilaritetit në natyrë dhe aplikime:
 - Farat e thata mbijnë pjesërisht nga mufatja, që është ujëthithja në kapilarët brenda tyre të përbëra nga amidon, proteina, celulozë, lignin që bv. mirë me ujin.
 - Ndalimi i ujit rrit vëllimin imbibant, i cili rezulton në presion imbibitional (IP). Vlera e një presioni të tillë mund të demonstrohet nga copëtimi i shkëmbinjve duke futur kërcell të thatë druri në të çarat e tyre dhe duke i lagur në ujë, një teknikë e përdorur nga egjiptianët e hershëm për të copëtuar blloqe guri.

<https://www.youtube.com/watch?v=tPMjVVGLEZM>

Lagia dhe ngjitja kapilare



$$I = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$$

↑
parametri i mufatjes

Lëngu ngjitet nëse $I > 0$

Nga ekuacioni i Young kemi:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{Lg} * \cos \theta$$

↑
Këndi i kontaktit (lagies)

Ngjitja kapilare ndodh kur:

$\theta < 90^\circ$, kushti i lagies

Përcaktimi i ngjitjes/zbritjes kapilare

Energjia e shtyllës së lëngut

$$E = \underbrace{-2 \pi R h I}_{\text{Shtesa negative në energjinë sipërfaqësore/ndërfazore}} + \underbrace{\frac{1}{2} \pi R^2 h^2 \rho g}_{\text{Shtesa positive e energjisë potenciale kundër gravitetit}} \quad mgh = V \rho g \left(\frac{1}{2} h \right)$$

Shtesa negative në energjinë sipërfaqësore/ndërfazore *Shtesa positive e energjisë potenciale kundër gravitetit*

$$\frac{dE}{dh} = -2 \pi R I + \pi R^2 h \rho g$$

$$0 = \pi R (-2 I + R h \rho g)$$

$$0 = -2 I + R h \rho g$$

→

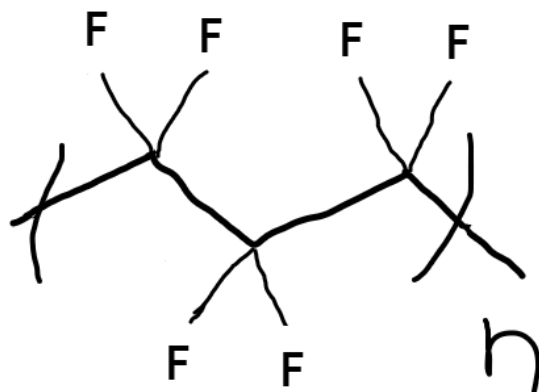
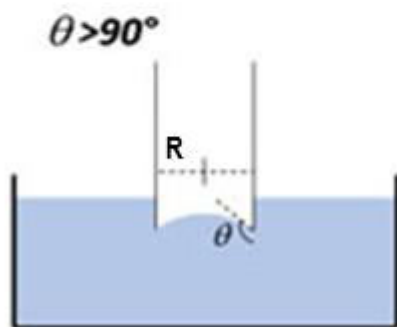
$$2 I = R h \rho g$$

$$h = \frac{2 I}{R g \rho}$$

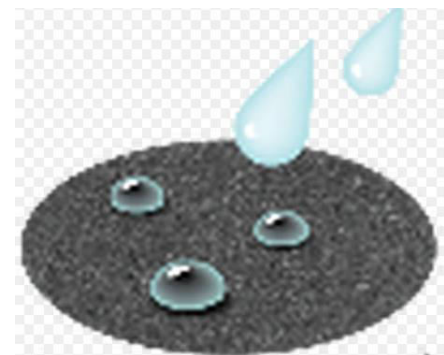
$$h = \frac{2 * \sigma_{Lg} * \cos \theta}{R g \rho}$$

Shembuj të lagies/moslagies nga uji

Moslagia në rastin e ujit brenda një kapilari prej materiali hidrofobik (p.sh. Teflon) ose të një lëngu që nuk e lag qelqin (p.sh. Hg)

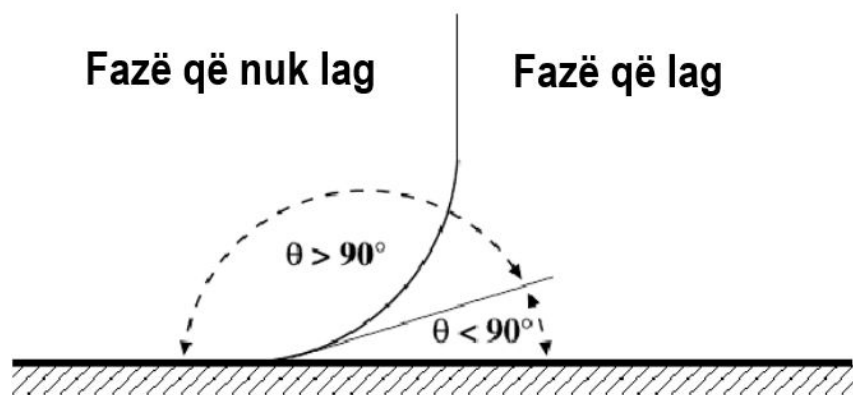


TEFLON
PoliTetraFluorEtilen



Atomi i fluorit është elektronegativ por i vogël, pak i polarizueshëm nga dipoli permanent i ujit; bv. keq me ujin

Shembuj të lagies/moslagies nga uji

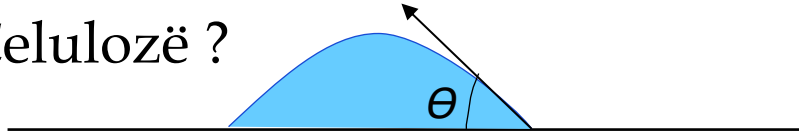


Teflon $\sigma_{SL} \gg 90^\circ$

Polietilen $\sigma_{SL} > 90^\circ$

Celulozë $\sigma_{SL} < 90^\circ$

Mbase Celulozë ?



$$\theta_{\text{H}_2\text{O}/\text{Cel}} = 45^\circ \quad \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72.8 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

Llogarisni tensionin ndërfazor $\sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Cel}}$

Young-Dupre equation

$$\sigma_{Lg} (1 + \cos\theta) = Wa = 2 * \sigma_{LS}$$

$$72.8 \frac{\text{J}}{\text{m}^2} (1 + \cos 45^\circ) = 2 * \sigma_{LS}$$

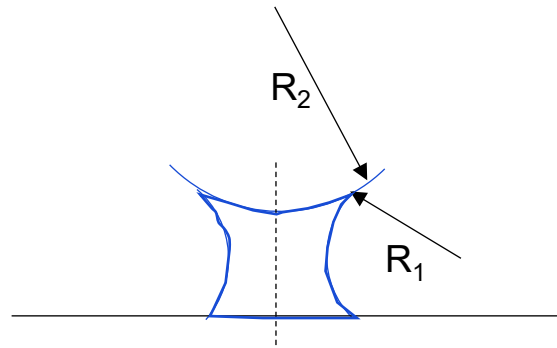
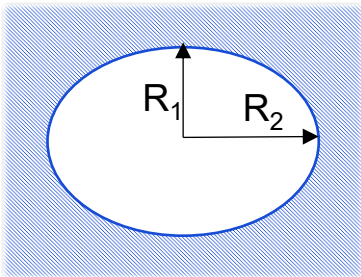
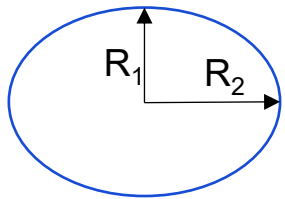
$$\rightarrow \sigma_{LS} = 62 \text{ J/m}^2$$

Sa do të ngjitet uji në një kapilar me diametër 1/2 mm?

$$h = \frac{2 \sigma_{Lg} \cos \theta}{R g \rho} = \frac{2(0.0728 \frac{\text{N}}{\text{m}})(\cos 45^\circ)}{(1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})(9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2})(0.00025 \text{ m})} = 0.4 \text{ metra}$$

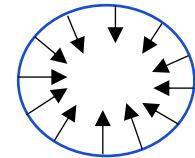
Presioni i Laplasit (Laplace)

Presioni i Laplace është diferenca e presionit ndërmjet fazes nga brenda kundrejt fazës nga jashtë një sipërfaqeje të kurbëzuar (lakuar) si psh. Një pikle, flluske ose menisku.



Presioni në drejtimin konkav e rrit presionin për nga faza brenda sipërfaqes

$$\Delta P_{sferë} = \frac{2 \sigma_{Lg}}{R}$$



$$\Delta P_{cilindër} = \frac{\sigma_{Lg}}{R}$$

$$\Delta P_{elipsoid} = \sigma_{Lg} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Presioni i shtuar (i Laplasit) në një flluskë ajri brenda sip së ujit është:

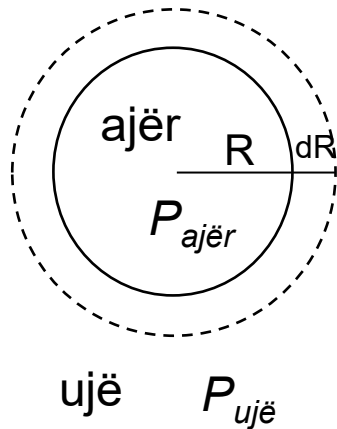
$$R = 1 \text{ mm} \longrightarrow \Delta P = 145 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)};$$

$$R = 1 \text{ } \mu\text{m} \longrightarrow \Delta P = 145 \text{ kN/m}^2 \text{ (kPa)},$$

$$R = 1 \text{ nm} \longrightarrow \Delta P = 145 \text{ kN/m}^2 \text{ (MPa)}$$

Derivimi i presionit të Laplasit

Llogarisim ndryshimin e energjisë së Helmholtz-it (punën vëllimore sipas procesit të prapsueshëm) kur sipërfaqja ndërfazore zhvendoset me dR



$$dW = -P_{ajër} dV_{ajër} - P_{ujë} dV_{ujë} + \sigma_{ujë/ajër} dSip$$

$$dV_{ajër} = 4\pi R^2 dR = -dV_{ujë}$$

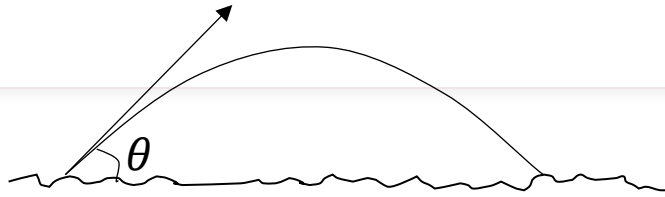
$$dSip = 8\pi R dR$$

$$dW = -P_{ajër} 4\pi R^2 dR + P_{ujë} 4\pi R^2 dR + \sigma_{ujë/ajër} 8\pi R dR$$

bëhet zero në ekuilibër

$$\Delta P = P_{ajër} - P_{ujë} = \frac{\sigma_{ujë/ajër} 8\pi R dR}{4\pi R^2 dR} = \pm \frac{2\sigma_{ujë/ajër}}{R} = H * \sigma_{ujë/ajër}$$

Lagia e sipërfaqeve të ashpra



Puna e adezionit $Wa = \sigma (1 + \cos\theta_0)$

K është koeficienti i ashpërsisë i barabartë me raportin e sipërfaqes reale të kontaktit (duke përfshirë edhe të thelluarat dhe të ngriturat), me projeksionin në planin horizontal

Ekuacioni i modifikuar Young-Dupre

$\theta_0 \equiv$ këndi i kontaktit mbi sipërfaqen e sheshtë

$\theta \equiv$ këndi i kontaktit i vëzhguar

$$\sigma(1 + \cos\theta) = K Wa$$

$$(1 + \cos\theta) = K (1 + \cos\theta_0) Wa$$

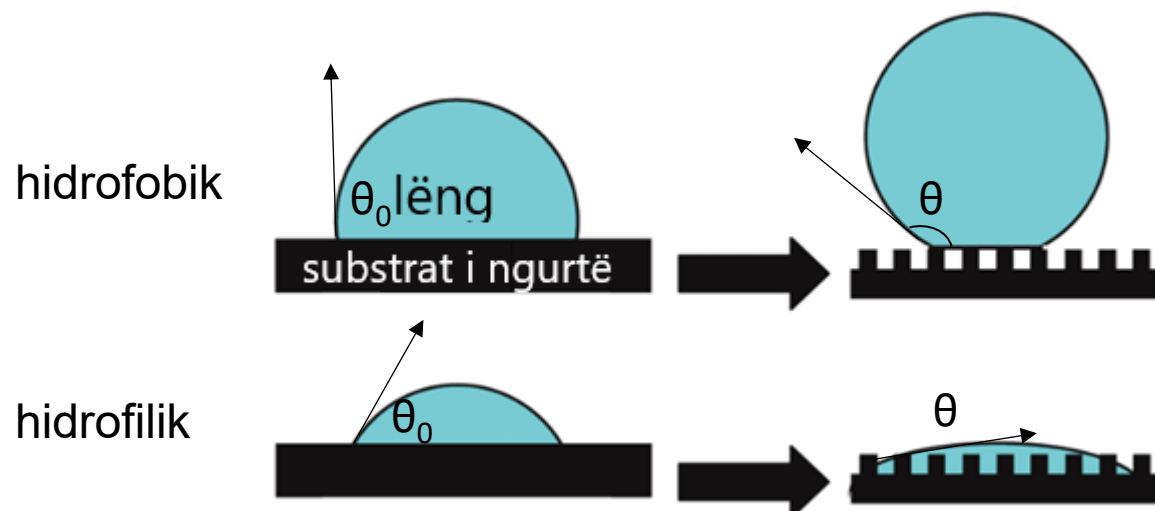
$$(1 + \cos\theta) = K (1 + \cos\theta_0)$$

Për $K > 1$ kemi $\theta < \theta_0$ dmth lagie më e mirë, sipërfaqe më e madhe kontakti se projeksioni horizontal

Për $K < 1$ kemi $\theta > \theta_0$ dmth. lagie më e paktë, ndodh kur ka ajër të mbyllur ndërmjet lëngut dhe substratit të ngurtë.

Në përgjithësi, ashpërsia e rrit hidrofobicitetin/hidrofilitetin e substratit të ngurtë

Lagia e sipërfaqeve të ashpra



Në një rast sipërfaqeje shumë hidrofobike, ku kemi:

$\theta_0 \geq 90^\circ$ dhe $K = 0.200$ atëherë $\theta = 143^\circ$
pra kemi rritje të moslagies

Në një rast substrati shumë hidrofilik, p.sh. qelq i pastër, ku kemi:

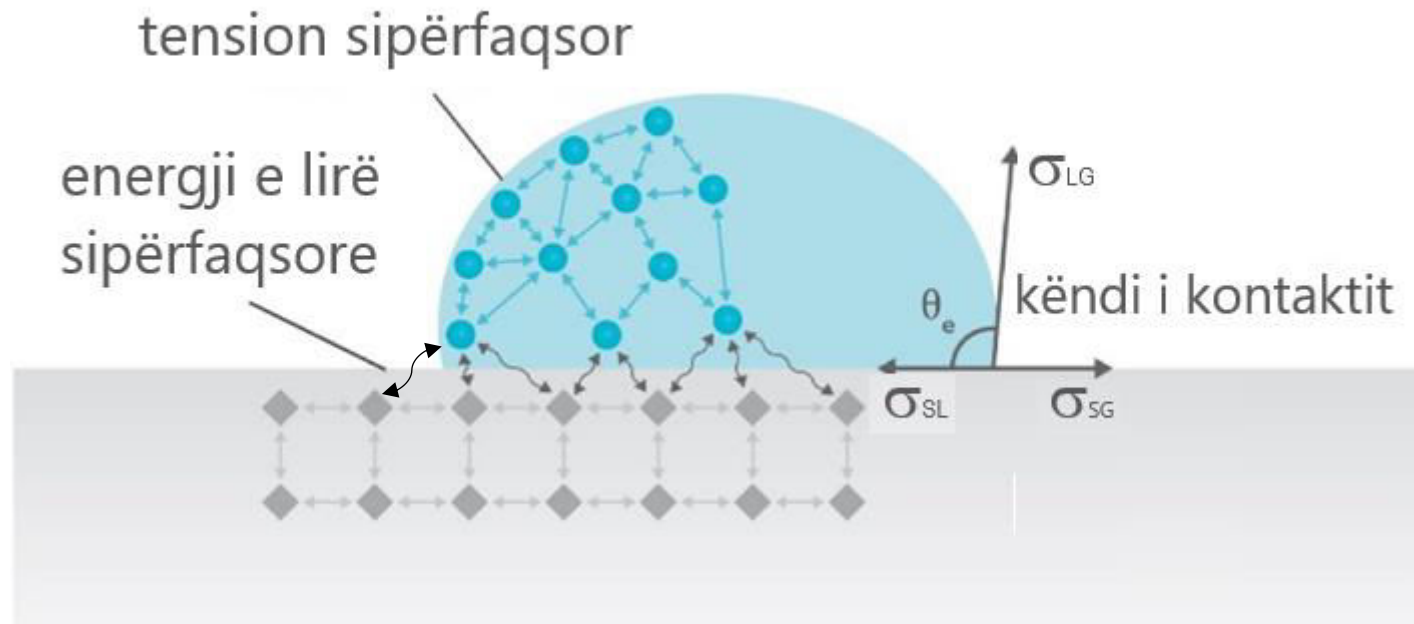
$\theta_0 = 10^\circ$ dhe $K = 1.000$ atëherë $\theta = 10^\circ$
por nëse $K = 1.008$ atëherë $\theta = 0^\circ$
pra kemi lagie të plotë

Vlerësimi i energjisë sipërfaqsome të trupave të ngurtë nëpërmjet matjes së këndit të kontaktit me lëngje

- Tensioni sipërfaqsome i lëngjeve
- Energjia e lirë sipërfaqsome e trupave të ngurtë
- Lidhja e energjisë së lirë sipërfaqsome me tensionin sipërfaqsome në sipërfaqet e ngurtë - lëng

Paraqitja e ekuilibrit të lagies

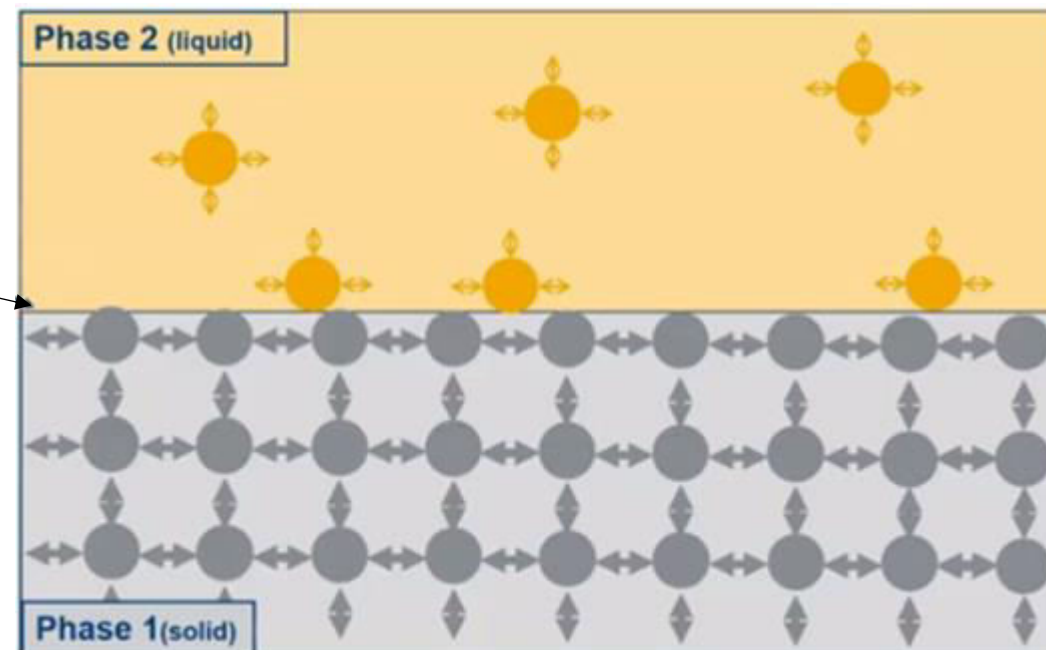
$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} * \cos\theta$$



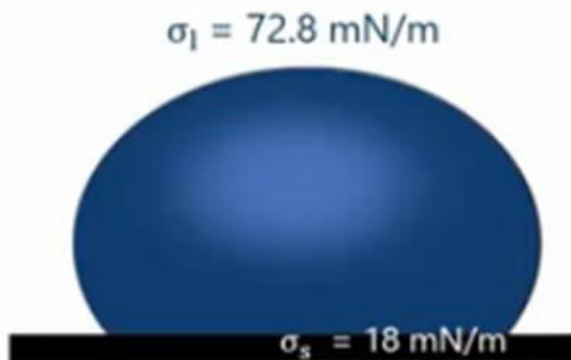
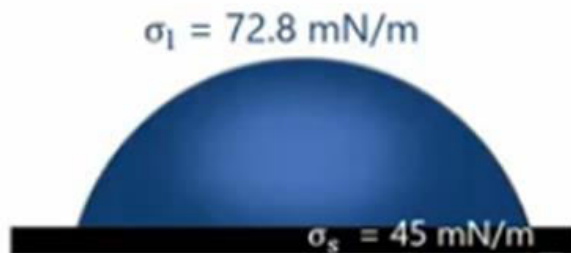
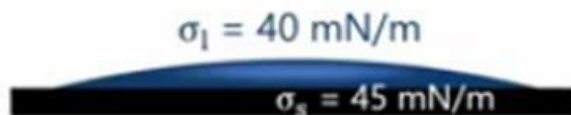
Sipërfaqja ndarëse ndërfazore i ngurtë - lëng

Trupat e ngurtë nuk mundën të ndryshojnë trajtën dhe të adoptojnë sipërfaqen e tyre

Sipërfaqe ndërfazore



Lagia



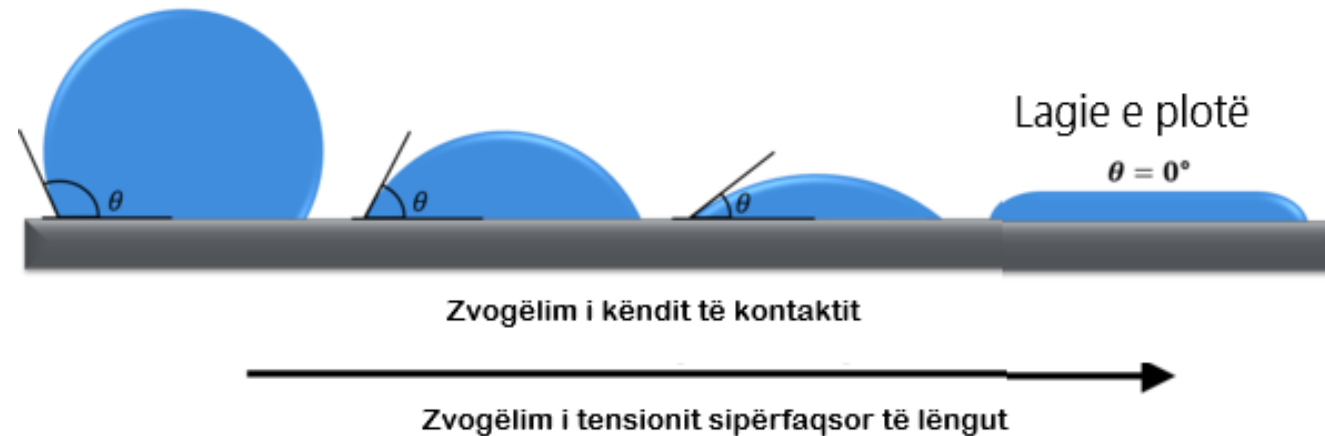
Lagie e plotë (Këndi i kontaktit = 0) i një sipërfaqeje të ngurtë me cdo lëng kur:

$$\sigma_{LG} \leq \sigma_{SG}$$

tensioni sipërfaqësor energjia e lirë sipërfaqësore



Teoria e Zisman, një model me një komponent për energjinë sipërfaqësore të trupave të ngurtë



Ky model supozon se energjia e një sipërfaqeje të ngurtë është e barabartë me tensionin sipërfaqësor maksimal nga ato të lëngjeve që do të japin një kënd kontakti prej 0° . Ky njihet si **tensioni kritik sipërfaqësor**.

Teoria e Zisman, një model me një komponent për energjinë sipërfaqësore të trupave të ngurtë

Këndi i kontaktit mbi sipërfaqe (në formën $\cos \theta$) paraqitet grafikisht kundrejt tensionit sipërfaqësor për një seri lëngjesh.

Kjo pastaj ekstrapolohet për të gjetur tensionin sipërfaqësor për

$\cos \theta = 1$, ku $\theta = 0^\circ$,

dhe tensioni sipërfaqësor është i barabartë me energjinë sipërfaqësore të lëndës së ngurtë.

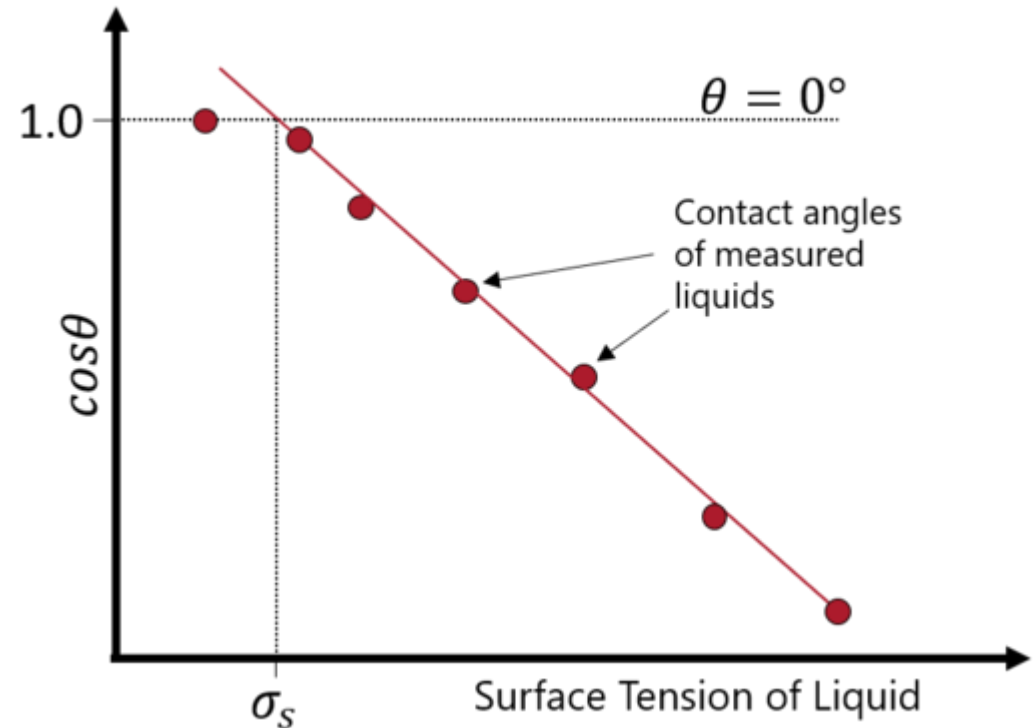
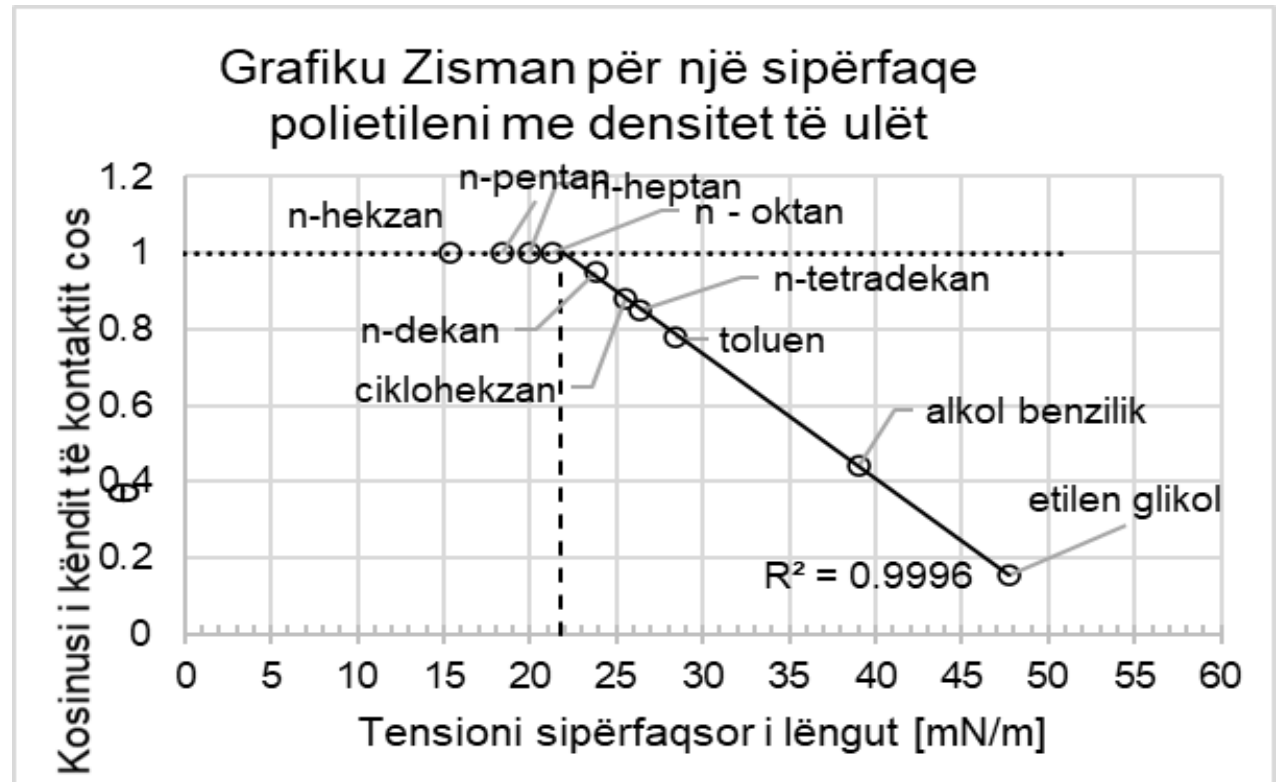


Fig.: Një grafik cilësor sipas Zisman, ku $\cos \theta$ është paraqitur kundrejt tensionit sipërfaqësor. Tensioni sipërfaqësor maksimal për të cilin $\theta = 0^\circ$ është i barabartë me energjinë sipërfaqësore.

Analiza sipas Zisman e energjisë së sipërfaqes së PE

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
ciklohekzan	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

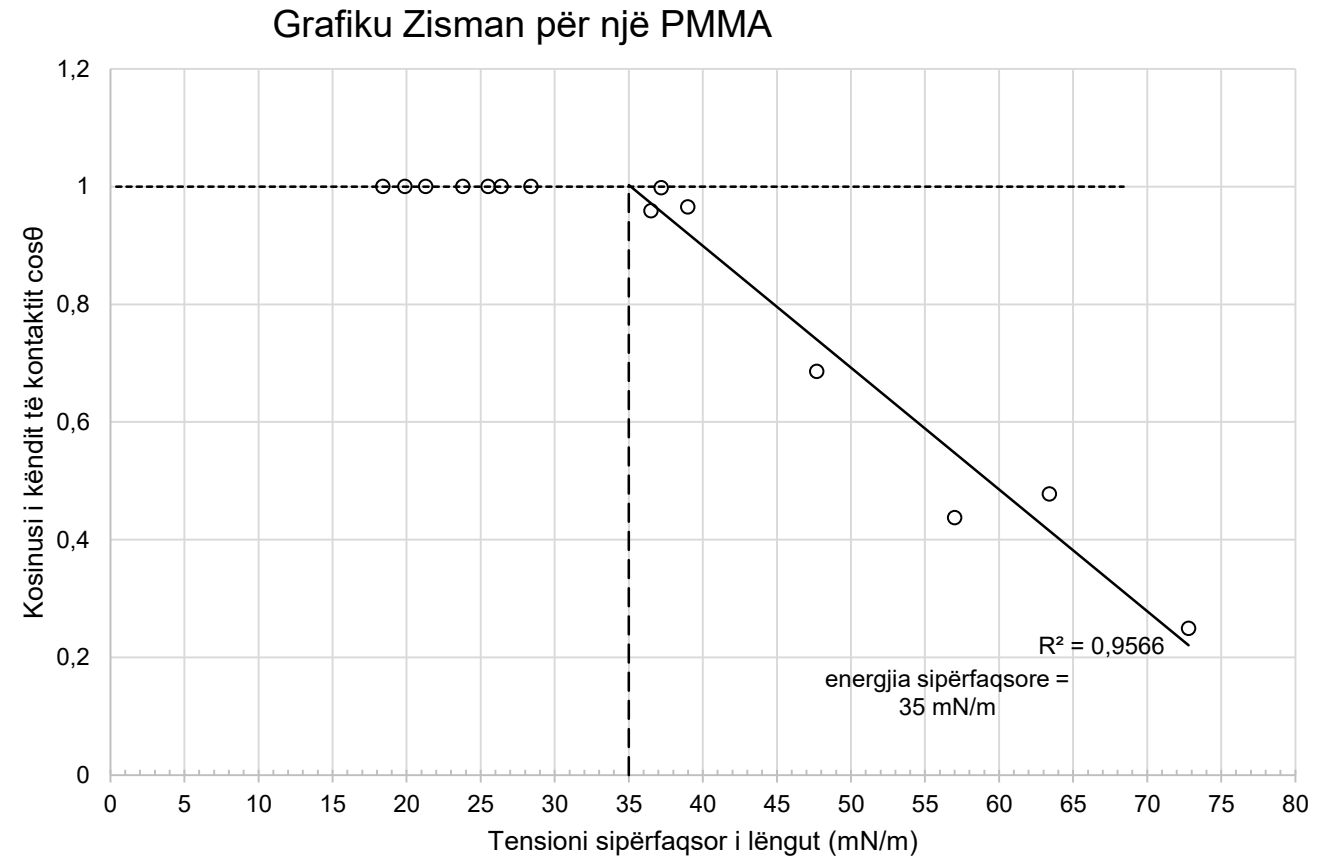


Nëse ekstrapolohet deri në $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0^\circ$), atëherë përftohet një tension sipërfaqësor që i përket lëngut me tension sipërfaqësor më të lartë që do të lagte plotësisht polietilenin, me një kënd kontakti prej 0° .

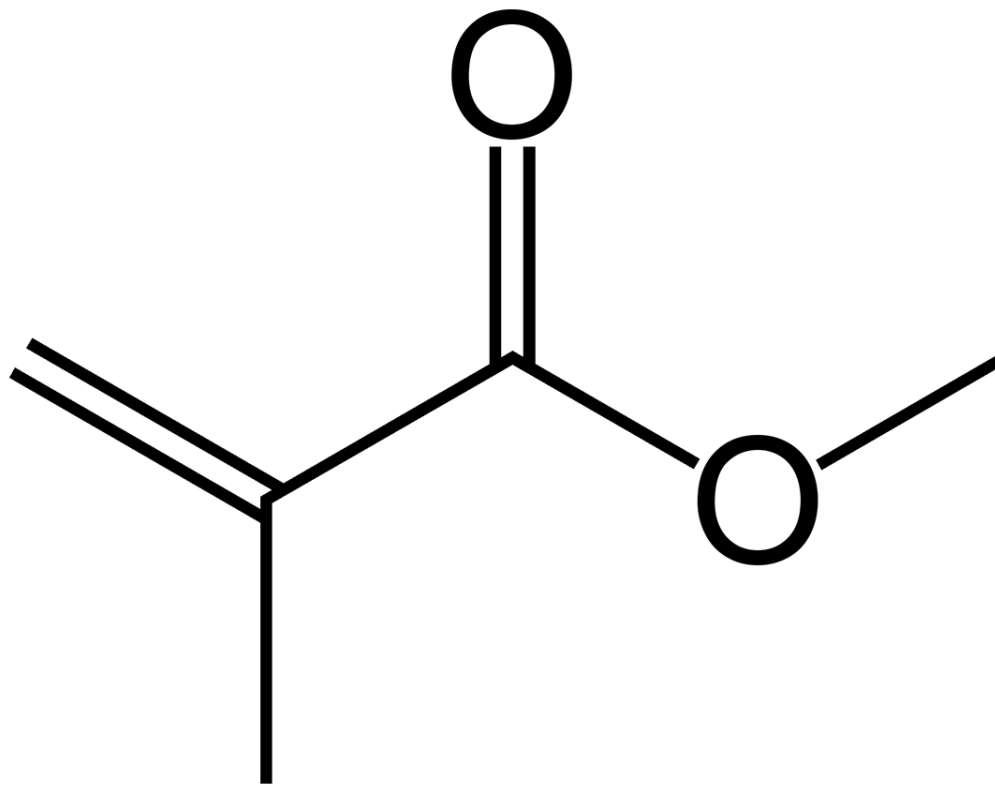
Grafiku Zisman tregon se polietileni ka një energji sipërfaqësore prej 21.8 mJ/m^2

Analiza sipas Zisman e energjisë së sipërfaqes së PMMA

Lëngu testues	Tensioni sipërfaqësor në temperaturën dhomës (mN/m)	Këndi i kontaktit mbi polimetilmetakrila t (gradë)
n-hekzan	18.4	0
n-heptan	19.9	0
n-oktan	21.3	0
n-dekan	23.8	0
ciklohekzan	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



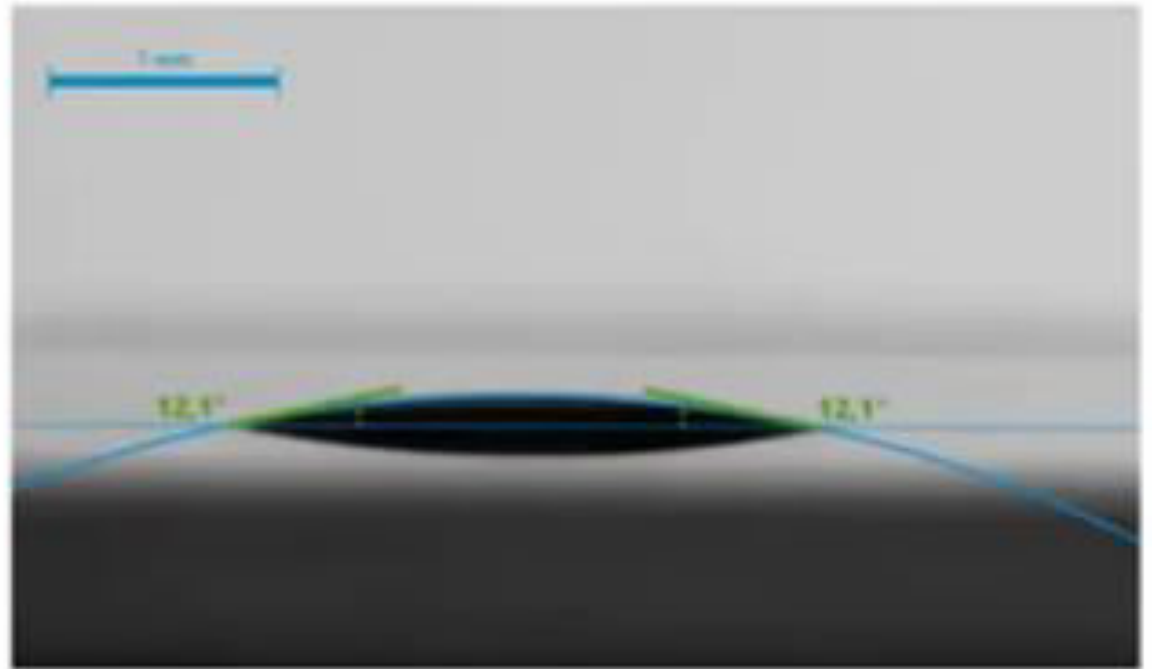
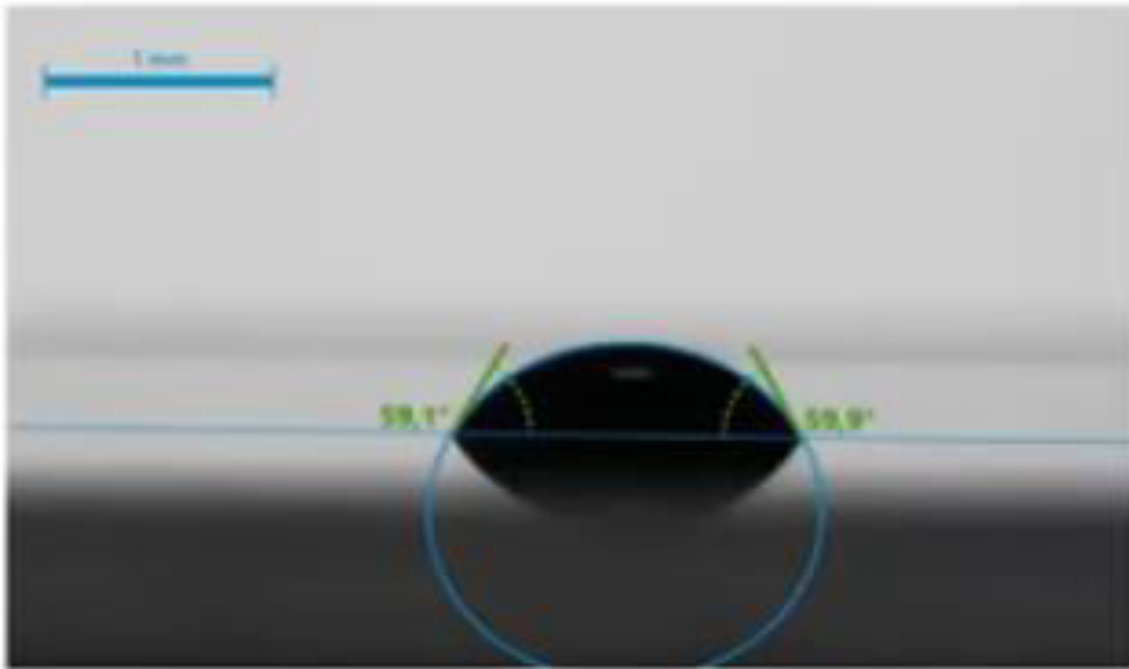
PMMA formula e Lewis-it



Pyetje

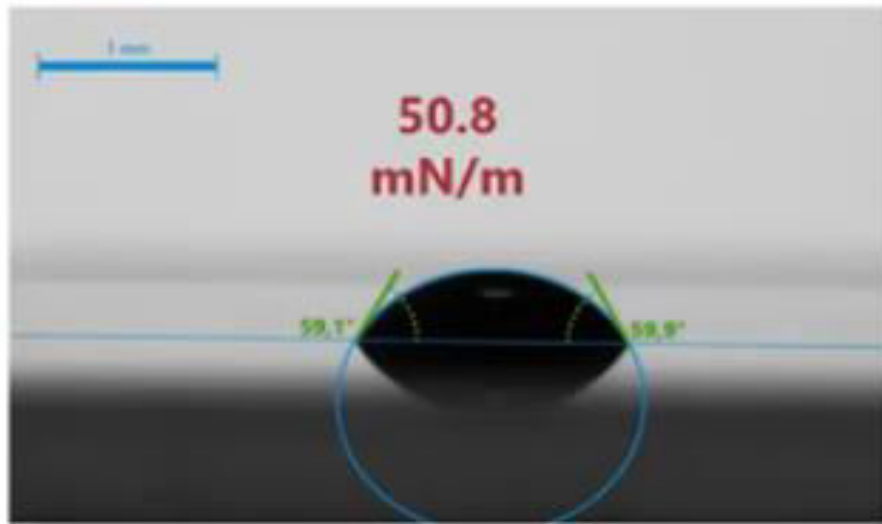
Dy lëngje të ndryshëm mbi qelq,

- Cili e ka tensionin sipërfaqësor më të lartë?

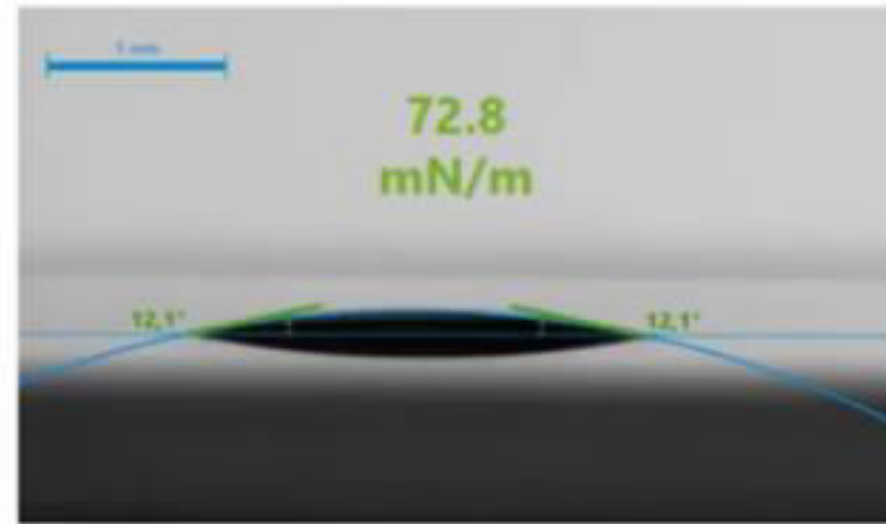


Pyetje - vazhdim

Lëngu në të majtë e ka tensionin sipërfaqësor më të lartë sepse shfaq kënd të kontaktit më të madh në fakt është përgjigjja e gabuar, pavarësisht se duket logjike



Diiodometan



Ujë

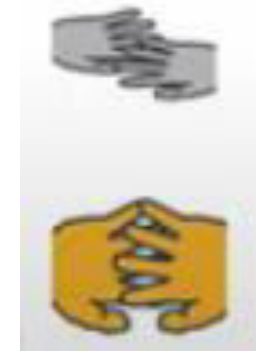
Komponentet e energjisë sipërfaqsome

- Energjia sipërfaqsome e trupave të ngurtë është një koncept që përmbledh dy forma të ndryshme të shfaqjes së energjisë polare dhe disperse tensioni ndërfaqsome

$$\sigma = \sigma_{SL} = \sigma^D + \sigma^P$$

σ^D = pjesa dispersive e tensionit ndërfaqsome
bashkëveprime van der Waals-iane (Keesom, Debye, London)

σ^P = pjesa polare e tensionit ndërfaqsome
bashkëveprime acid-bazë sipas Lewis-it
lidhje hidrogjenore (si rast i veçantë i bv. sipas Lewis)



Rregullisht, polar bv. Vetëm me polar dhe dispers vetëm me dispers

Komponentet polare dhe disperse të energjisë sipërfaqësore

Ndryshimet në komponentet polare dhe disperse në sipërfaqen ndarëse çojnë në ndryshime shumë të ndjeshme në këndin e lagies

$$W_a = \sigma_{LG} * (1 + \cos\theta)$$



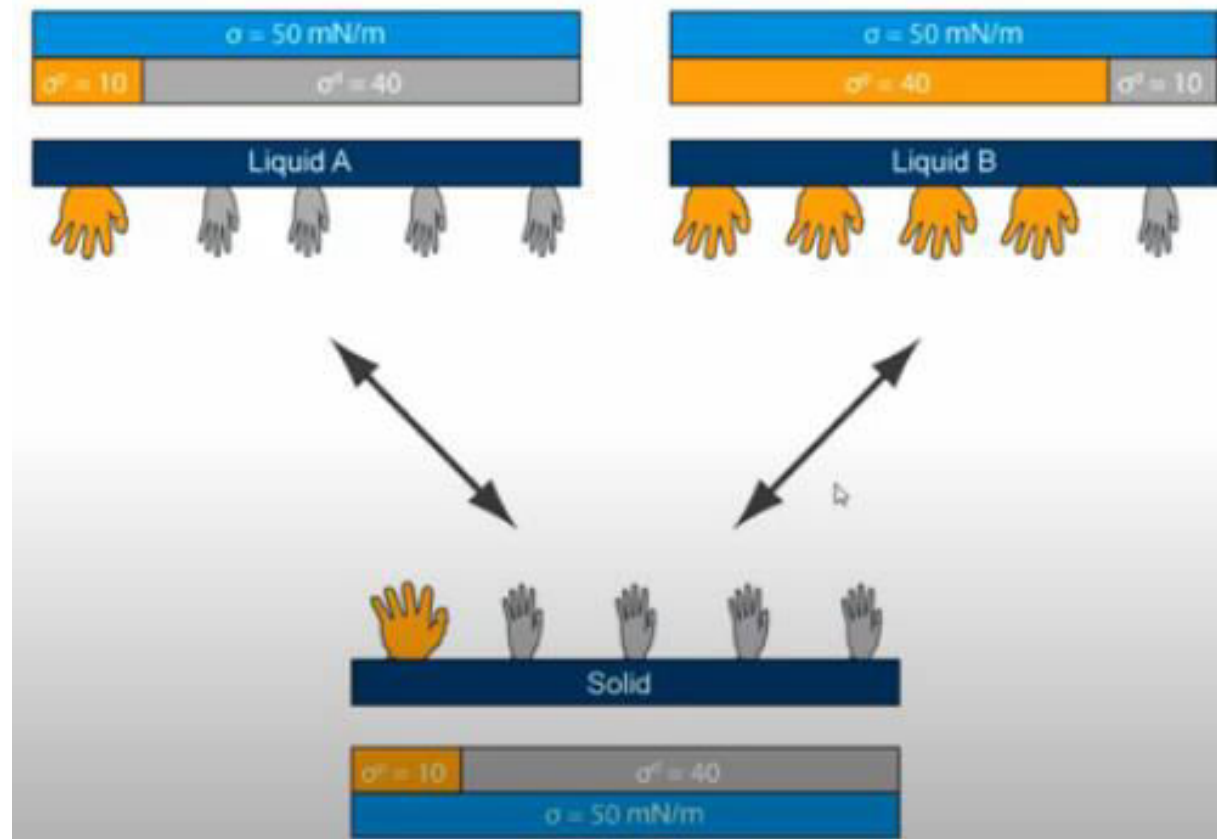
$\sigma = 50 \text{ mN/m}$	
$\sigma^p = 40$	$\sigma^d = 10$

Puna e adezionit $W_A = 80 \text{ mN/m}$
këndi i kontaktit $\theta = 53^\circ$
tensioni ndërfazor $\sigma_{12} = 20 \text{ mN/m}$

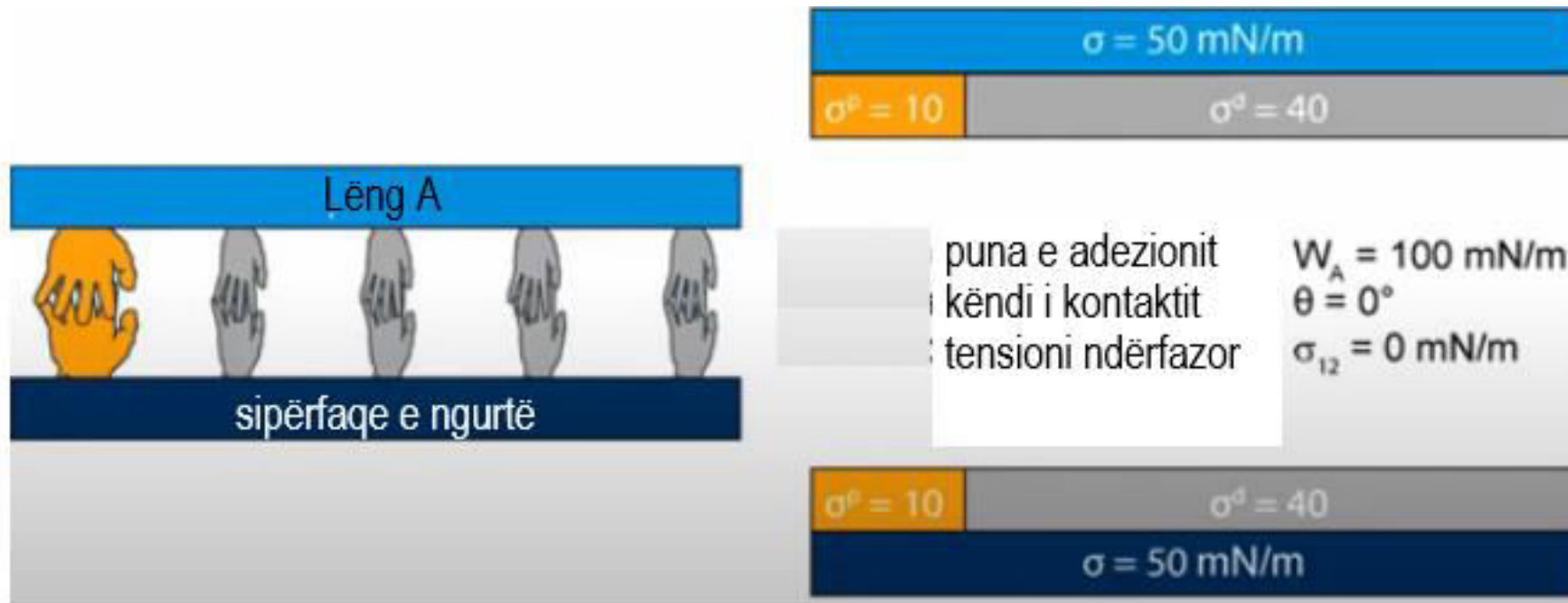
$\sigma^p = 10$	$\sigma^d = 40$
$\sigma = 50 \text{ mN/m}$	

Komponentet polare dhe disperse të energjisë sipërfaqësore

Nëse raporti i komponenteve polar/dispers të energjisë nuk është i ngjashëm për lëngun dhe sipërfaqen e ngurtë, lëngu nuk rrjedh mbi sipërfaqen e ngurtë edhe kur tensioni sipërfaqësor i lëngut është më i vogël se energjia e sipërfaqes së ngurtë



Adezioni më i mire ndodh në rastin kur raporti polar/dispersiv i energjisë sipërfaqësore është i ngjashëm në të dy fazat



Si mund të llogaritet energjia e lirë sipërfaqsore e sipërfaqeve të ngurta

Equacioni 1: Ekuacioni i Young-ut;

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} * \cos\theta$$

Equacioni 2: Ekuacioni i Young-Dupre;

$$\sigma_{SL} = \sigma_{LG} + \sigma_{SG} - Wa$$

Ekuacioni 3: Energjia e adezionit midis lëng – i ngurtë shprehet;

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

Ekuacioni 4: Young - Dupre;

$$Wa = \sigma_{LG} (1 + \cos\theta)$$

Përafrimi i Good për tensionin ndërfazor punën e adezionit

- Në ekuacionin (2) të Young-Dupre, autori Good përafron punën e adezionit si mesatare gjeometrike të b.v. ndërmjet dy fazave lëng dhe trup i ngurtë,

(2) Sipas Good
$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 * [(\sigma_S^D * \sigma_L^D)^{\frac{1}{2}} - (\sigma_S^P * \sigma_L^P)^{\frac{1}{2}}]$$

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 ndërfazor midis trupit të ngurtë dhe lëngut, θ = këndi i kontaktit midis lëngut dhe trupit të ngurtë.

Ekuacioni Owens – Wendt (OW) ose Owens-Wendt-Rabel & Kaelble (OWRK)

nga ekuacioni i Young (1)

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

duke zëvendësuar përafrimin e Good për σ_{SL} pas disa shndërrimeve matematikore marrim:

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2 (\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}} = (\sigma_S^P)^{\frac{1}{2}} \frac{(\sigma_L^P)^{\frac{1}{2}}}{(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}} + (\sigma_S^D)^{\frac{1}{2}} - \text{ek. Owens - Wendt}$$

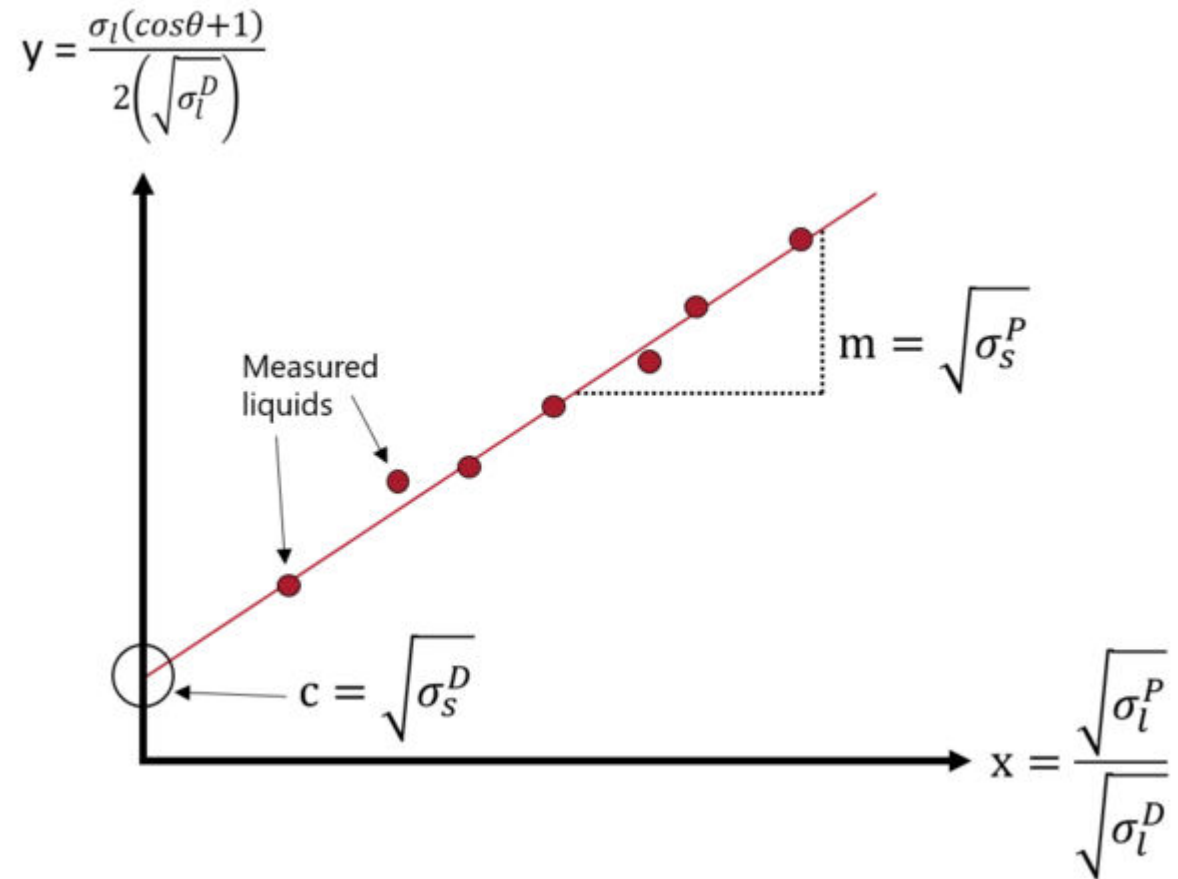
Ekuacioni Owens – Wendt - vazhdim

Ekuacioni Owens-Wendt ka formë lineare $y = ax + b$, ku;

- $y = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}}$
- $a = (\sigma_S^P)^{\frac{1}{2}}$
- $x = \frac{(\sigma_L^P)^{\frac{1}{2}}}{(\sigma_L^D)^{\frac{1}{2}}}$
- $b = (\sigma_S^D)^{\frac{1}{2}}$

Përcaktimi sipas modelit Owens –Wendt (OW) të komponenteve polare dhe dispersive të energjisë sipërfaqësore të trupit të ngurtë

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.



Përcaktimi sipas modelit Owens –Wendt (OW) të komponenteve polare dhe dispersive të tensionit sipërfaqësor të lëngjeve

Tensioni i plotë sipërfaqësor i një lëngu duhet gjithashtu të ndahet në komponenten e tij dispersive σ_L^D dhe atë polare σ_L^P .

Këto përcaktohen 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.

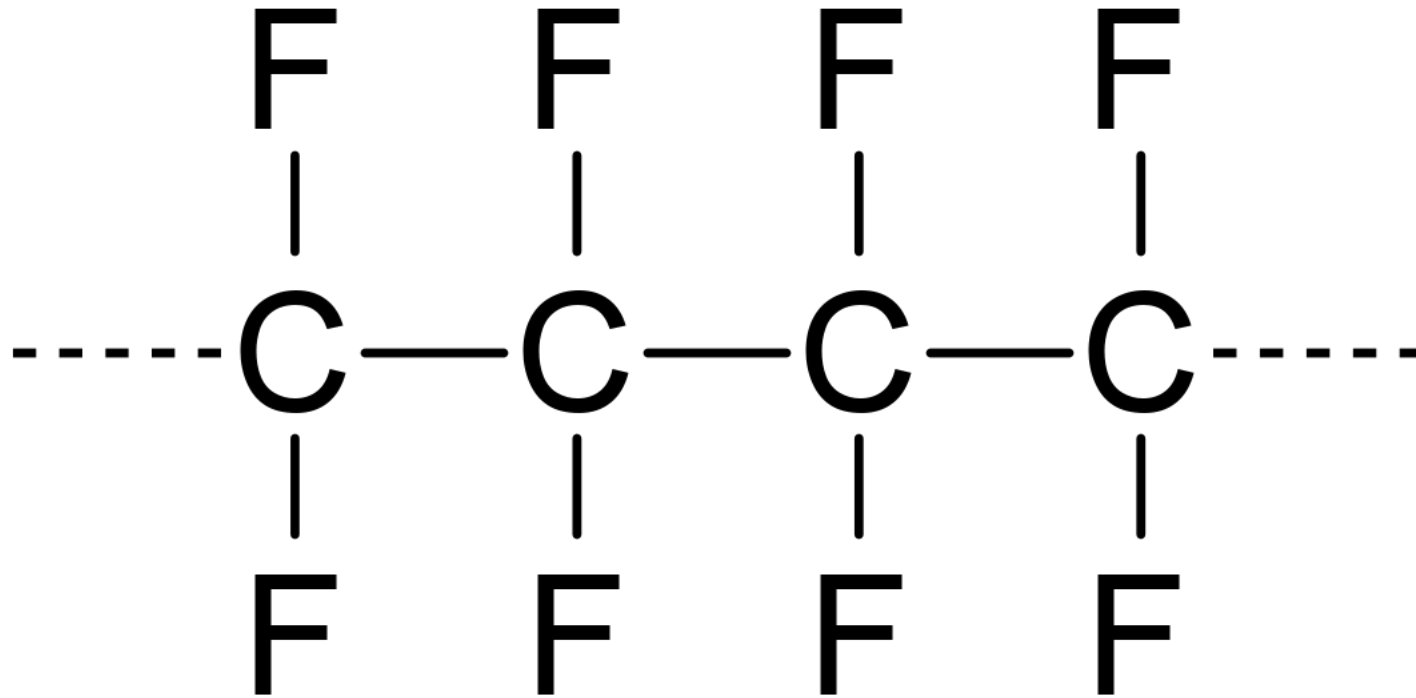
- Duke zëvendësuar këto vlera në ekuacionin e Owens – Wendt dhe pas disa shndërrimeve matematike marrim;

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

- ku $\theta_{PTFE/L}$ = këndi i kontaktit i matur ndërmjet PTFE dhe lëngut që testohet.

Për këtë arsye, komponentja dispersive e tensionit sipërfaqësor σ_L^D mund të përcaktohet për cdo 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.

Formula e Lewis-it per PTFE

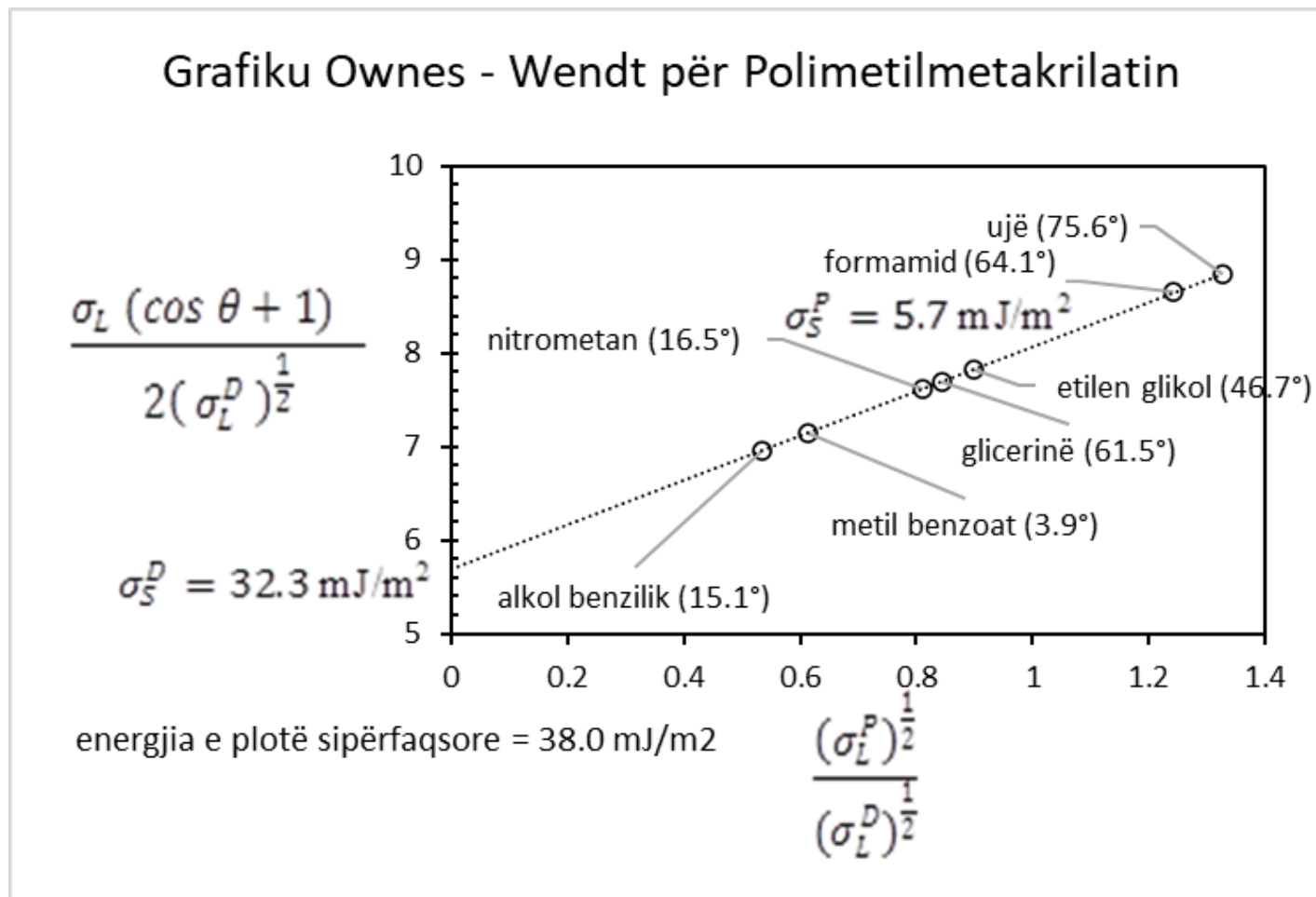


Përcaktimi sipas modelit Owens –Wendt (OW) të komponenteve polare dhe dispersive të tensionit sipërfaqësor të lëngjeve

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

Përcaktimi sipas modelit Owens –Wendt (OW) të komponenteve polare dhe dispersive të energjisë sipërfaqësore të trupave të ngurtë



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, poliuretanet apo poliimidet, poliesteret dhe poliakrilatet janë të gjithë shembuj të mirë të kësaj.

Modeli **Fowkes** me dy komponentë i vlerësimit të energjisë sipërfaqësore të trupave të ngurtë

$$\sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P$$

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\sigma_l^D \cdot \sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_l^P \cdot \sigma_s^P} \right)$$

Puna e adezionit e llogaritur sipas mesatares harmonike

Modeli Fowkes - vazhdim

E zëvendësuar në ekuacionin e Young-Dupre, hipoteza e mësipërme sjell:

$$Wa = \sigma_l * (1 + \cos \theta) \downarrow$$

$$2 * \sqrt{\sigma_l^P * \sigma_S^P} + \sqrt{\sigma_l^D * \sigma_S^D} = \sigma_l * (1 + \cos \theta)$$

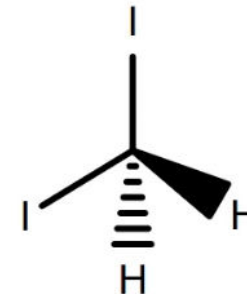
$$\sqrt{\sigma_l^D \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_l^P \cdot \sigma_S^P} = \frac{\sigma_l(1 + \cos \theta)}{2} \rightarrow \text{Ek. i Fowkes}$$

Modeli Fowkes - vazhdim

Mjaftojnë dy lëngje për të përcaktuar energjinë sipërfaqësore dhe komponentet e saj

Kur përdorim një lëng i cili ofron vetëm bv. Dispersive dhe komponenten polare të tensionit sipërfaqësor e ka zero, atëherë ekuacioni Fowkes reduktohet në:

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



prej nga mund të llogaritet drejtpërdrejt σ_s^D , kur njihet tensioni i plotë sipërfaqësor i lëngut.

Një lëng i përdorur gjerësisht është diiodometani, i cili nuk ka komponente polare në tensionin e tij sipërfaqësor për shkak të simetrisë së tij molekulare, d.m.th. $\sigma_l = \sigma_l^D = 50.8 \text{ mN/m}$.

Modeli Fowkes - vazhdim

Hapi tjetër është matja e këndit të kontaktit të një lëngu me komponente të njohura polare dhe dispersive.

Uji përdoret gjerësisht në këtë funksion; ka $\sigma_l^P = 51.0 \text{ mN/m}$ dhe $\sigma_l^D = 21.80 \text{ mN/m}$.

Duke zëvendësuar në ekuacionin Fowkes bashkë me σ_s^D , të llogaritur më parë, mund të llogaritet edhe vlera e σ_s^P .

Vlera e energjisë së plotë sipërfaqësore e trupit të ngurtë llogaritet duke mbledhur komponentet polare dhe disperse.

Ky model përshtatet mire për sipërfaqet me ngarkesë të ulët, që janë polare në mënyrë të moderuar, si polimerë me heteroatome.

Modeli van Oss me tre komponentë për vlerësimin e energjisë sipërfaqsore

Teoria e van Oss fokusohet në ndarjen e energjisë sipërfaqsore të trupave të ngurtë në tre komponente (një komponente dispersive, një komponente acide dhe një komponente bazike).

Komponentja polare e modeleve me dy komponente ndahet në modelin van Oss në një komponente acide dhe një komponente bazike.

Ekuacioni van Oss është si poshtë:

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

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 sipërfaqsore të trupit të ngurtë, σ_L^+ = komponentja acide e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S^- = komponentja bazike e energjisë sipërfaqsore të trupit të ngurtë, σ_L^- = komponentja bazike e tensionit sipërfaqësor të lëngut që lag, σ_S^+ = komponentja acide e energjisë sipërfaqsore të trupit të ngurtë.

Modeli van Oss - vazhdim

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, psh diiodometani.

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;

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

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

Modeli van Oss - vazhdim

Kur përcaktohet këndi i kontaktit i një lëngu i cili ka një komponente acide të tensionit sipërfaqësor por jo një komponente bazike, përdoret ekuacioni i mëposhtëm 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:

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

Modeli van Oss - vazhdim

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)
Ciklohekzan	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

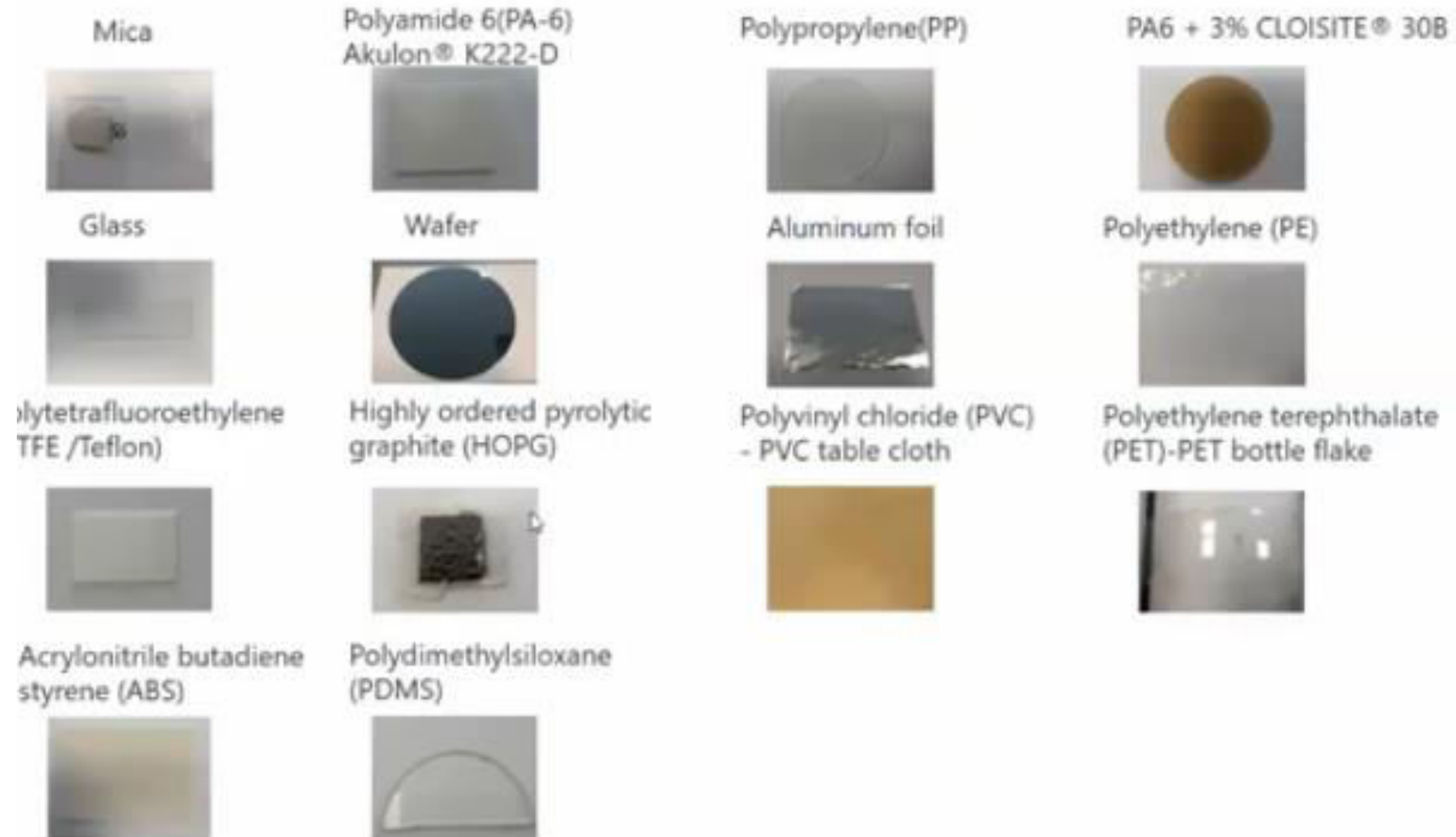
Modeli van Oss - aplikime

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 tetrahidrofuran	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
Komponetja dispersive (mJ/m ²)	23.6	22.9
Komponetja acide (mJ/m ²)	6.0	3.8
Komponetja bazike (mJ/m ²)	2.6	3.7

Shembuj materialesh të ndryshëm ku është me interes karakterizimi i sipërfaqes së tyre nëpërmjet matjes së këndit të kontaktit



Cilin model të përdor?

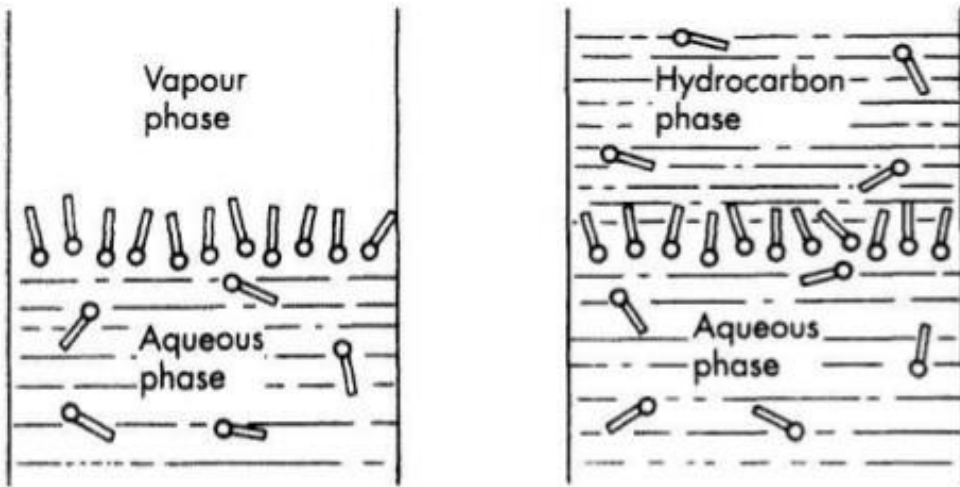
- Sipërfaqe jopolare me energji të ulët sipërfaqësore: Zisman
- Sipërfaqe pak polare: Fowkes (me i mirë për energji pak më të larta) ose Owens - Wendt
- Sipërfaqe polare (inorganike, organometalike dhe jonike): Oss-Good
- Për të përcaktuar b.v. polare dhe dispersive të lëngjeve: Sipërfaqe referuese & Fowkes/O-W.

Ka edhe modele të tjera të vlerësimit të energjisë sipërfaqësore që nuk i kemi diskutuar këtu, si:

- Modeli Wu: përshtatet për materiale me energji sipërfaqësore deri në 40 mN/m
- Modeli Schultz: Përdoret për sipërfaqe me energji të lartë si metalet.

ADSORBIMI OSE NDAJTHITHJA

- Ndryshimet në përbërjen e shtresës pranë sipërfaqes ndarëse midis fazave vijnë për shkak të proceseve që synojnë zvogëlimin e energjisë së Gibbsit të sistemit në kushtet e P dhe T – konstante.
- Substancat ose mund të grumbullohen afër sipërfaqes ose, anasjelltas, të lëvizin për në brendësi të vëllimit të fazës.
- Lëvizja e molekulave karakterizon fenomenet e adsorbimit. Adsorbimi ndikon në ndryshimet në tensionin sipërfaqësor, apo stabilitetin e grimcave koloidale. Ndajthithja e molekulave të fazës së lëngshme në një sipërfaqe ndodh kur kjo fazë e lëngët është në kontakt me faza të tjera me të cilat nuk përziehet, që mund të jenë gaz, të lëngët ose të ngurtë.



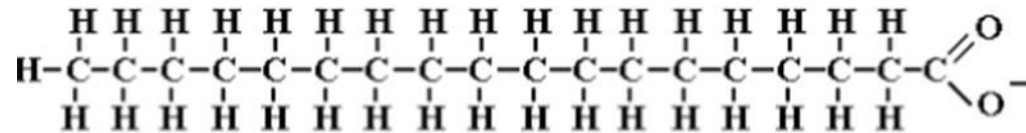
Adsorbimi është lëvizja e drejtuar e molekulave të një komponimi drejt sipërfaqes ndarëse midis fazave

Ndajthithja (Adsorbimi)

Zvogëlimi i energjisë sipërfaqësore të Gibbsit $dG^s = d\sigma * Sip$, si proces i vetvetishëm në P dhe T = C-te, gjatë ndajthithjes kryhet për llogari të zvogëlimit të σ .

Ndajthithja zvogëlon tensionin sipërfaqësor duke ndryshuar përbërjen e sipërfaqes nga ajo e brendësisë së fazes. Nëse uji përzihet me një sasi të vogël sapuni, faza ujore mund të ketë 99% molekula uji dhe 1% molekula sapuni, por sipërfaqja e ujit mund të ketë 50% molekula uji dhe 50% molekula sapuni. Në këtë rast, sapuni ka një "tepricë në sipërfaqe" të madhe dhe pozitive. Në shembuj të tjerë, teprica e sipërfaqes mund të jetë negative: Për shembull, nëse uji përzihet me një kripë joorganike si klorur natriumi, sipërfaqja e ujit është më pak e kripur se brendësia e fazës ujore.

Molekulat e sapunit, psh jonit stearat, ndajthithen në sipërfaqe.

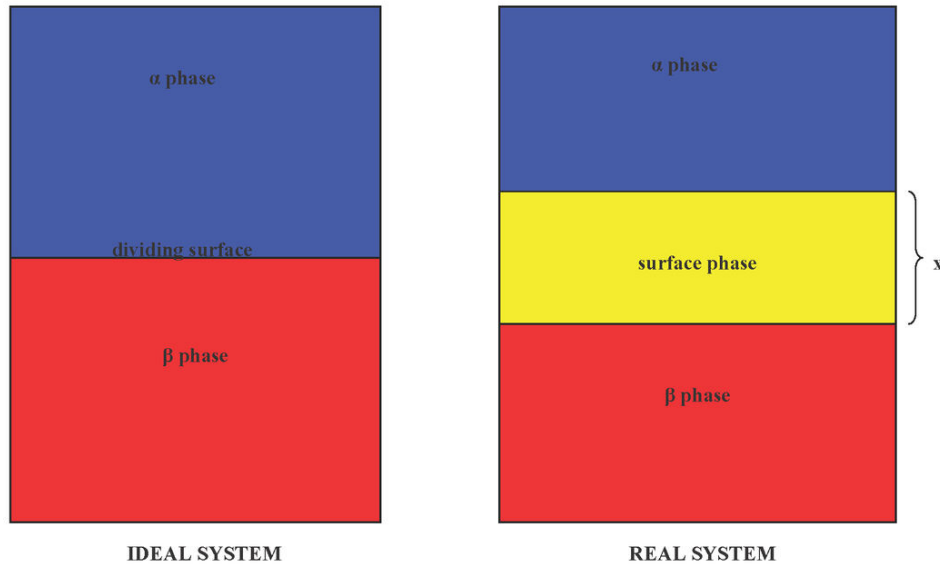


Bishti i gjatë jopolar **Jon stearat**

koka polare COO-

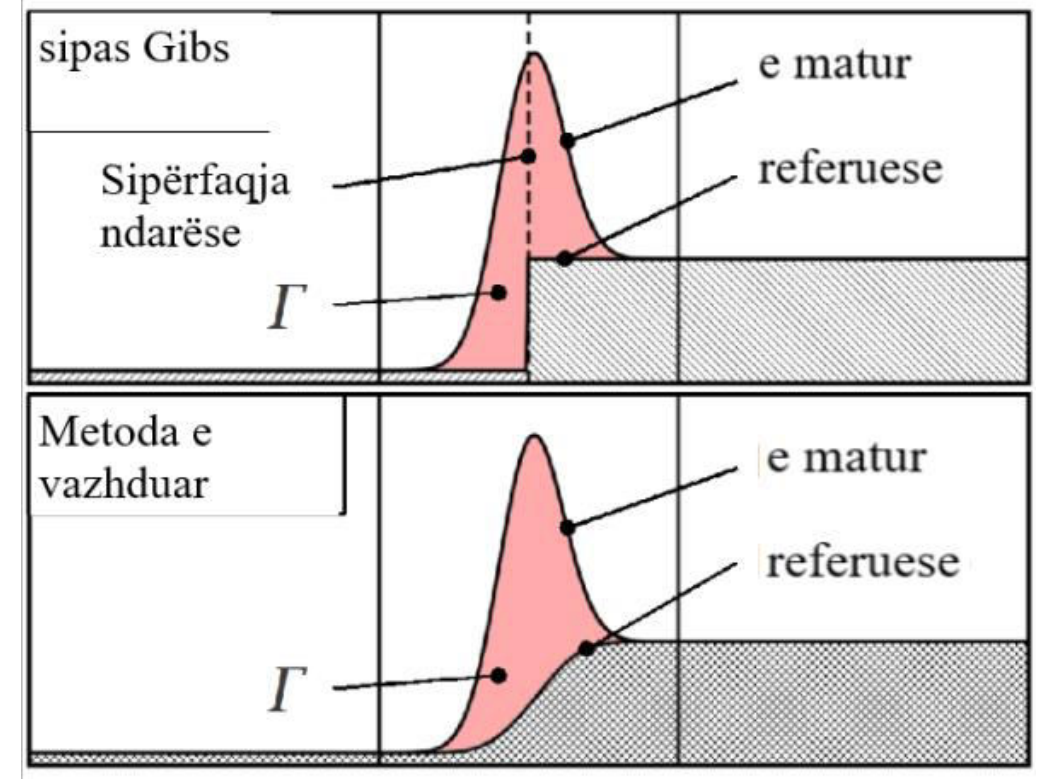
Kur teprica sipërfaqësore e një komponenti është pozitive, rritja e potencialit kimik të këtij përbërësi zvogëlon tensionin sipërfaqësor. Ekuacioni i Gibbsit jep lidhjen sasiore të kësaj varësie.

Sipërfaqja ndarëse dhe ndryshimi i përqendrimit të komponentit të adsorbuar midis fazave sipas Gibbsit dhe reale



$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\text{TOTAL}} - n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}}{A},$$

ku Γ_i është teprica sipërfaqësore, apo adsorbimi sipas Gibbsit i komponentit të i-të, n janë molet, α dhe β janë fazat, dhe A është zona e sipërfaqes ndarëse.



Derivatizimi i ekuacionit të adsorbimit të Gibbsit

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

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:

$$s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.56) \quad \Longrightarrow \quad -d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.57)$$

Ekuacioni i adsorbimit i Gibbsit



Ekuacioni i adsorbimit i Gibbsit sipas përqëndrimit

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\mu_i}\right)_i = -\Gamma_i \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT\ln a_i \quad d\mu_i = RTd\ln a_i$$

Për adsorbimin gibsian kjo shprehje merr trajtën:

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

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

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

Aktiviteti sipërfaqësor

Në ekuacionin e adsorbimit të Gibbsit (2.64) ndikimin e natyrës së lëndës mbi adsorbimin e pasqyron derivati $\delta\sigma/\delta a$, dhe vlera mund të tregojë se si sillet lënda gjatë procesit të adsorbimit.

Këtë madhësi Rebinderi e quajti aktivitet sipërfaqësor. Përkufizimi i saj i përgjithshëm jepet nga relacioni:

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

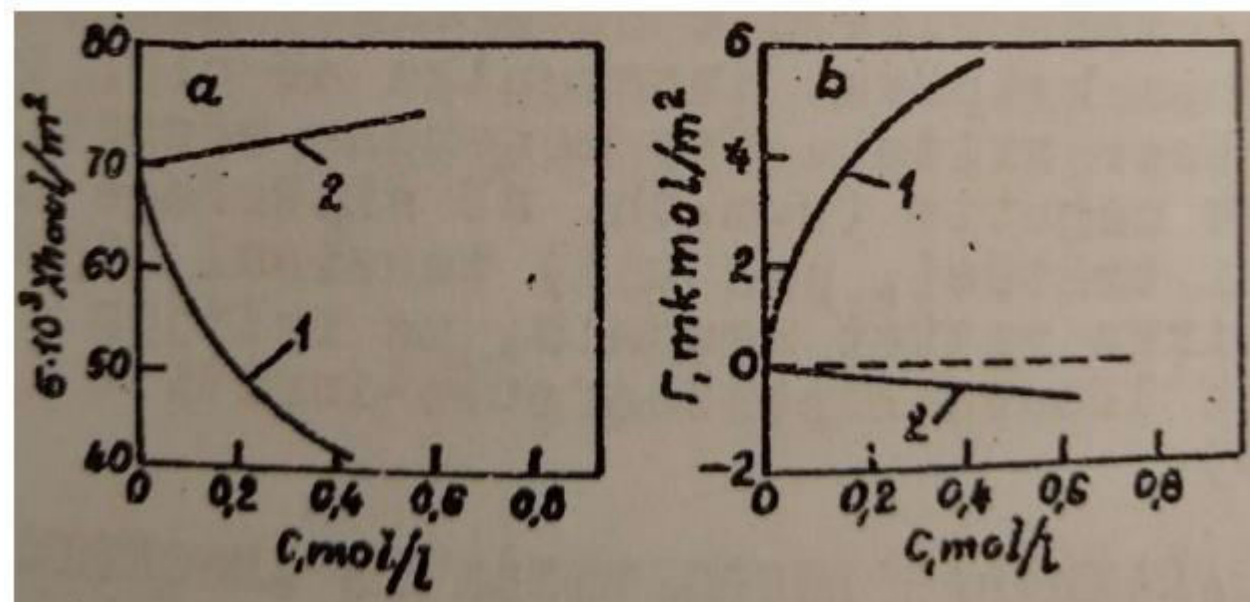


Fig. 2.8: Varësia e tensionit sipërfaqësor (a) dhe e adsorbimit gibsian (b) nga përqendrimi i tretësirës ujore të lëndës sipërfaqësoro-aktive dhe sipërfaqësoro-inaktive. 1. dodecilaminë ; 2.sulfat natriumi

EKUILIBRAT ADSORPTIVË

ADSORBIMI I GAZEVE DHE I AVUJVE MBI SIPËRFAQET HOMOGENE

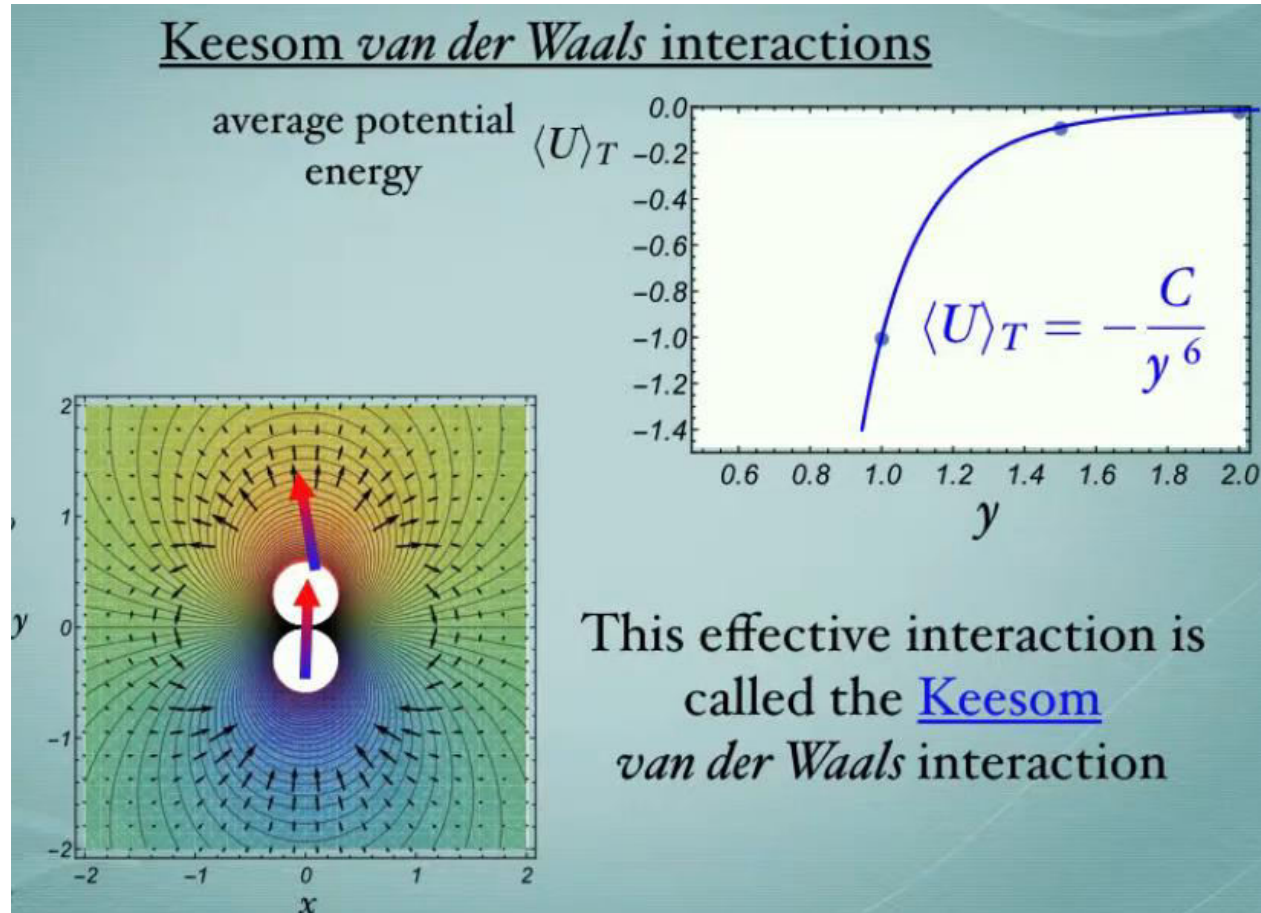
Bashkëveprimet në adsorbimin fizik

- Adsorbimi mund të shihet si bashkëveprim i molekulave të adsorbatit me qëndrat me qëndrat aktive të sipërfaqes së adsorbantit.
- 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 Debit).
- Vlen i njëjti ligj i ndryshimit të energjisë së tërheqjes në varësi nga largësia.

$U_t(r) = -C / r^6$ - ku C është një konstante.

$$U_{1-2}(r) = -\frac{C_{1-2}^{Keesom}}{r^6} - \frac{C_{1-2}^{Debye}}{r^6} - \frac{C_{1-2}^{London}}{r^6}$$

Forcat e b.v. fizik të van der Waals-it midis dy molekulave ose atomeve



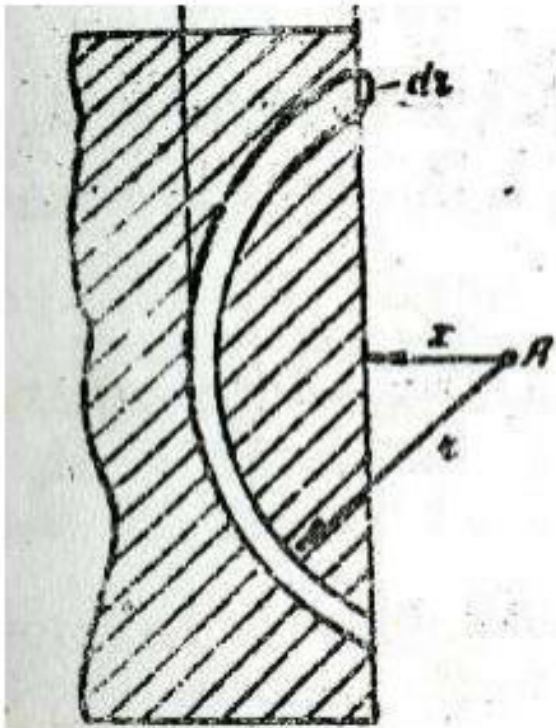
Forcat e b.v. fizik të van der Waals-it midis dy molekulave ose atomeve

$U_{sh}(r) = -b / r^m$ - 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 energjitë me origjinë nga forcat shtytëse dhe tërheqëse:

$$U(r) = b / r^{12} - c / r^6.$$

Forcat e b.v. fizik të van der Waals-it midis një molekule dhe një sipërfaqeje gjatë adsorbimit



$dU_{\text{ads}} = U_t n^* dV$, - 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, $s = 2\pi r k$; ose $s = 2\pi r (r-x)$,

$dV = 2\pi r (r-x) dr$ dhe marrim,

$dU_{\text{ads}} = -C/r^6 n^* 2\pi r (r-x) dr = -2\pi Cn r^5 (r-x) dr$. Integrojmë nga kufijtë $r = x$ deri në $r = \infty$.

$$U_{\text{ads}} = -2\pi Cn \int_x^\infty \frac{r-x}{r^5} dr = -2\pi Cn \left(\int_x^\infty \frac{dr}{r^4} - \int_x^\infty \frac{x dr}{r^5} \right) = -2\pi Cn \left(\frac{1}{3x^3} - \frac{1}{4x^4} \right) \\ = -\frac{\pi Cn}{6x^3}.$$

Përfundimisht, $U_{\text{ads}} = -\pi Cn/6x^3$.

Forcat e b.v. fizik të van der Waals-it midis një molekule dhe një sipërfaqeje gjatë adsorbimit

Energjia e plotë potenciale e bashkëveprimit gjatë adsorbimit mund të shprehet me ekuacionin:

$$U(x) = b/x^m - \pi Cn/6x^3$$

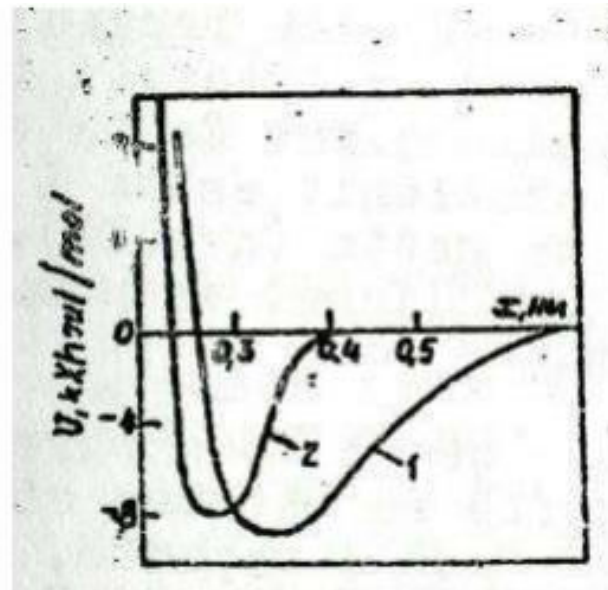
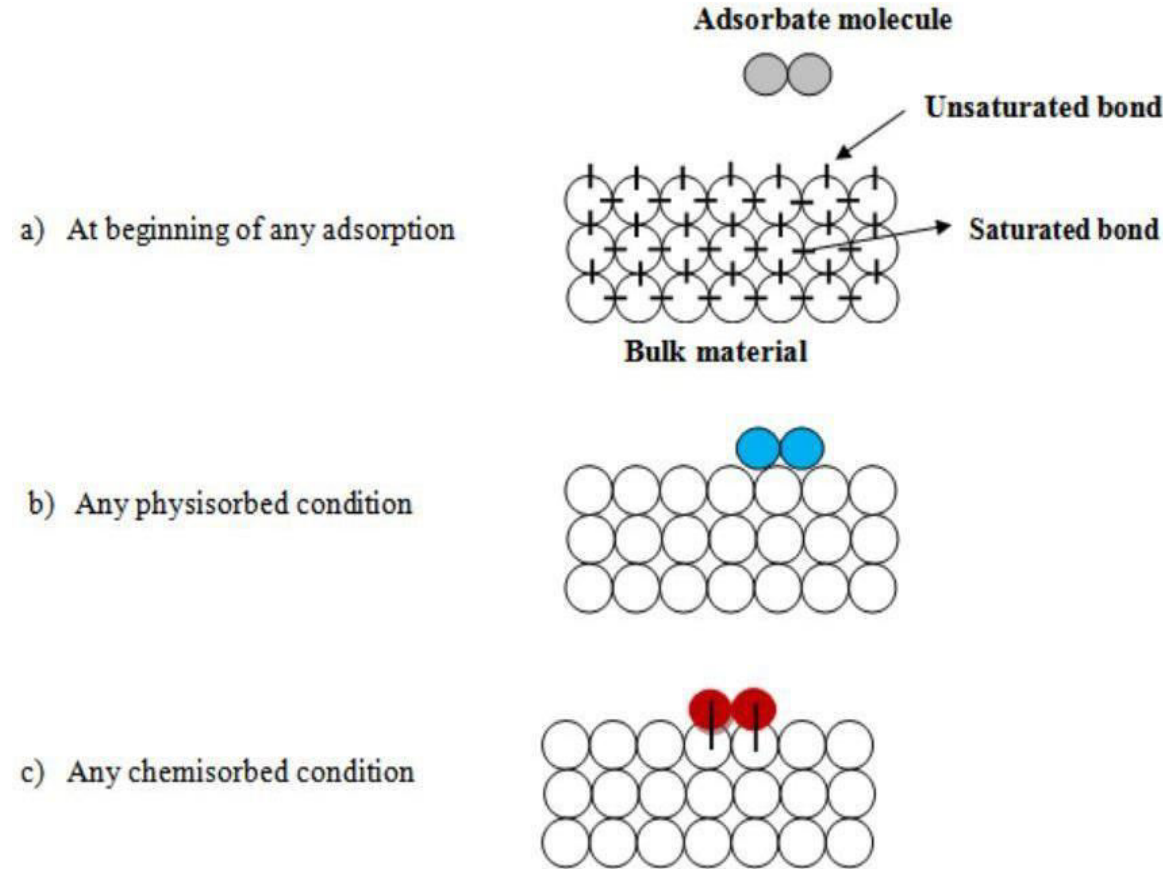


Fig. Kurba potenciale e adsorbimit të argonit në grafit (1) dhe bashkëveprimi i atomeve të argonit dhe të karbonit (2)

Paraqitja skematike e adsorbimitt

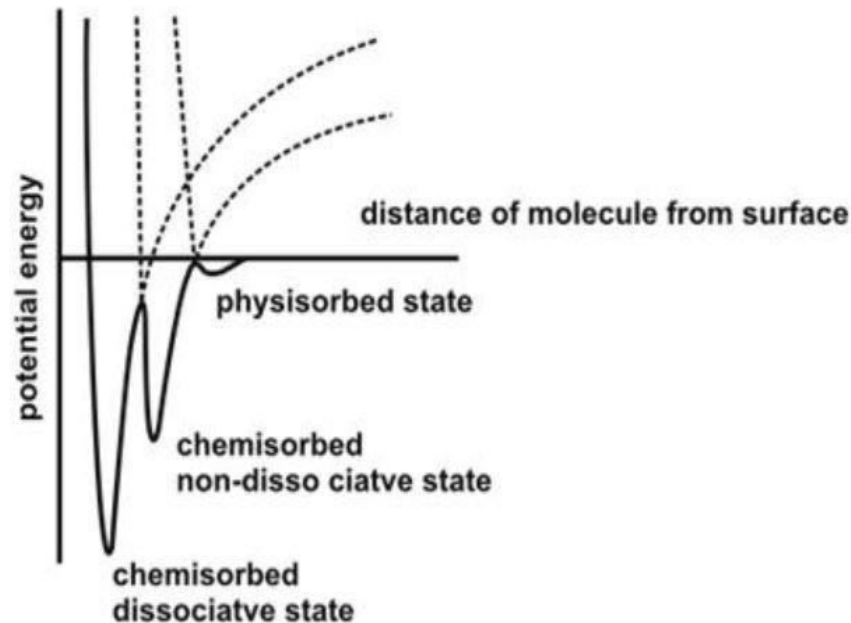
Karakteristikë e materialeve të ngurta është shpërndarja e qendrave aktive me energji të ulët. Molekulat e gazeve dhe avujve mund të lidhen apo adsorbohen në këto qendra.



Sasia e molekulave të adsorbuara nga sipërfaqja e ngurtë varet nga T, P, shpërndarja e qendrave aktive në sipërfaqe dhe sipërfaqja specifike

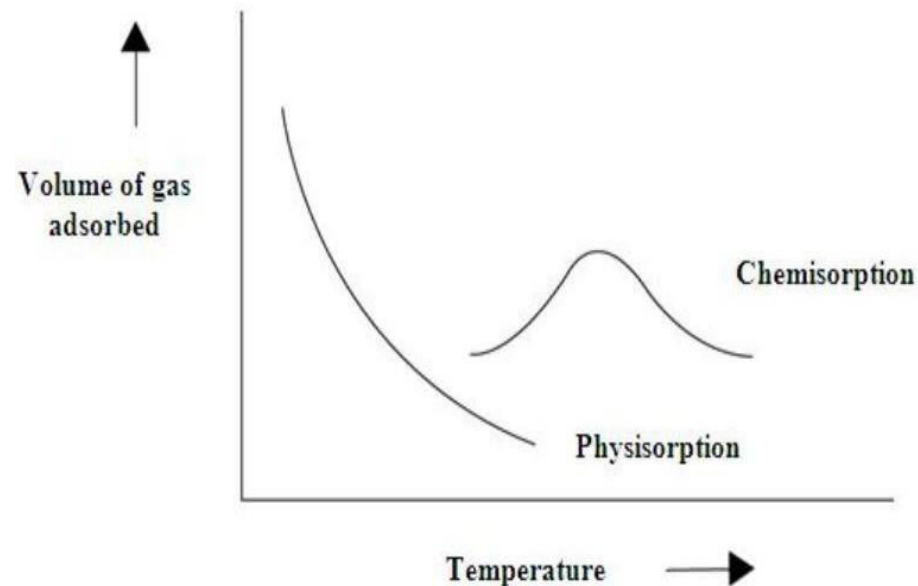
Natyra e sorbimit të gazit mbi një sipërfaqe

- Kur b.v. midis një sipërfaqeje dhe një adsorbate është relativisht i dobët, ndodh vetë adsorbimi fizik.
- Sidoqoftë, atomet në sipërfaqe zotërojnë shpesh elektrone ose çifte elektronike që janë të disponueshëm për të krijuar lidhje kimike.
- Adsorbimi i pakthyeshëm, ose kimisorbimi, karakterizohet nga potenciale të mëdha bashkëveprimi që çojnë në nxehtësi të mëdha adsorbimi. Sic është e vërtetë edhe për reaksionet kimike, kimisorbimi është i lidhur me një energji aktivizimi, që nënkupton molekulat e adsorbatit të tërhequr mbi një sipërfaqe, duhet të kalojnë një barrierë energjetike, para se të lidhen fort me sipërfaqen.



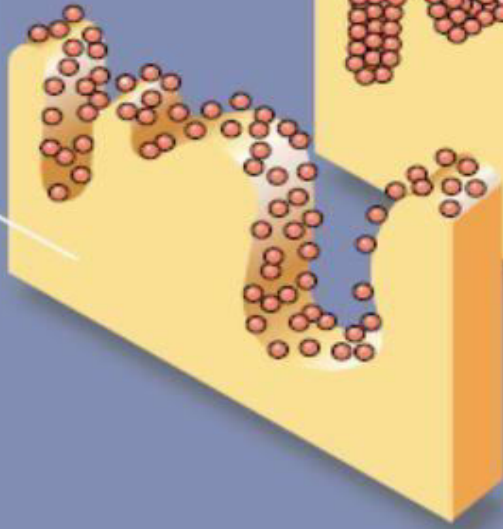
Adsorbim/Desorbim

- Adsorbimi është “ngjitja” e molekulave të gazit mbi sipërfaqen e një trupi të ngurtë... çdo sipërfaqe të disponueshme, përfshirë edhe sipërfaqet brenda poreve të hapura.
- Rritja e presionit të gazit mbi trupin e ngurtë shkakton adsorbim në rritje.
- Është i varur nga temperatura.
- Desorbimi është largimi i molekulave të gazit nga sipërfaqja e ngurtë... çdo sipërfaqe të disponueshme, përfshirë edhe sipërfaqet brenda poreve të hapura.
- Ulja e presionit të gazit mbi sipërfaqen e ngurtë sjell desorbim në rritje.
- Kryhet në të njëjtën temperature me adsorbimin.



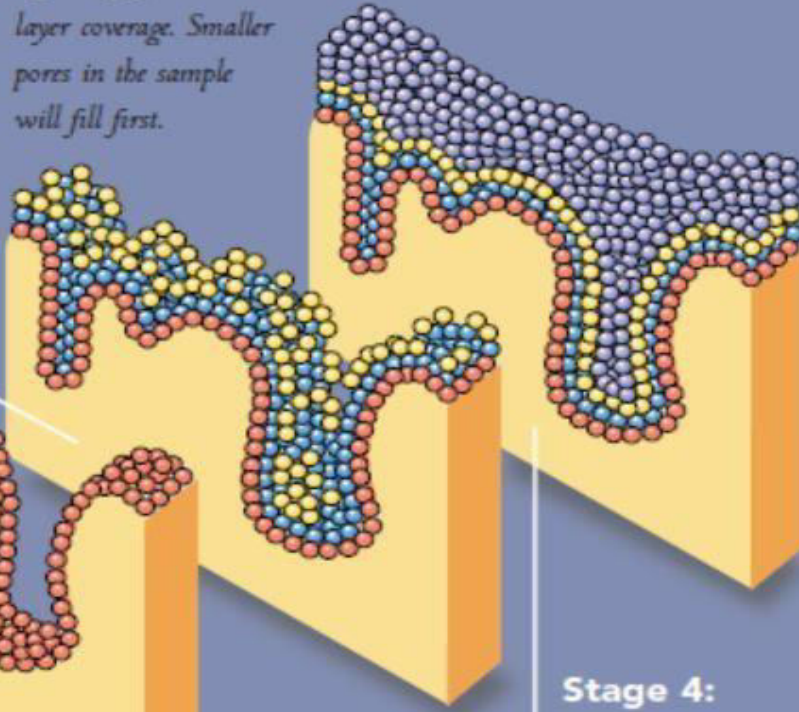
Stage 1:

Isolated sites on the sample surface begin to adsorb gas molecules at low pressure.



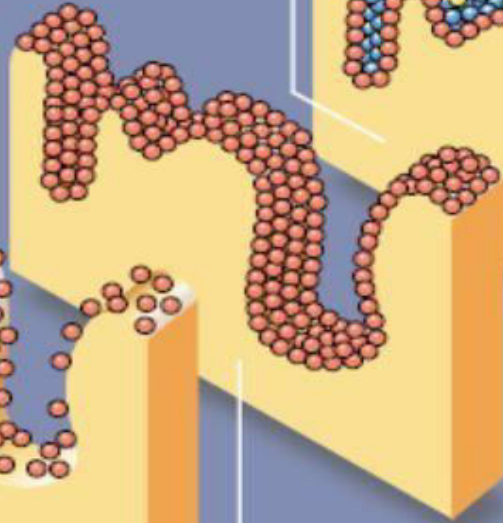
Stage 3:

Further increasing gas pressure will cause the beginning of multi-layer coverage. Smaller pores in the sample will fill first.



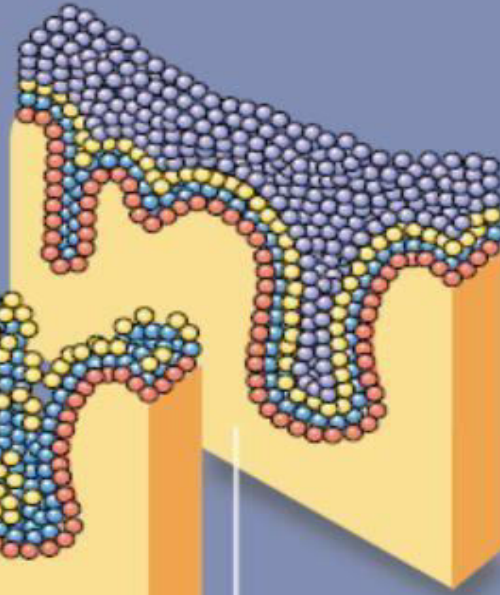
Stage 2:

As gas pressure increases, coverage of gas molecules increases to form a monolayer (one molecule thick). BET equation is used to calculate the surface area.



Stage 4:

Still further increases in the gas pressure will cause complete coverage of the sample and fill all the pores. The BJH calculation can be used to determine pore diameter, volume and distribution.



Adsorbimi i gazit inert

- Cilat madhësi matim me teknikën e adsorbimit të gazit inert?
 - Sipërfaqe specifike
 - Shpërndarja e vëllimit të poreve sipas madhësisë
 - Nxehhtësi të adsorbimit
- Cilit i interesojnë këto rezultate? Personelit laboratorik/kërkimor të cilit i intereson ndikimi i strukture së poreve në performancën e materialeve.
 - **Sipërfaqja specifike**
 - Ndikon shpejtësinë e tretjes së tr. ngurtë.
 - Ndikon densitetin e rrymës elektronike/jonike në sip. ndërmjet elektrodave dhe tretësirës jonike.
 - Ndikon kapacitetin adsorptive të adsorbentëve.
 - Tregon energjinë sipërfaqësore të disponueshme në rastin e tabletimit apo sinterizimit.
 - **Shpërndarja e vëllimit të poreve sipas madhësisë**
 - Ndikon shpejtësinë e tretjes.
 - Ndikon vetitë e materialit për përdorim si “sitë molekulare”.
 - Ndikon sip. Specifike për njësi të vëllimit.

Hipoteza të Lengmyrit (Langmuir-it)

- Molekulat e gazit sillen si ato të një gazi ideal
- Formohet vetëm një monoshtresë
- Sipërfaqja e adsorbentit është ekuipotenciale (të gjitha qendrat aktive në sipërfaqe janë të njëjta)
- Nuk ka bv. adsorbat-adsorbat
- Molekula e adsorbatit është e palëvizshme

Izoterma e Langmuir

Përshkrimi i izotermës së tipit I

Hipotezime

- Adsorbimi monoshtresor
- Sipërfaqe energjetikisht uniforme
- Mungojnë b.v. ndërmjet molekulave të adsorbuara (nxehhtësia e adsorbimit e pavarur nga shkalla e mbulimit)

Shprehja kinetike e ekuilibrit adsorptive

$$V_{ads} = V_{des}$$

$$dN_{ads} = dN_{des}$$

*I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.

[CONTRIBUTION FROM THE RESEARCH LABORATORY OF THE GENERAL ELECTRIC CO.]

THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.

BY IRVING LANGMUIR.

Received June 25, 1918.

In his studies of the continuous change from the liquid to the vapor state, at temperatures above the critical, van der Waals developed the theory that at the boundary between a liquid and its vapor there is not an abrupt change from one state to the other, but rather that a transition layer exists in which the density and other properties vary gradually from those of the liquid to those of the vapor.

This idea of the continuous transition between phases of matter has been applied very generally in the development of theories of surface phenomena, such as surface tension, adsorption, etc.

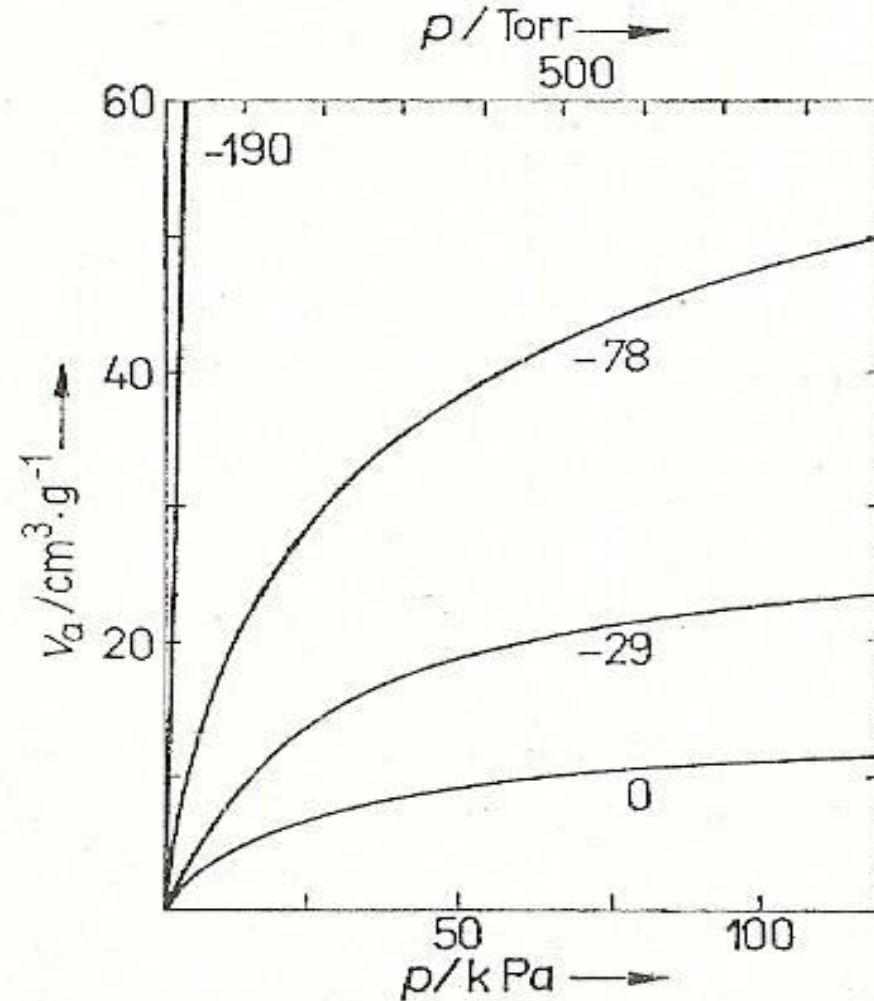
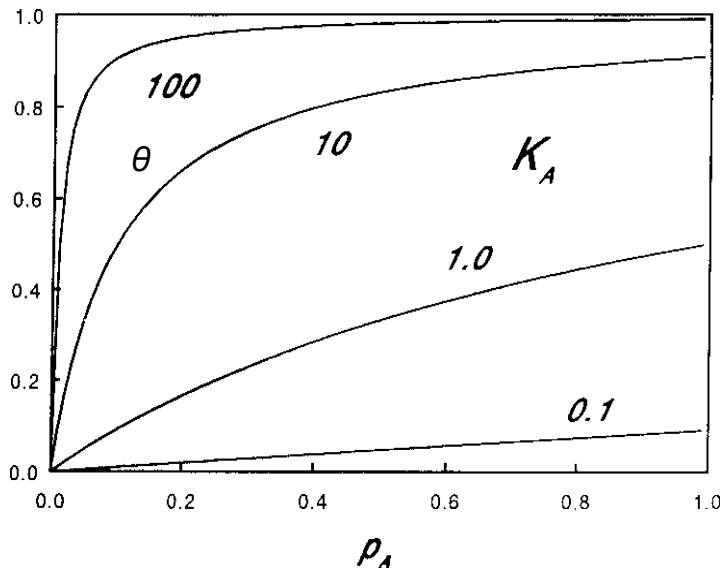
Eucken,¹ for example, in dealing with the theory of adsorption of gases, considers that the transition layer is a sort of miniature atmosphere, the molecules being attracted to the surface by some kind of "action at a

¹ Eucken, *Verh. deut. physik. Ges.*, 16, 345 (1914).

Izoterma e Langmuir

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} p N (1 - \theta) = \frac{d\theta}{dt} = k_{des} N$$

$$\theta = \frac{N}{N_m} = \frac{K p}{1 + K p} \quad K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$



Adsorbimi i azotit mbi qymyrin aktiv në temperatura të ndryshme

Langmuir isotherm

$$\theta = \frac{N}{N_m} = \frac{K p}{1 + K p}$$

EKUACIONI I LINEARIZUAR

$$\frac{p}{N} = \frac{1}{K N_m} + \frac{p}{N_m}$$

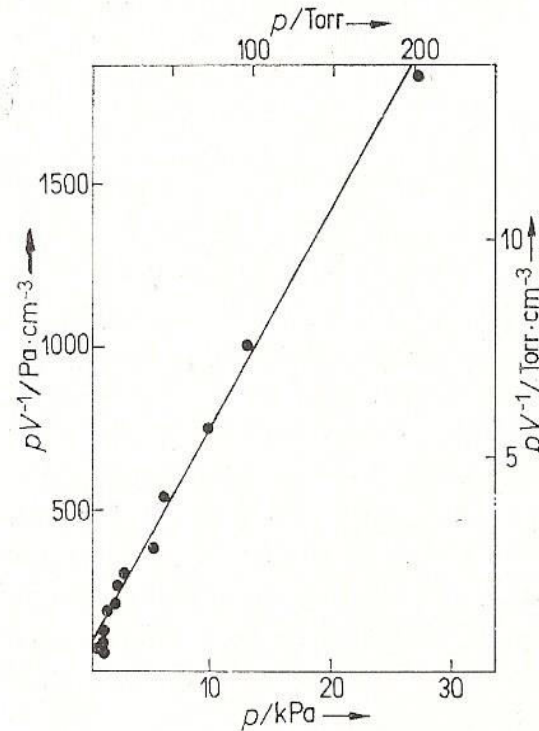


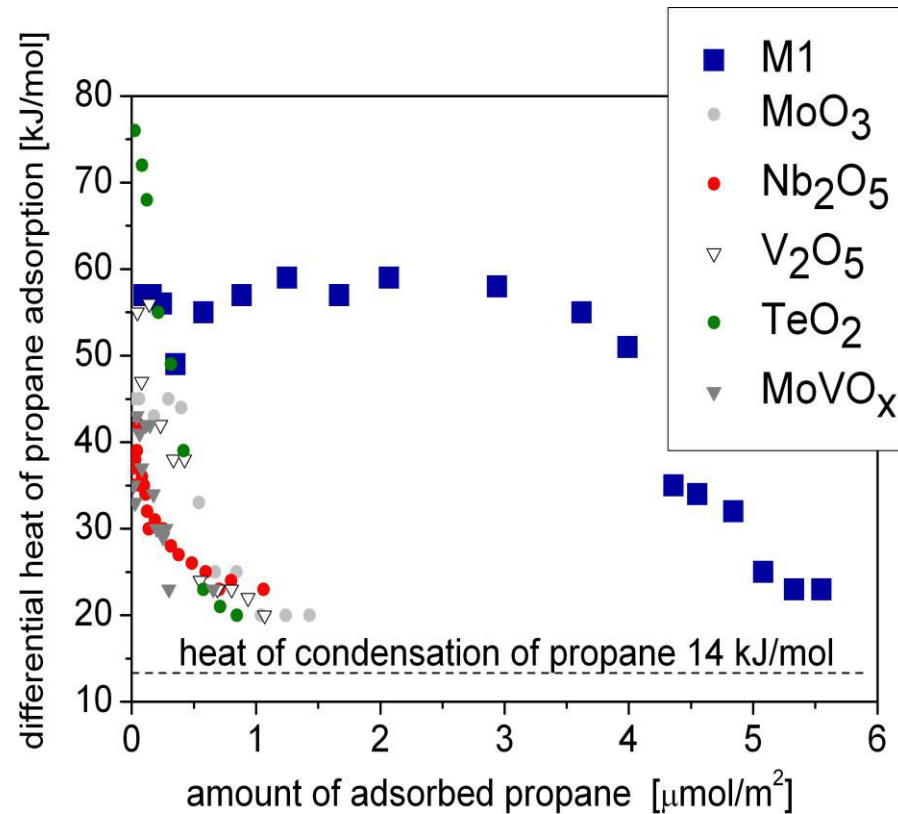
Abb. 6.47
Linearisierte Langmuirsche Adsorptions-
isotherme für die Adsorption von
Wasserstoff an Kupferpulver bei 25 °C

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{m_m}{M_{\text{adsorptive}}}$$

$$S = N_m A_x = \frac{m_m N_A A_x}{M_{\text{adsorptive}}}$$

Izoterma e Langmuir-it – adsorbimi i propanit mbi okside

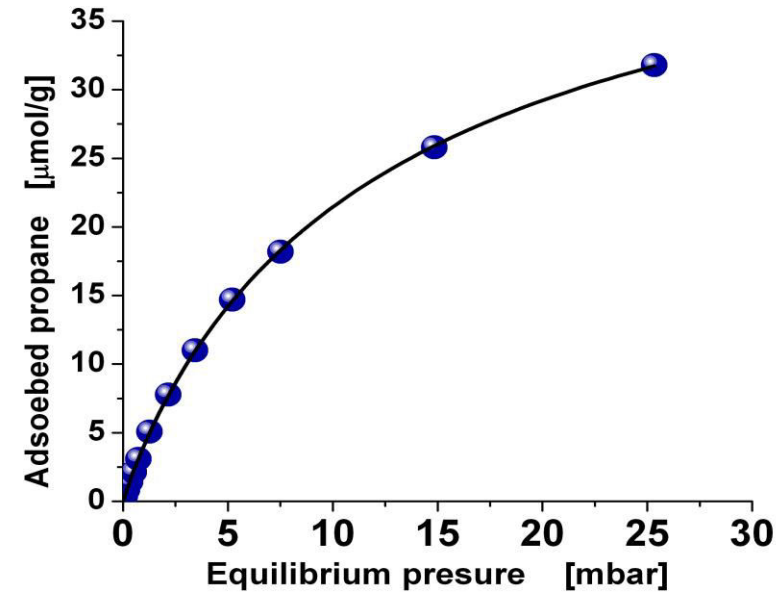
M. Hävecker *et al.*, Journal of Catalysis 285 (2012) 48–60.



A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci. 23 (1967) 577.

S.J. Gregg, R. Stock, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 1355.

Adsorbimi i propanit mbi M1 në $T=313$ K



$$K = 0.111(6) \text{ hPa}^{-1}$$

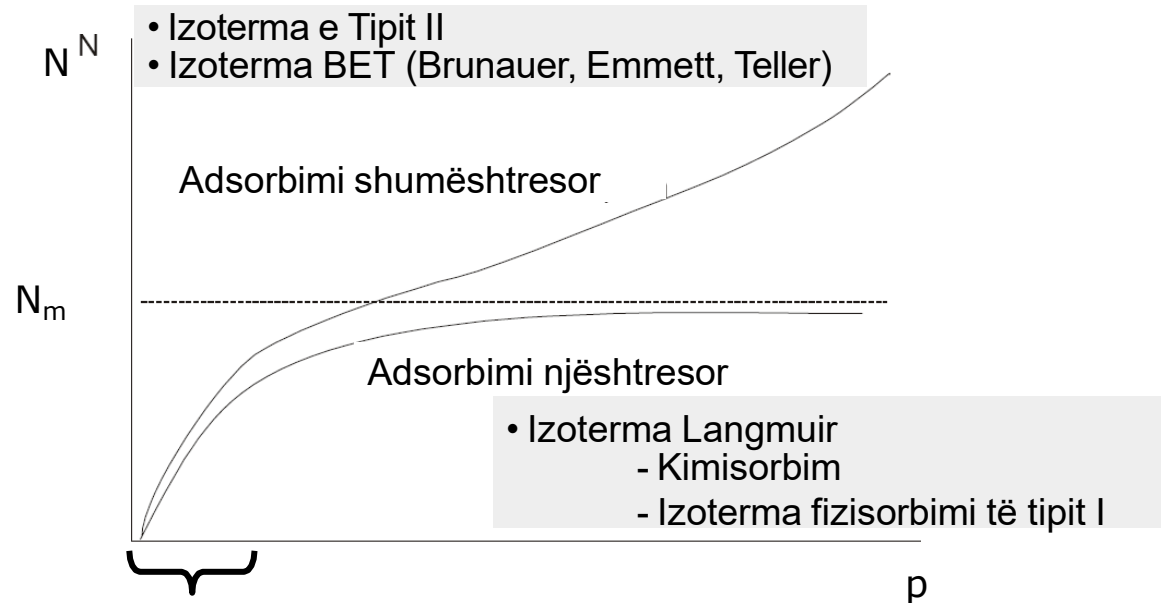
$$N_m = 43 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$$

$$S_{\text{Langmuir}} = 9.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$S_{\text{BET}} = 8.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Sipërfaqja e një molekule propani: $36 \text{ } \text{\AA}^2$

Izoterma të tjera



- Izoterma Freundlich

(bv. ndërmjet molekulave të adsorbuara)

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$

- Izoterma Temkin

(adsorption enthalpy is a function of the pressure)

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$$

B. Frank *et al.*, ChemPhysChem 12 (2011) 2709 – 2713.

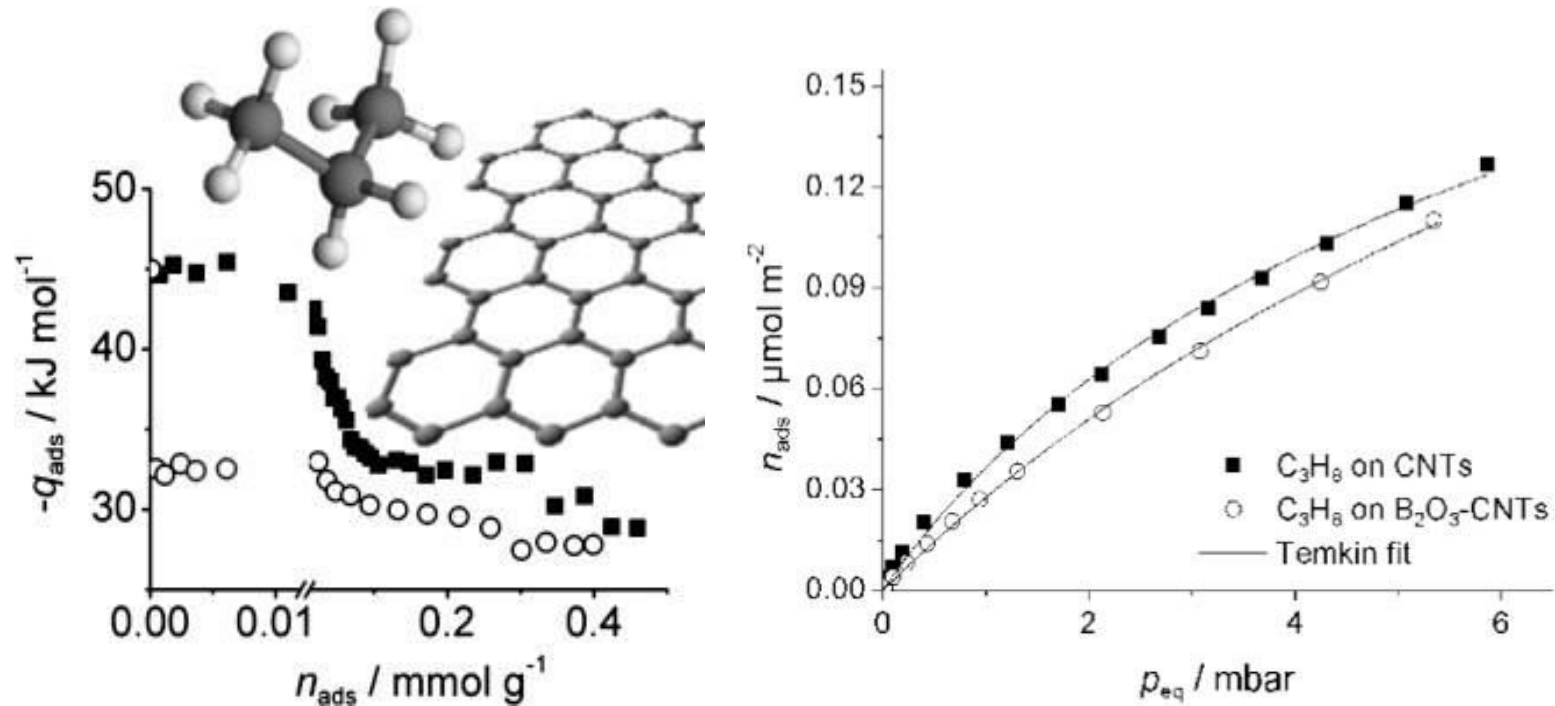


Figure 3. Isotherms of propane adsorption (313 K) on the oxygen surface groups of CNT and B₂O₃-CNT catalysts used in ODH of propane.

M. I. Temkin, Zhur. Fiz. Khim. 15 (1941) 296.

Teoria BET Hyrje

- Adsorbim i gazeve ose i azotit
- Stephen **Brunauer**, Paul Hugh **Emmett**, dhe Edward **Teller**
- Mat drejtpërdrejt sipërfaqen specifike dhe shpërndarjen e vëllimit të poreve sipas madhësisë
- Teoria BET zhvendoset nga analizat **ideale** te ato **aktuale**

[CONTRIBUTION FROM THE BUREAU OF CHEMISTRY AND SOILS AND GEORGE WASHINGTON UNIVERSITY]

Adsorption of Gases in Multimolecular Layers

BY STEPHEN BRUNAUER, P. H. EMMETT AND EDWARD TELLER

Introduction

The adsorption isotherms of gases at temperatures not far removed from their condensation points show two regions for most adsorbents: at low pressures the isotherms are concave, at higher pressures convex toward the pressure axis. The higher pressure convex portion has been variously interpreted. By some it has been attributed to condensation in the capillaries of the adsorbent on the assumption that in capillaries of molecular dimensions condensation can occur at pressures far below the vapor pressure of the liquid. By others such isotherms are believed to indicate the formation of multimolecular adsorbed layers. DeBoer and Zwicker¹ explained the adsorption of non-polar molecules on ionic adsorbents by assuming that the uppermost layer of the adsorbent induces dipoles in the first layer

I. The Polarization Theory of DeBoer and Zwicker

According to DeBoer and Zwicker, the induced dipole in the i th layer polarizes the $i + 1$ st layer, thus giving rise to induced dipole moments and binding energies that decrease exponentially with the number of layers. If we call the dipole moment of a molecule in the i -th layer μ_i , it follows that

$$\mu_i = c_1 C^i \quad (1)$$

where c_1 and C are appropriate constants, C actually being equal² to μ_i/μ_{i-1} . The corresponding binding energy is proportional to the square of the dipole moment

$$\phi_i = c_2 C^{2i} \quad (2)$$

where c_2 is another constant. The equilibrium pressure of the n th layer (top layer), p_n , according to Boltzmann's law varies exponentially with the

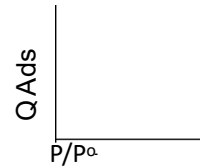
* S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

Bazat

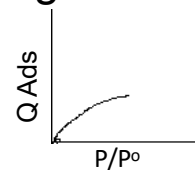
Ideale

$$PV = nRT$$

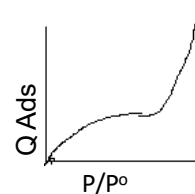
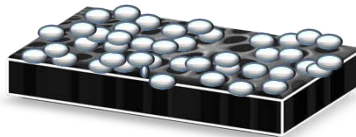
Asnjë molekulë e gaztë



Molekula azoti të gaztë



Molekulat e azotit në gjendje të ngopur të sipërfaqes



Aktuale

➤ Nuk nisemi nga situata e mungesës së cdo molekule gazi

➤ Shtresa Monomolekulare: molekulat e gazit “ngjiten” bashkë

➤ Shumështresat molekulare: molekulat e gazit “ngjiten” bashkë

➤ Disa pore nuk mbushen

BET është një zgjerim i modelit të **Langmuir**



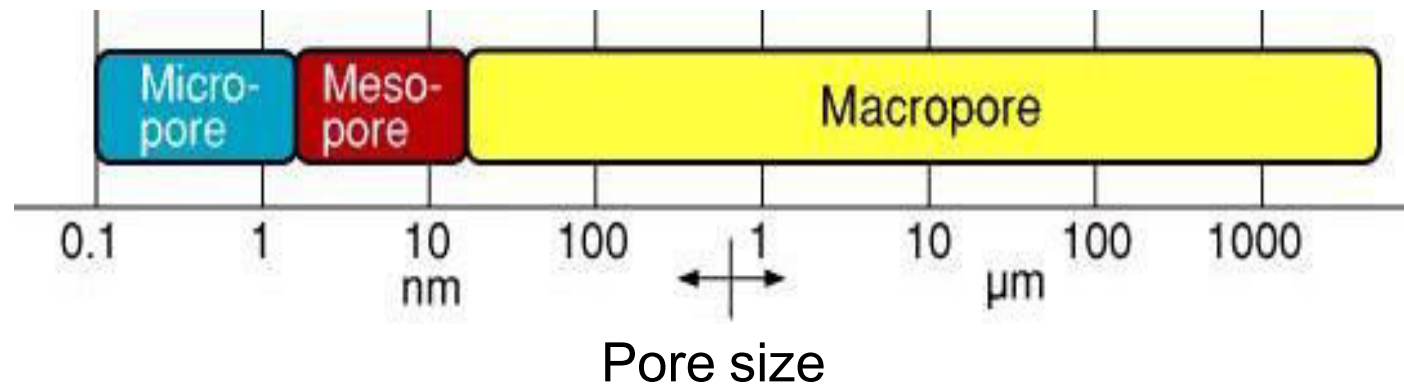
- Sjellja kinetike e procesit të ndajthithjes
- Në ekuilibër shpejtësia e adsorbimit është e njëjtë me atë të desorbimit
- Nxehhtësia e adsorbimit konsiderohet konstante dhe e pandryshueshme me shkallën e mbulimit, θ

Basic Principle Cont.

Teoria BET

- Sipërfaqe homogjene
- Nuk ka b.v. anësore ndërmjet molekulave të adsorbatit
- Shtresa më e sipërme ndodhet në ekuilibër me fazën e gaztë
- Shtresa e parë dhe më të larta: adsorbim me clirim të nxehtësisë
- Të gjitha qendrat aktive kanë të njëjtën energji të adsorbimit për adsorbatin.
- Adsorbimi mbi adsorbent ndodh me infinit shtresa
- Teoria mund të zbatohet për secilën shtresë

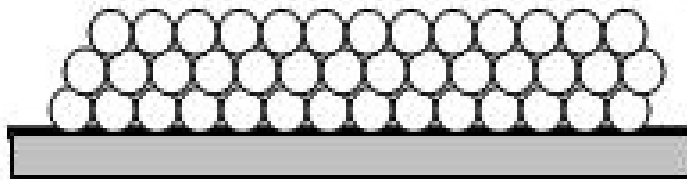
Klasifikimi i poreve



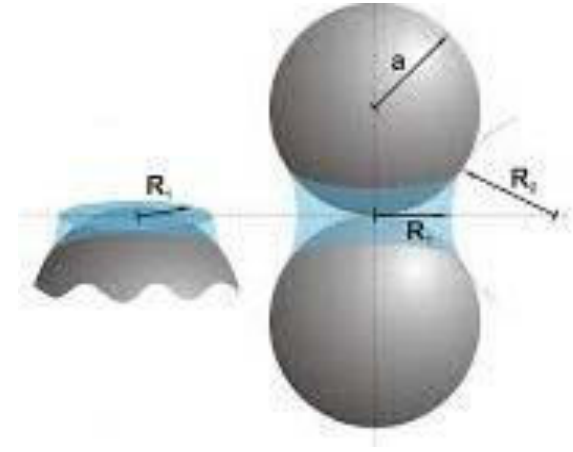
Mekanizmi i Adsorbimit



Një shtresor

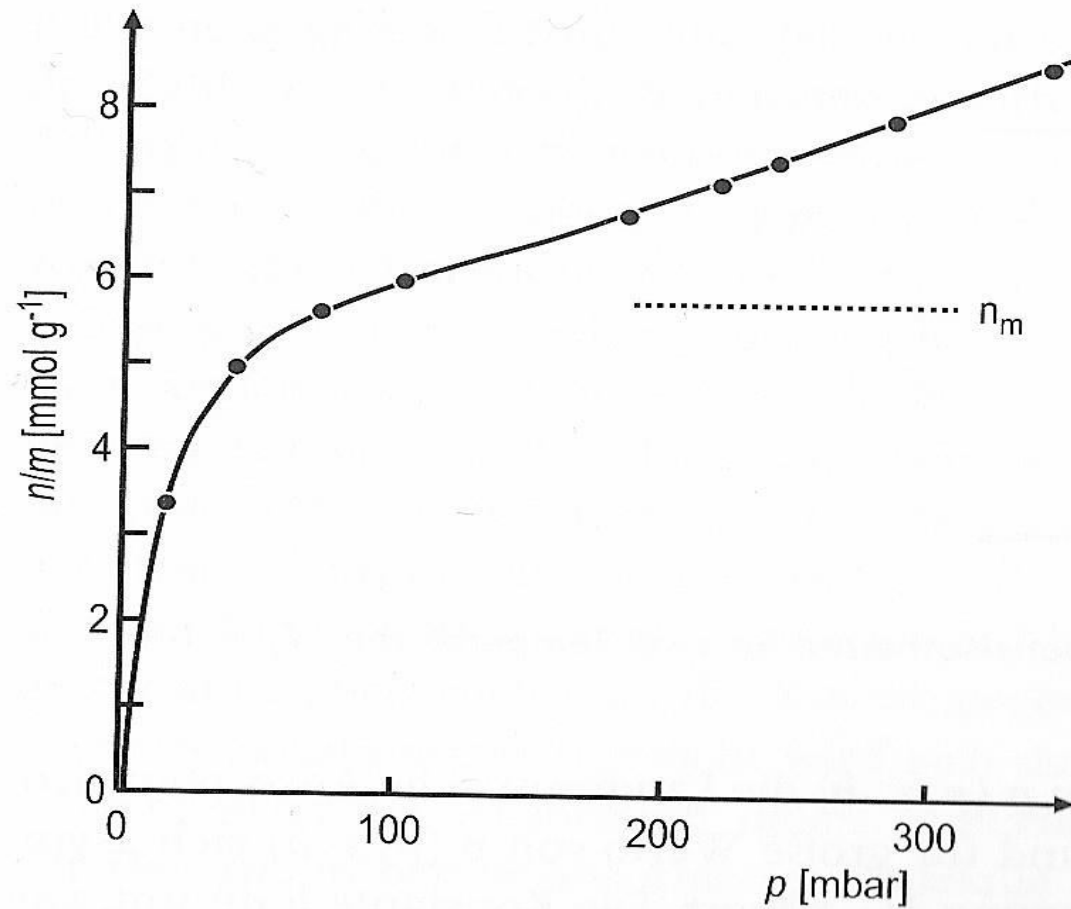


Shumë shtresor

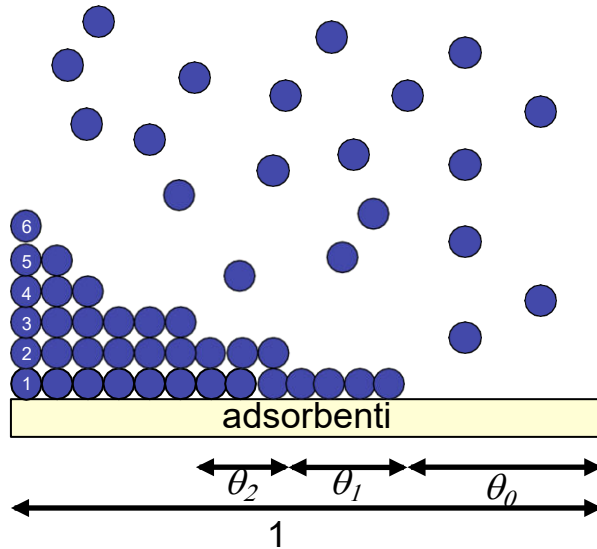


Kondensimi kapilar

Adsorbimi i azotit N_2 mbi silicë në 77 K



Izoterma BET (Brunauer, Emmett, Teller)*



Përshkruan të gjitha llojet e izotermave

Kushtëzimet:

- Adsorbim shumështrësor
- Shtresa e parë: Adsorbim sipas Langmuir
- Shtresa e dytë dhe ato më sipër: kondesimi i gazit në lëng
- Nxehtësia e adsorbimit:
Shtresa e parë > shtresa e dytë = ...=...= nxehtësia e kondensimit

$$\theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{C \cdot (p / p_0)}{(1 - p / p_0) \cdot [1 - p / p_0 + C(p / p_0)]}$$

p_0 ...vapor pressure of liquid N_2

* S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

Grafiku i linearizuar BET

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{A \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

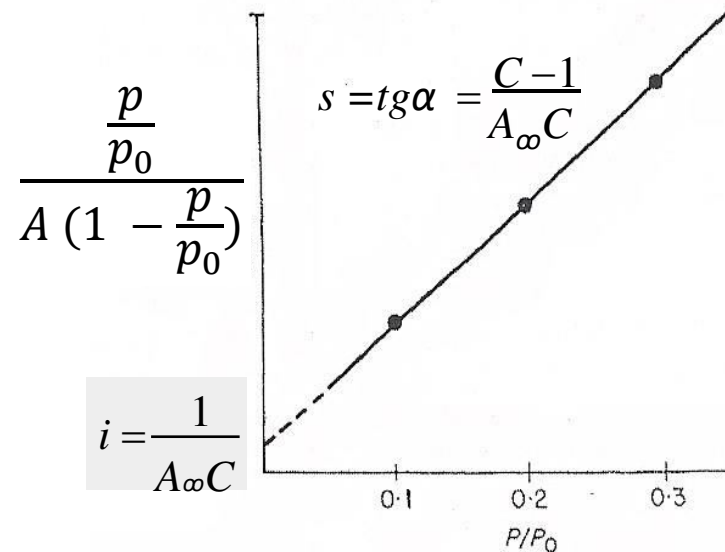
$$A_\infty = \frac{1}{s+i}$$

$$C = \frac{s}{i} + 1$$

$$S = \frac{A_\infty N_A \omega_{N_2}}{m_{adsorbentit}}$$

$$S_{sp.} = \frac{S}{m}$$

Presione relative ku formohet monoshtresë complete
 $0.05 < p/p_0 < 0.3$



Grafiku BET me një pikë

Hipoteza:

Për vlera të larta të C, ordinata në origjinë mund të konsiderohet zero

$$A_\infty = A \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \quad S = A \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \frac{N_A \omega_{N_2}}{M_{adsorbent}}$$

A ... numri i moleve të N_2 të adsorbuar

A_∞ ... Numri i moleve të N_2 të nevojshëm për të krijuar monoshtresën (kapaciteti i monoshtresës)

Zbatimet e teorisë BET

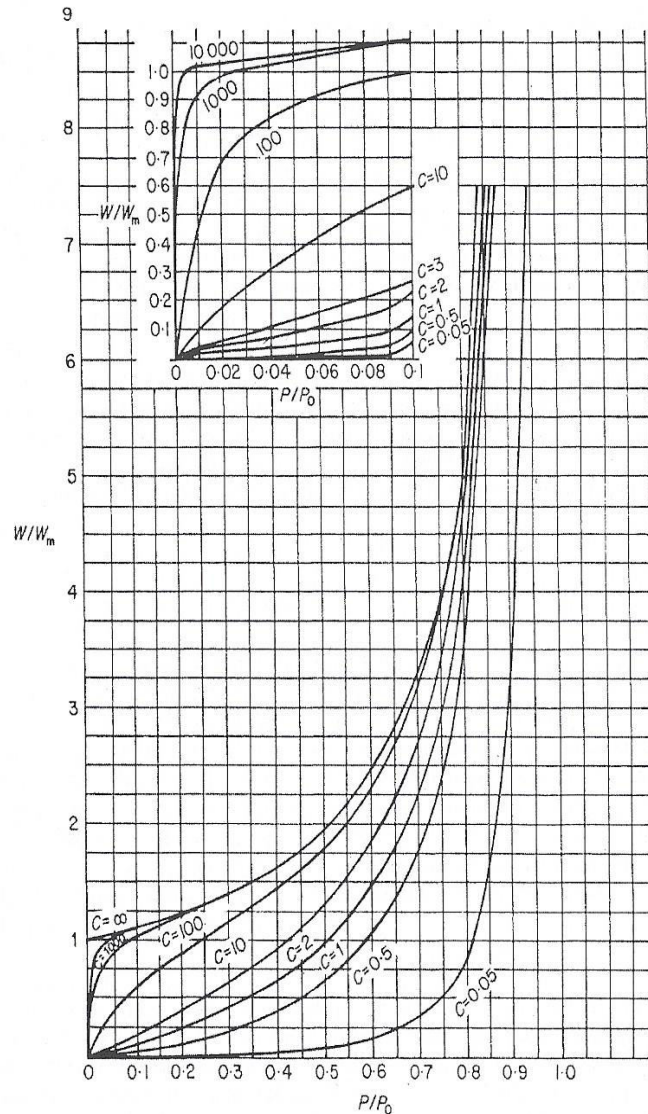


Figure 5.3 Isotherm shapes as a function of BET C values.

Në zonën e presioneve relative ku kompletohet shtresa monomolekulare ($0.05 < p/p_0 < 0.3$) eksperimenti dhe teoria përputhen mirë

→ metodë e saktë e përcaktimit të sipërfaqes specifike

$$C = e^{(\Delta_{\text{des}}H - \Delta_{\text{av}}H)/RT}$$

Table 5.3 Values of W/W_m and relative pressures for various values of C .

P/P_0	$C = 0.05$	$C = 0.5$	$C = 1$	$C = 2$	$C = 3$	$C = 10$	$C = 100$	$C = 1000$
0.02	0.001	0.010	0.020	0.040	0.059	0.173	0.685	0.973
0.05	0.003	0.027	0.052	0.100	0.143	0.362	0.884	1.030
0.10	0.006	0.058	0.111	0.202	0.278	0.585	1.020	1.100
0.20	0.015	0.139	0.250	0.417	0.536	0.893	1.200	1.250
0.30	0.030	0.253	0.429	0.660	0.804	1.160	1.400	1.430
0.40	0.054	0.417	0.667	0.952	1.110	1.450	1.640	1.660
0.50	0.095	0.667	1.000	1.330	1.500	1.820	1.980	2.000
0.60	0.172	1.060	1.490	1.870	2.040	2.340	2.480	2.500
0.70	0.345	1.790	2.330	2.740	2.910	3.190	3.320	3.330
0.80	0.833	3.330	4.000	4.440	4.620	4.880	4.990	5.000
0.90	3.330	8.330	9.090	9.520	9.680	9.900	9.990	10.000
0.94	7.350	14.700	15.700	16.200	16.300	16.600	16.700	16.700



Kufizimet

- Teoria BET nuk merr parasysh moshomogjenitetet e sipërfaqes dhe bashkëveprimet ndërmjet molekulave të adsorbuara të adsorbatit

Qendrat e adsorbimit me energji të lartë do të adsorbojnë molekula në presione relative më të ulta. Arsye për jolinearitet në grafikun e linearizuar BET në $p/p_0 < 0.05$

- Forcat e polarizimit do të indukojnë një nxehtësi të adsorbimit më të lartë në shtresën e dytë sesa në të tretën e kështu me rradhë

Arsye për pasaktësinë e ekuacionit BET në $p/p_0 > 0.3$

- Ekuacioni BET është i zbatueshëm për analizën e sipërfaqes së materialeve nanoporoze

Ka vështirësi për dallimin e adsorbimit mono-shumështresor nga mbushja e poreve

Mbushja e mikroporeve kryhet deri në $p/p_0 < 0.1$, sidoqoftë, grafikët e linearizuar BET zbatohen edhe në presione relative më të ulta.

→ sipërfaqet e matura nuk japin sipërfaqen e brendshme reale, por një sipërfaqe “karakterisitike” BET.

Për materiale mezoporoze që shfaqin diametra të poreve ndërmjet 2 dhe 4 nm, mbushja e poreve ndodh në presione pranë formimit të mono/shumështresave

→ mbivlerësim të kapacitetit të monoshtresës

Sipërfaqja e një molekule të adsorbuar të adsorbatit

Table 5.4 Cross-sectional areas of some frequently used adsorptives.

Adsorptive	Temperature	Cross-sectional area (Å ²)[15]	Customary Value (Å ²)
Nitrogen	77.35 K	13.0 - 20.0	16.2
Argon	77.35 K	10.0 - 19.0	13.8
Argon	87.27 K	9.7 - 18.5	14.2
Krypton	77.35 K	17.6 - 22.8	20.2
Xenon	77.35 K	6.5 - 29.9	16.8
Carbon Dioxide		14 - 22.0	
	195 K		19.5
	273 K		21.0
Oxygen	77.35 K	13 - 20	14.1
Water	298.15 K	6 - 19	12.5
n-Butane	273.15 K	36 - 54	44.4
Benzene	293.15 K	73 - 49	43.0

Kryptoni përdoret për përcaktimin e sipërfaqeve specifike të vogla (0.5-0.05 m²) për shkak të presionit të ulët të avujve të ngopur të tij në 77K

Azoti si adsorbat standard

Për shumicën e adsorbentëve konstantja C ndodhet në intervalin nga 50 në 300 (nuk ka prani të bashkëveprimeve të dobta van der Waals-iane, as kimisorbim).

Momenti i tij qudrupol i përhershëm është përgjegjës për formimin e shtresave monomolekulare të përcaktuara qartë në shumicën e sipërfaqeve.

Mbivlerësim i sipërfaqeve specifike të silicave të hidroksiluara prej 20% për shkak të bashkëveprimeve specifike me grupet polare në sipërfaqe (përdoret $\omega = 13.5 \text{ Å}^2$)

Kondensimi kapilar

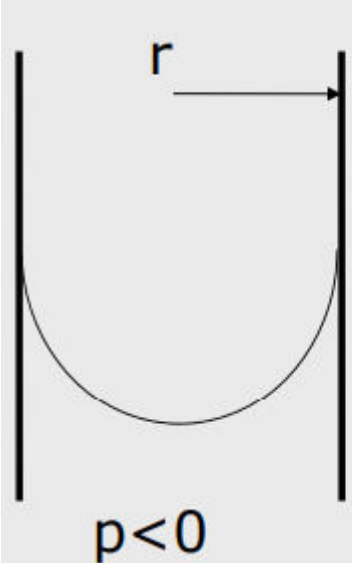
Ndodh kur avulli brenda poreve të materialit eventualisht edhe i mbush poret. Ky proces njihet si **kondensim kapilar**.

Që të ndodhë kondensimi kapilar, nuk duhet që presioni i avullit të jetë më i madh se presioni i avullit të ngopur.

POR: në materialet poroze presioni i avullit të ngopur në $T=C$ -te ndryshon!!!

Kjo ndodh për shkak të zvogëlimit të presionit përmes sipërfaqes së kurbëzuar të lëngut, dhe përshkruhet nga ekuacioni i Kelvin. Lordi Kelvin tregoi eksperimentalisht se lagështia ruhet brenda materialeve poroze si bimët, perimet apo biskotat edhe në temperature shumë më të larta se temperature e kondensimit e mjedisit rrethues, për shkak të forcave kapilare. Më vonë procesi u emërtua “kondensim kapilar”, i cili nënkupton kondensimin e cfarëdo lëngu në kapilarët e poreve të imta të trupave të ngurtë, edhe në presione të avujve më të ulta se presioni i avujve të ngopur, p^s .

Lagështia relative sipas Kelvin



The diagram shows a cross-section of a tube with two vertical walls. A concave meniscus is formed between the walls. A horizontal arrow labeled 'r' indicates the radius of curvature of the meniscus. Below the meniscus, the text 'p < 0' is written.

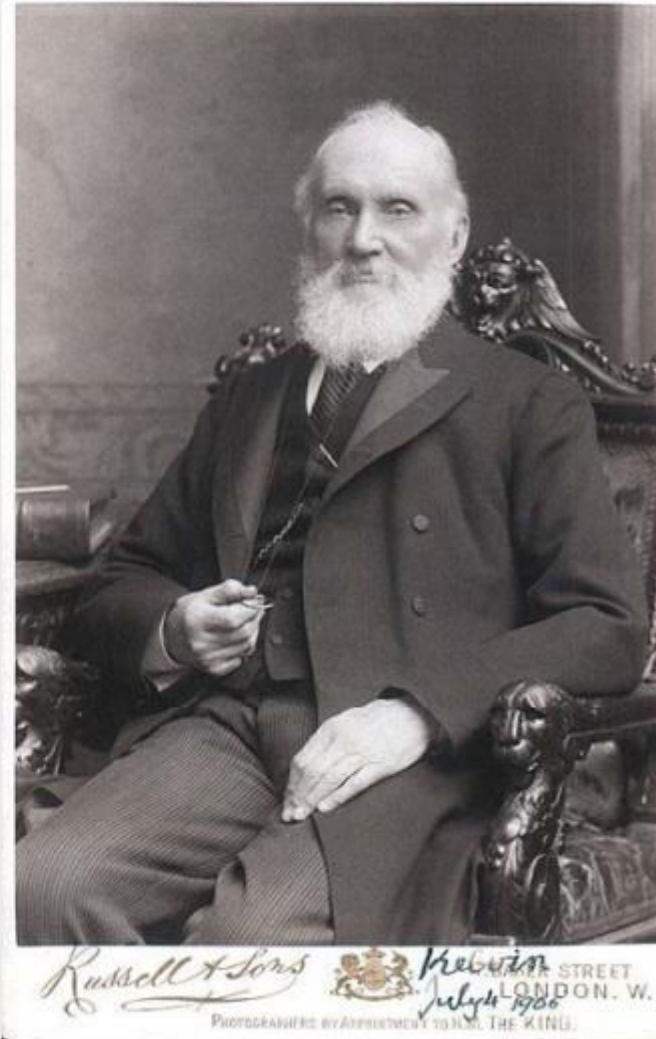
$$h = \frac{p_v}{p_{vs}} = \exp\left(\frac{-2\gamma_l}{r\rho RT}\right)$$

h = relative humidity (0-100%)

BIO Lord Kelvin

William Thomson, 1st Baron Kelvin of Largs (1824–1907)

Born	26 June 1824(1824-06-26) Belfast
Died	17 December 1907 (aged 83) Largs
Residence	Cambridge, Glasgow, Belfast
Nationality	British
Institutions	University of Glasgow
Known for	Joule–Thomson effect Thomson effect (thermoelectric) Mirror galvanometer Siphon recorder Kelvin material Kelvin water dropper Kelvin wave Kelvin–Helmholtz instability Kelvin–Helmholtz mechanism Kelvin–Helmholtz luminosity Kelvin transform Kelvin's circulation theorem Kelvin bridge Kelvin sensing Kelvin equation Magnetoresistance Four-terminal sensing Coining the term 'kinetic energy'



Tharës prej silikagel

humidifiers



450 Gram
Silica Gel Unit
Protects (33)
Cubic Feet



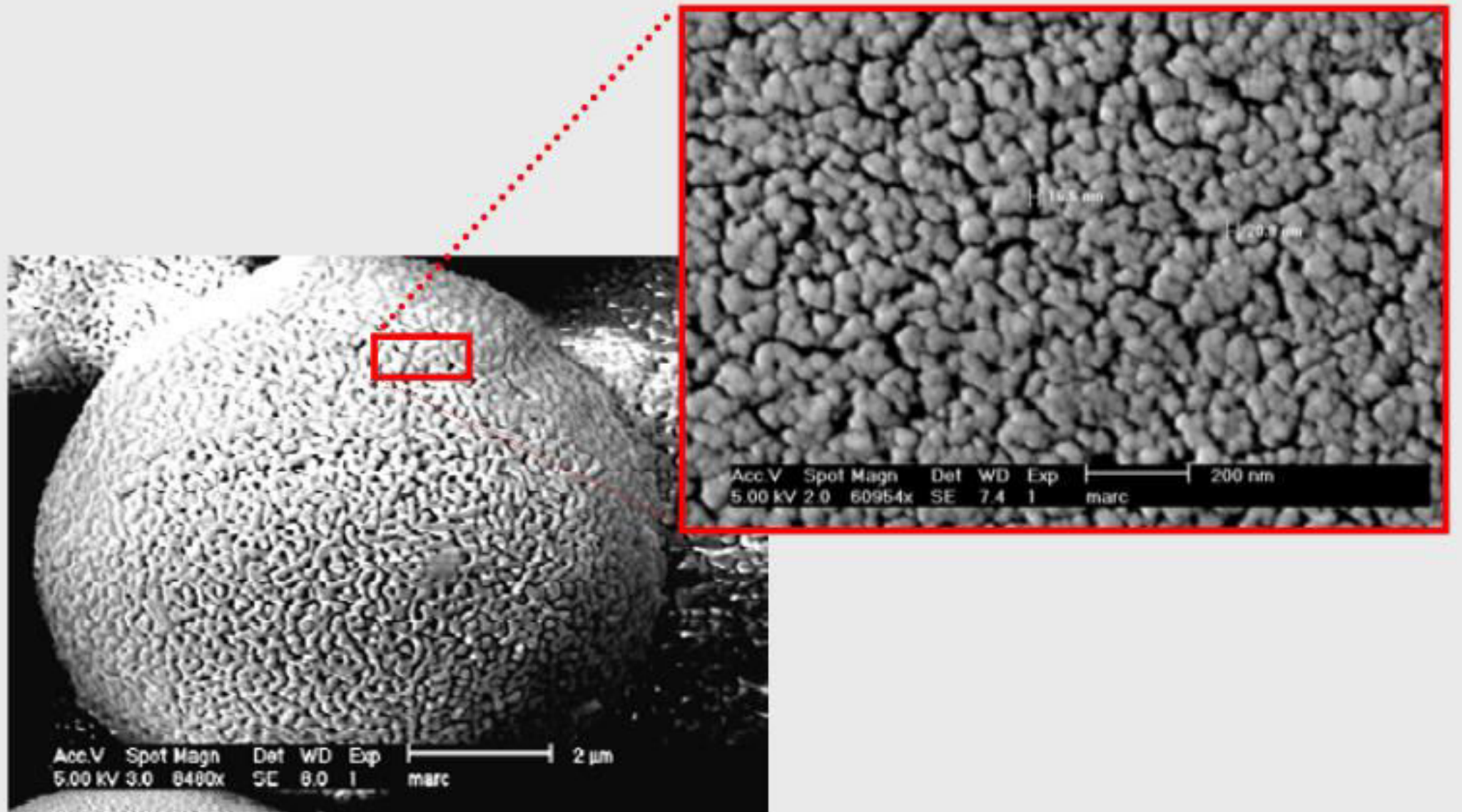
40 Gram
Silica Gel Unit
Protects (3)
Cubic Feet

Silikagel për tharje (edhe në eksikator)



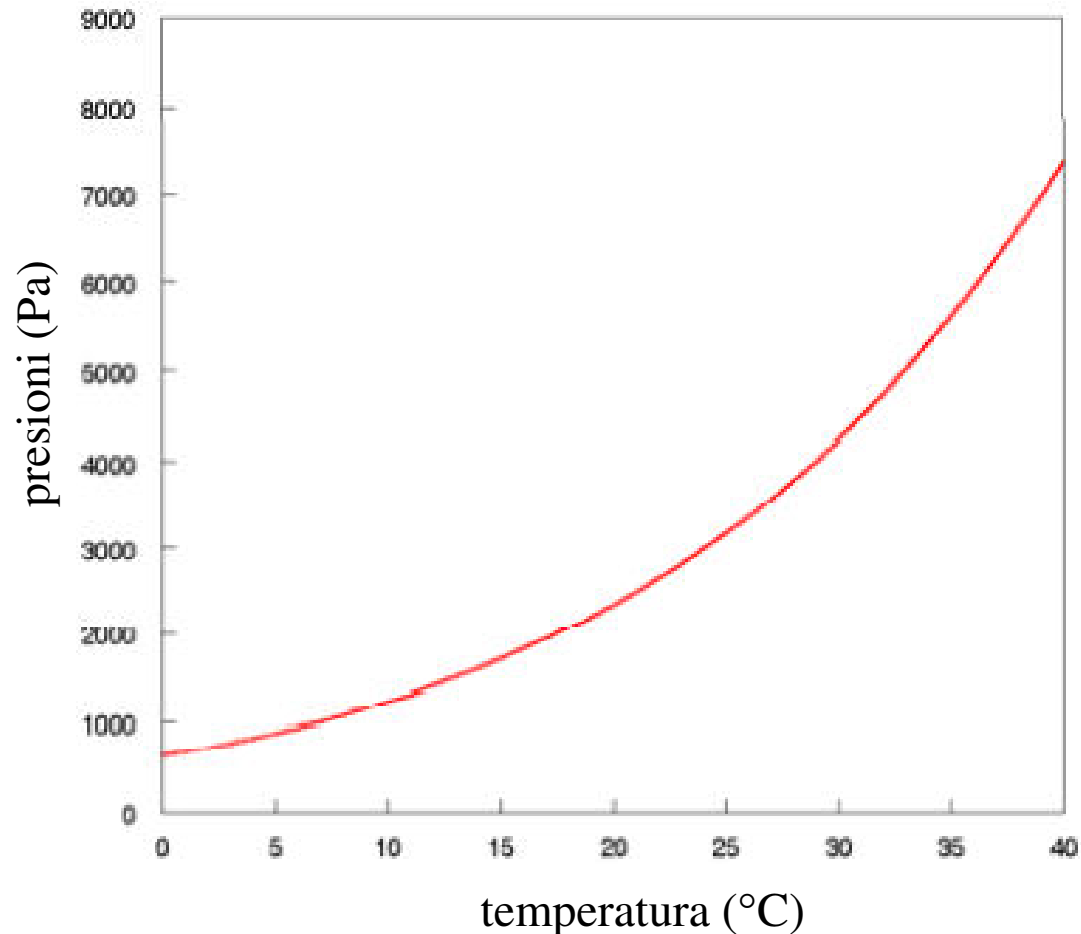
Silikagel i imprenjuar me CoCl_2

SEM



Temperatura e pikës së vesës

Temperatura në të cilën duhet të ftohet ajri (në presion konstant dhe pa ndryshuar lagështinë) në mënyrë që presioni i avullit të ujit të bëhet sa presioni i avujve të ngopur të ujit.

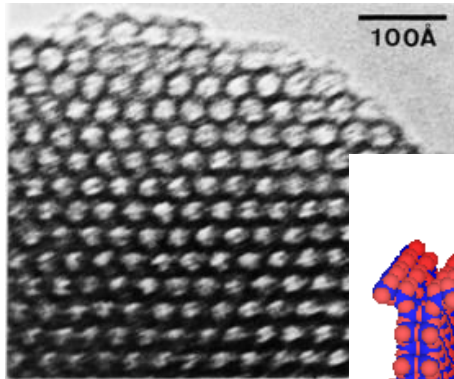


$$P = 611 * \exp[0.0829 * T - 0.2881 * 10^{-3} * T^2 + 4.403 * 10^{-6} * T^3]$$

Kondensimi kapilar në mesopore (2 – 50 nm)

Kondensimi kapilar

Fenomeni i kondensimit të një gazi në fazë si të lëngët brenda poreve, me presion p të avujve mbi të, që është më i ulët se presioni p_0 i avujve të ngopur mbi po të njëjtin lëng në sasi të madhe e me sipërfaqe të sheshtë



MCM-41

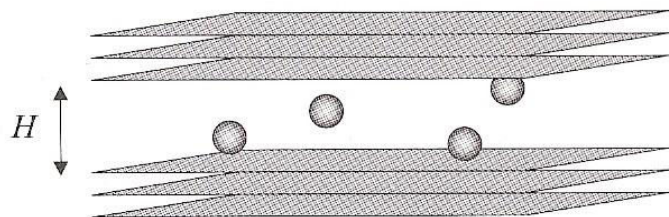
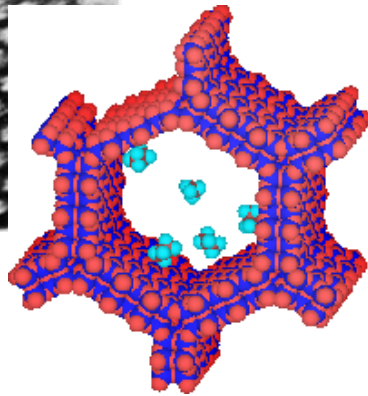
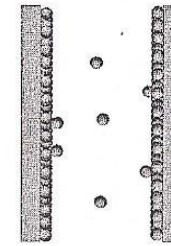
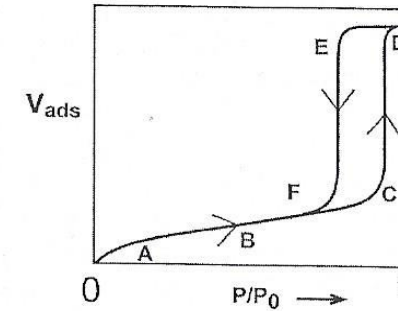
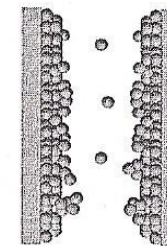


Fig. 3. The slit pore model. Each layer represents a graphene layer.



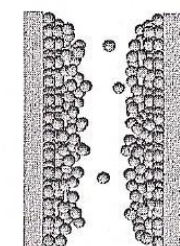
A

A Formim i monoshtresës



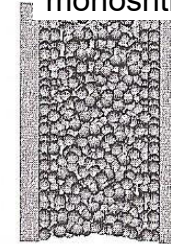
B

B adsorbim shumëstresor



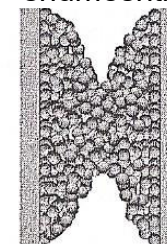
C

C arritja e trashësisë kritike të shtresës



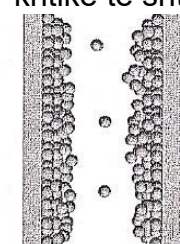
D

D Kondensimi kapilar



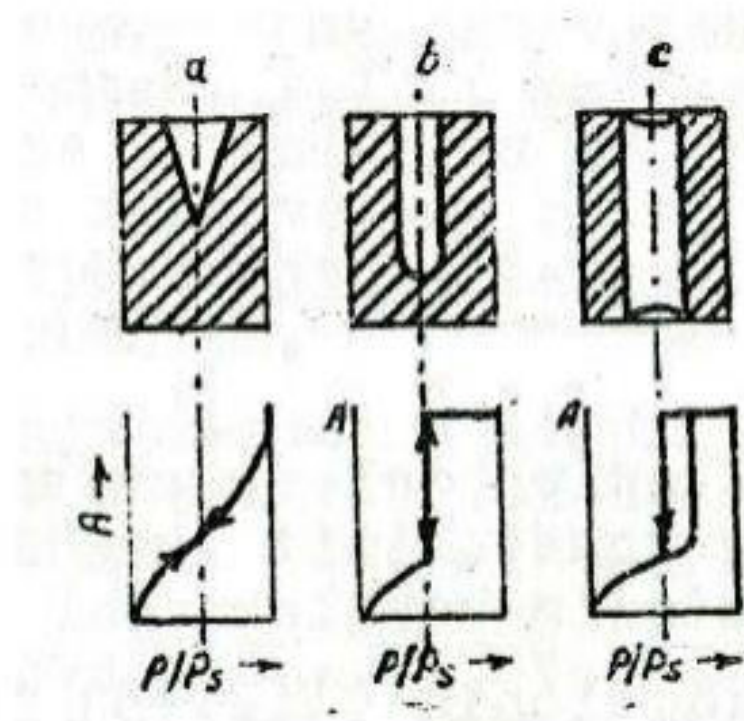
E

E Avullimi nga poret



F

F veshje shumëstresore e poreve



. Llojet e poreve dhe izotermat përkatëse të tyre a. pore konike, b. pore cilindrike me një të hapur, c. pore cilindrike me të dyja anët të hapura.

Klasifikimi i histerezave sipas lakut*

Sa më i gjerë shpërndarja e poreve sipas madhësisë, aq më e ulët pjerrësia e kurbës së kondensimit në pore

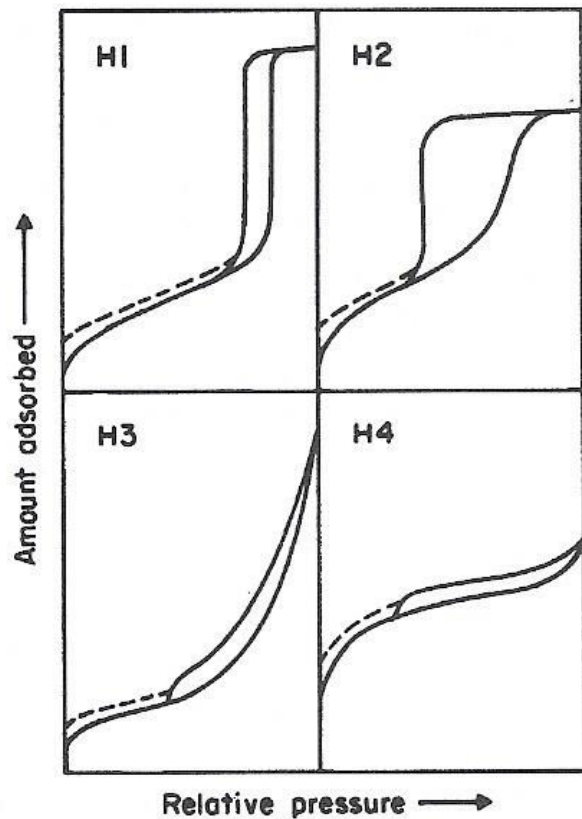


Fig. 3. Types of hysteresis loops

H1 pore cilindrike në formë kanalesh me të njëjtën madhësi

H2 pore të çrregullta (pore të bllokuara, dukuria e perkolimit)

H3 agregate jo të qëndrueshëm me formë grimca shtresore (pore në formë çarjesh)

H4 pore të ngushta në formë çarjesh, shfaqen edhe pore në zonën e mikroporeve

Histereza në zonën e presioneve të ulta

Nuk është e mundur një analizë e madhësisë së poreve!

- Ndryshime në vëllimin e adsorbentit
- Zgjerimi i poreve jo të forta (të paqëndrueshme)
- Kapje e molekulave në mënyrë të pakthyeshme brenda poreve
- Kimisorbimi

*

K.S.W. Sing et al., Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.

EKUACIONI I KELVIN

Presioni relativ në të cilin ndodh kondensimi kapilar varet nga rrezja e poreve. Ekuacioni i Kelvin jep varësinë ndërmjet diametrit të poreve dhe presionit të avujve mbi lëngun e kondensuar brenda këtyre kapilarëve

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\sigma V_m}{r_p RT}$$

Merret e mirëqenë se:

- Pore me formë cilindrike
- Nuk ka bashkëveprime lëng – mure të poreve

σ tensioni sipërfaqësor i lëngut

V_m vëllimi molar i lëngut

r_p rrezja e poreve

r_k rrezja kritike

R konstantja universale e gazeve

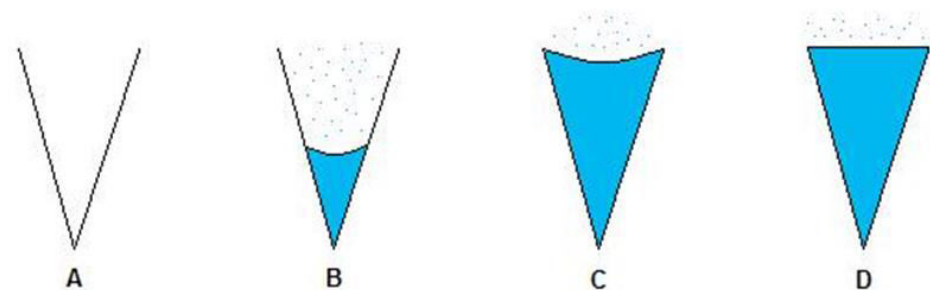
t strashësia statistikore e shtresës së adsorbuar

Kur merren në konsideratë edhe bashkëveprimet lëng – mure të poreve (ekuacioni i modifikuar i Kelvin):

$$r_k = \frac{4.15}{\log(p_0/p)} \text{ \AA} \quad (\text{N}_2, 77 \text{ K})$$

$$r_p = r_k + t$$

$$t = 354 \frac{5}{\ln \frac{p}{p_0}} \text{ \AA}$$

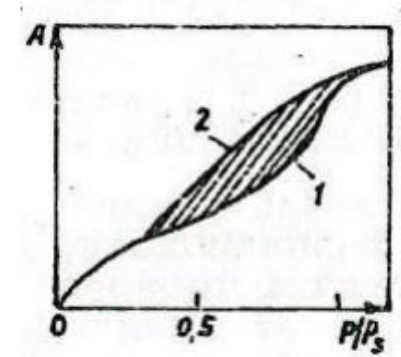


Katër gjendje kondensimit kapilar me P_v në rritje nga A në D.

Me rritjen e presionit të avujve rritet kondensimi brenda poreve të një materiali.

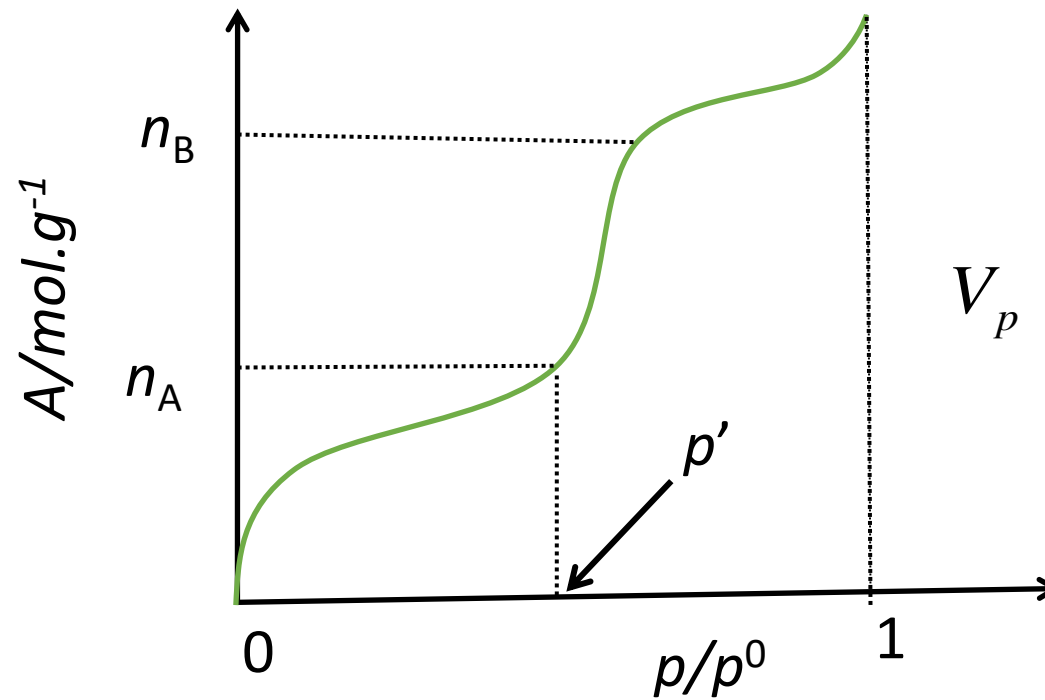
Përcaktimi i shpërndarjes së vëllimit të poreve sipas madhësisë (rrezes) me metodën e kondensimit kapilar

- Përdoret dega e desorbimit të izotermës për arsye se për të gjitha poret, pa përjashtim, u takon menisqeve 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 p/p^0 të avujve.
- Duke ditur vlerën e adsorbimit A , mund të llogaritet vëllimi i poreve të mbushura për shtypjen e dhënë sipas ekuacionit $V_p = A * V_m$, ku V_m është vëllimi molar i adsorbatit.
- Rrezja efektive e meniskut sferik, që i përgjigjet shtypjes relative të dhënë p/p^0 , gjendet me anë të ekuacionit të Kelvinit:
$$r_p = \frac{-2\sigma V_m * \ln \frac{p}{p^0}}{RT}$$



Izoterma e adsorbimit gjatë kondensimit kapilar.

Ekuacioni i Kelvin vlen vetëm për mezoporet (menisk sferik). nëse $\theta < 90^\circ$, atëherë $p < p^0$, dhe kondensimi i adsorbatit mund të ndodhë në presione më të ulëta se presioni i avujve të ngopur.



$$V_p = \frac{(n_B - n_A) \times M}{\rho}$$

Shpërndarja e poreve sipas madhësisë

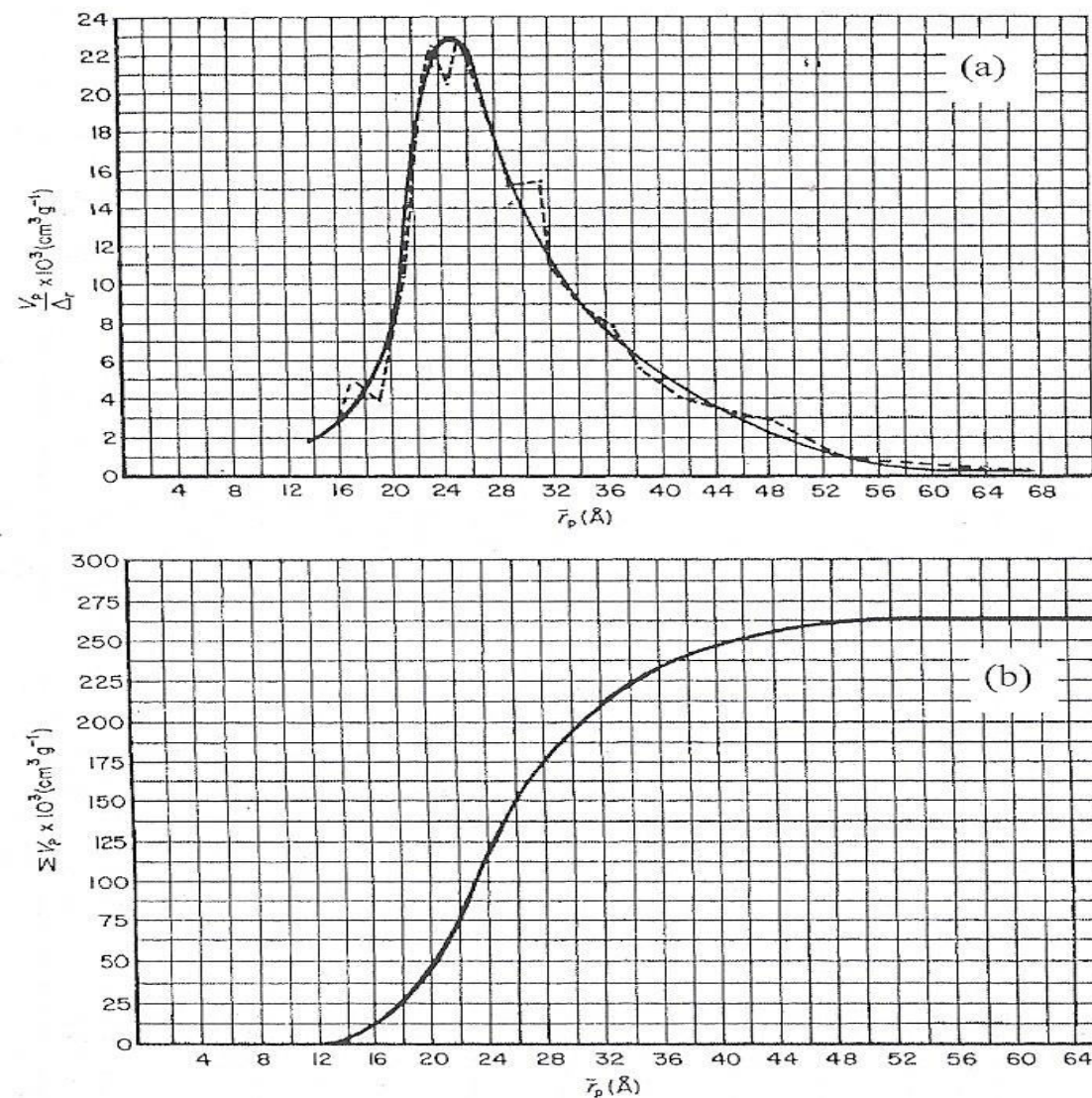


Figure 8.1 (a) Pore size distribution curve from table 8.1. Raw data: -----; smoothed data: ————; (b) Cumulative pore volume plot from table 8.1.

Pse histerezën? Cilën kurbë të përdorim?

Forma e izotermës nuk varet vetëm nga formimi i materialit poroz, por edhe nga ndryshimet në gjendjen termodinamike ndërmjet lëngut të ngjitur mbi sipërfaqen e ngurtë me atë të lëngut ku molekulat lëvizin lirisht.

H1 – pore të pavarura cilindrike (MCM-41, SBA-15)

„Modeli i poreve të pavarura“

- Kondensimi kapilar shoqërohet me gjendje të paqëndrueshme të lëngut Brenda poreve në materialet e strukturuar sipas një rregulli të caktuar
- **Kurba e desorbimit** e lakut të histerezisë reflekton transformim fazor në gjendje ekuilibri
- Është e nevojshme që në kurbën e desorbimit të aplikohen metoda (**BJH**) që përshkruajnë shndërrimet fazore në ekuilibër
- (e aplikueshme edhe në rrjetin tredimensional të poreve)

H2, H3 – pore të parregullta të lidhura me njëra-tjetrën

Origjina e histerezës ende unk është e kuptuar plotësisht

- Pore të bllokuara (pore në formë shishe boje) të pranishme në procesin e desorbimit
- Analiza e **kurbës së adsorbimit** (**NLDFT**-metoda e kondensimit spinoidal, qasja e bazuar në ekuacionin e Kelvin e kalibruar për kurbën e adsorbimit)