A kolloidkémiai alapegyenleteinek újragondolása a nanotudomány szemszögéből

2016. November 9, MTA, 50 éves a Kolloidkémiai Mb ülés

Kaptay György

Miskolci Egyetem, Nanotechnológiai Tanszék

BAY-ENG, Anyagfejlesztési Osztály

Adamson: Physical Chemistry of Surfaces

Google Scholars: > 16,000 független hivatkozás

A kolloidkémia három alapegyenlete (= „the three fundamental equations”):

Laplace (1806):

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

Kelvin (1871):

$$p_{nano} = p_{macro} \cdot exp\left(\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{r \cdot R \cdot T}\right)$$

$$G_m = G_{m,b} + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot V_m$$

Gibbs (1878):

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

Szerintem a legfontosabb kimaradt (Gibbs, 1878):

$$\sigma \equiv \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,p,n_i}$$

A Gibbs féle definíció integrálása

$$\sigma \equiv \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,p,n_i}$$

$$\sigma \cdot dA = dG$$

Peremfeltételek:

$A = 0$ $\quad G = G_b$

$A = A$ $\quad G = G$

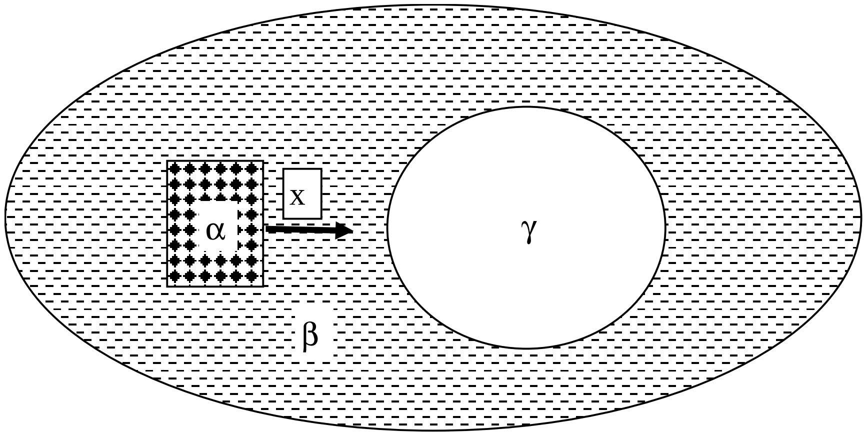
$$\sigma \cdot \int_0^A dA = \int_{G_b}^G dG$$

$$\boxed{G = G_b + A \cdot \sigma}$$

J Mater Sci 51 (2016) 1738-1755

A határfelületi erők általános képlete

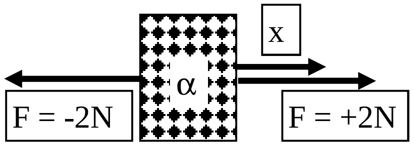
$$\boxed{G = G_b + A \cdot \sigma}$$



$$G(x) = \sum G_b(x) + \sum A(x) \cdot \sigma(x)$$

Newton + Gibbs: $$F_{\alpha,x} \equiv -\frac{dG(x)}{dx}$$

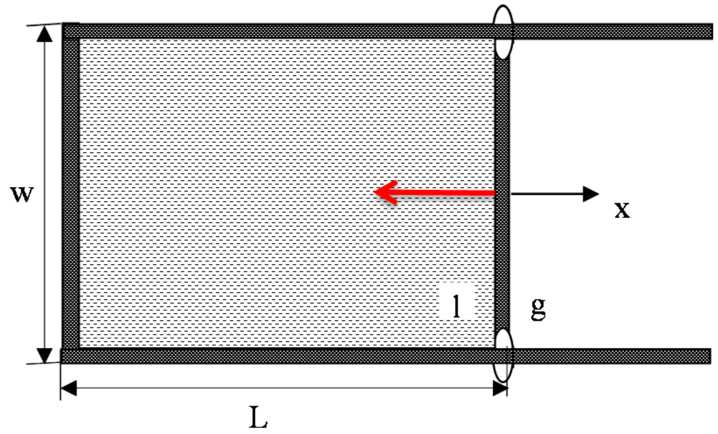
$$G_b(x) = const$$



$$F_{\alpha,x} \equiv -\sum A(x) \cdot \frac{d\sigma(x)}{dx} - \sum \sigma(x) \cdot \frac{dA(x)}{dx}$$

A határfelületi erők a newtoni mechanika keretein belül működnek (lásd még: önszerveződés)

A Young egyenlet (1805) reprodukálása



$$F_{\alpha,x} \equiv -\sum A(x) \cdot \frac{d\sigma(x)}{dx} - \sum \sigma(x) \cdot \frac{dA(x)}{dx}$$

$$\sigma = const$$

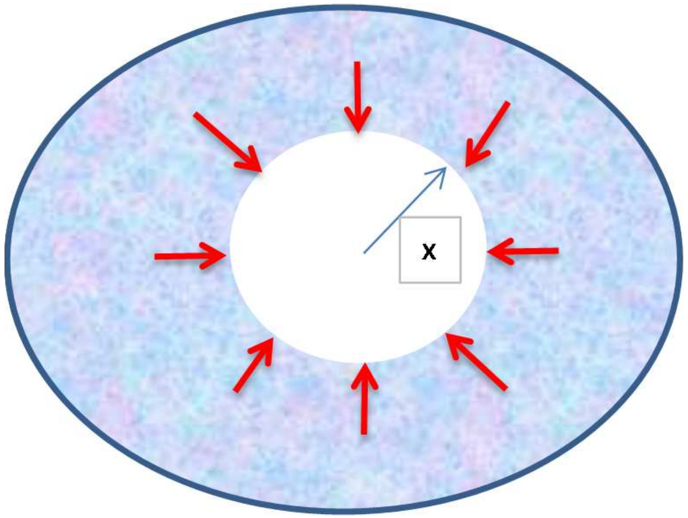
$$A = 2 \cdot w \cdot (L + x) \qquad \frac{dA}{dx} = 2 \cdot w \equiv K$$

$$\boxed{F_{l,x} = -K \cdot \sigma}$$

= a felületi feszültség Young-féle definíciója: „surface tension = force per unit length”
„Length” innen: az erő irányára merőleges kerület

A Young féle definíció most „felszabadítva”:
The interfacial anti-stretching force = a határfelületi összehúzó erő

A Laplace egyenlet (1806) reprodukálása



$$F_{\alpha,x} \equiv -\sum A(x) \cdot \frac{d\sigma(x)}{dx} - \sum \sigma(x) \cdot \frac{dA(x)}{dx}$$

$$\sigma = const \qquad A = 4 \cdot \pi \cdot x^2 \qquad \frac{dA}{dx} = 8 \cdot \pi \cdot x$$

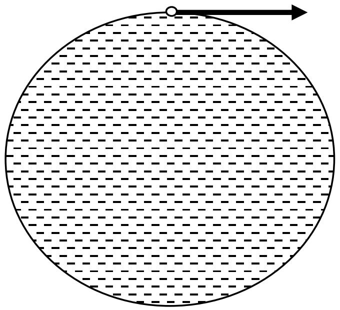
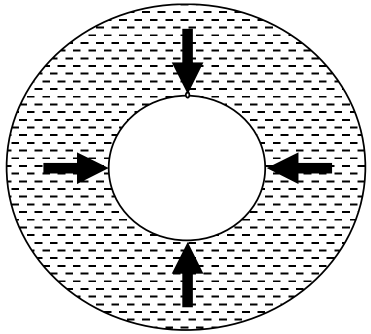
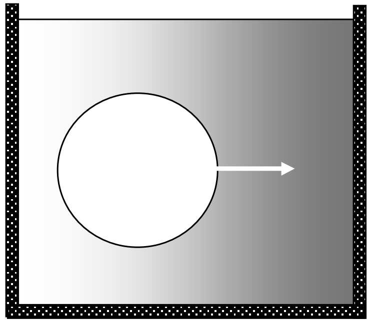
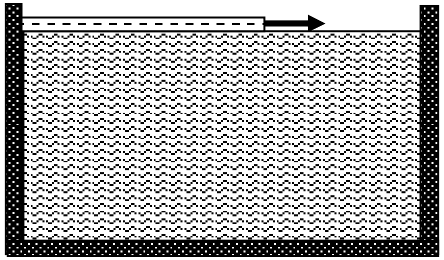
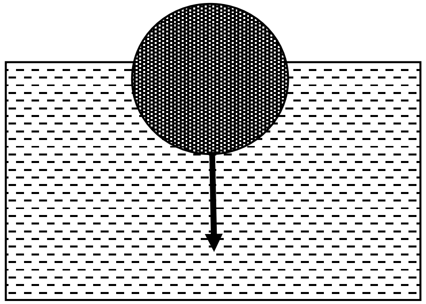
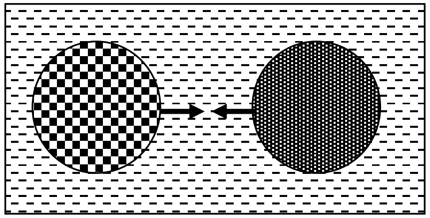
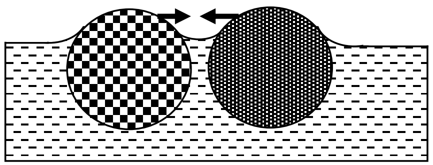
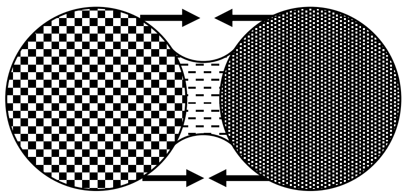
$$F_{\alpha,x} = -\sigma \cdot 8 \cdot \pi \cdot x$$

$$p_{\alpha,x} \equiv \frac{F_{\alpha,x}}{A} \qquad p_{\alpha,x} = -\frac{2 \cdot \sigma}{x} \qquad p_{in} = p_{out} + \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

The curvature induced interfacial force (pressure) = a görbület indukálta határfelületi erő (nyomás)

J Mater Sci 40 (2005) 2125-2131 / J Disp Sci Technol 33 (2012) 130-140

$$F_{\alpha,x} \equiv -\sum A(x) \cdot \frac{d\sigma(x)}{dx} - \sum \sigma(x) \cdot \frac{dA(x)}{dx}$$

Irány / Fázisok	Párhuzamos	Merőleges	Független
2			
3			
4			

J Mater Sci 40 (2005) 2125-2131 / J Disp Sci Technol 33 (2012) 130-140

A Kelvin egyenlet modern levezetése és tarthatatlansága

$$G_{m,b} = U_{m,b} + p \cdot V_{m,b} - T \cdot S_{m,b} \qquad G_m = U_m + p \cdot V_m - T \cdot S_m$$

$$G_m = U_m + \left(p + \frac{2 \cdot \sigma}{r}\right) \cdot V_m - T \cdot S_m$$

$$\boxed{G_m = G_{m,b} + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot V_m} \qquad \boxed{\mu_i = \mu_{i,b} + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot V_{m,i}}$$

Ellentmondások:

1. A Laplace-féle belső nyomás és a nyomás - mint állapothatározó - összekeverve,
2. A Gibbs egyenlet felületi tagja „elfelejtve”
3. Minek visszahelyettesíteni a Laplace egyenletet a Gibbs egyenletbe, ha a Laplace onnan jött?
4. A nem görbült felületű fázisok stabilabbak, mint a görbültek (= kocka alakú nano-cseppek?)
5. A parciális moláris Gibbs energia = kémiai potenciál = Rtlna = aktivitás = escaping tendency;
   a Laplace nyomás nemcsak kiváltja, de egyben ellent is tart a belső nyomásnak, ezért az kívülről nem érzékelhető, ezért annak nincs hatása a fázisegyensúlyra, tehát a kémiai potenciálra
6. A görbület Gibbs szerint a felületi feszültség méretfüggését határozza meg és nem a kémiai potenciál méretfüggését,
7. Egyensúlyi méret = kritikus csíraméret (maximális Gibbs energia és nem minimális?)
8. A nem görbült felületű nano-fázisok tulajdonságai nem méretfüggőek? (dehogynem…)

stb.…

J Mater Sci 47 (2012) 8320-8335 / J Nanosci Nanotech 12 (2012) 2625-2633 / Int J Pharma 430 (2012)253-257

Kelvin helyett: vissza Gibbshez

$$G_m \equiv \frac{G}{n} \qquad G_{m,b} \equiv \frac{G_b}{n} \qquad G = G_b + A \cdot \sigma \qquad \frac{A}{n} = \frac{A}{V} \cdot V_m = A_{sp} \cdot V_m$$

$$G_m = G_{m,b} + A_{sp} \cdot \sigma \cdot V_m \qquad A_{sp} \equiv \frac{A}{V} \qquad G_{m,i} = G_{m,b,i} + A_{sp} \cdot \sigma \cdot V_{m,i}$$

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_{i,b} + A \cdot \sigma \qquad G = \sum_i n_i \cdot \mu_{i,b} + A_{sp} \cdot V \cdot \sigma \qquad V = \sum_i n_i \cdot V_{m,i}$$

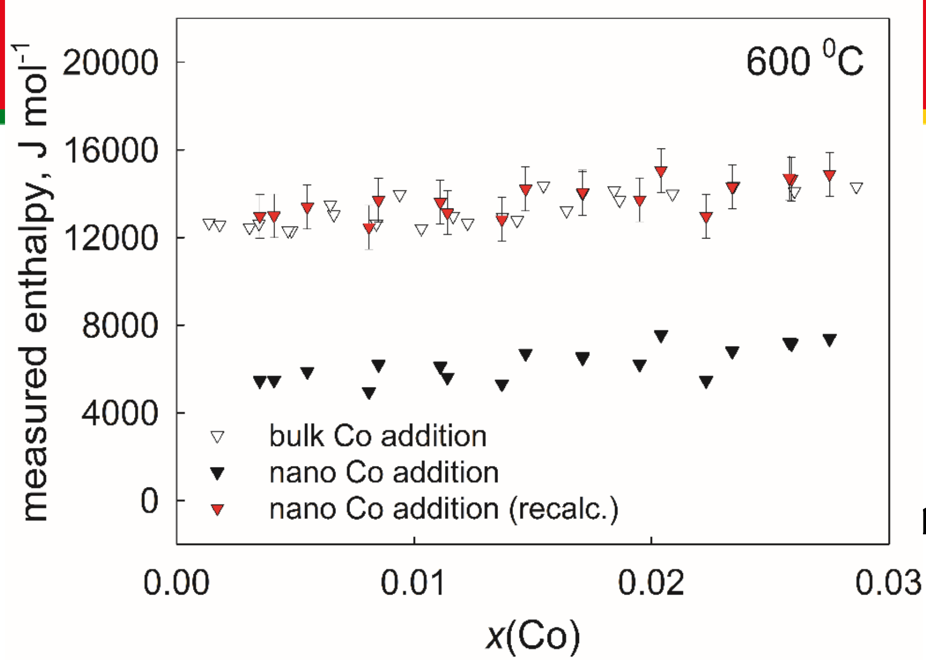
$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_i \qquad G = \sum_i n_i \cdot \left(\mu_{i,b} + A_{sp} \cdot V_{m,i} \cdot \sigma\right)$$

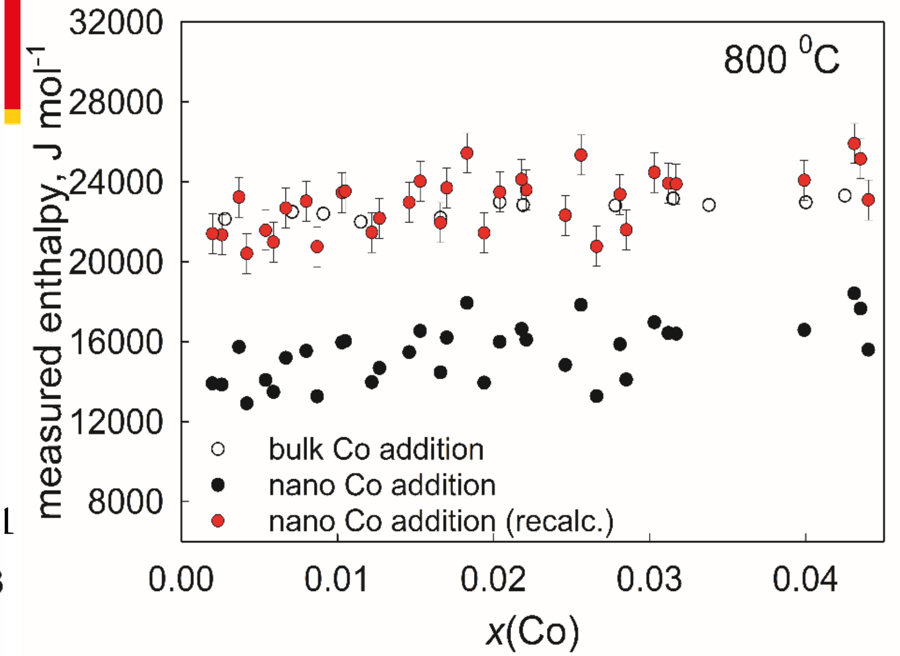
$$\boxed{\mu_i = \mu_{i,b} + A_{sp} \cdot V_{m,i} \cdot \sigma}$$

A nano-hatás oka nem a nagy görbület, hanem a nagy fajlagos felület

J Mater Sci 47 (2012) 8320-8335 / J Nanosci Nanotech 12 (2012) 2625-2633 / Int J Pharma 430 (2012)253-257

Nano-szemcsék oldáshője





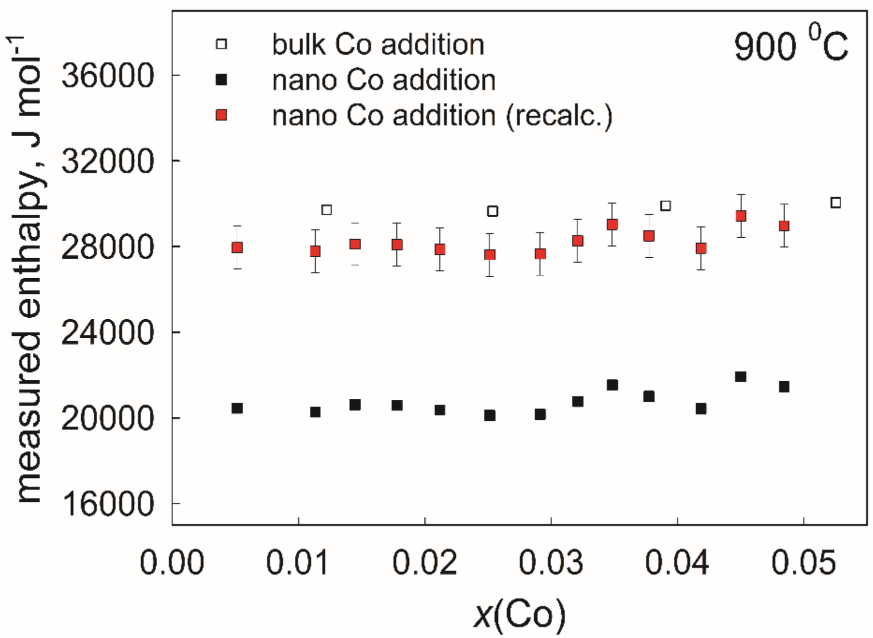
$$\Delta H_{exp}^{nano} = -7.5 \pm 1.0\ kJ/mol$$

$$\Delta H_{mod}^{nano} = -A_{BET} \cdot M \cdot \sigma_{sg}$$

$$A_{BET} \cong (50 \pm 10) \cdot 10^3\ m^2/kg$$

$$\sigma_{sg} = 2.80 \pm 0.15\ J/m^2 \quad M = 0.0589\ kg/mol$$

$$\Delta H_{mod}^{nano} = -8.2 \pm 2.1\ kJ/mol$$

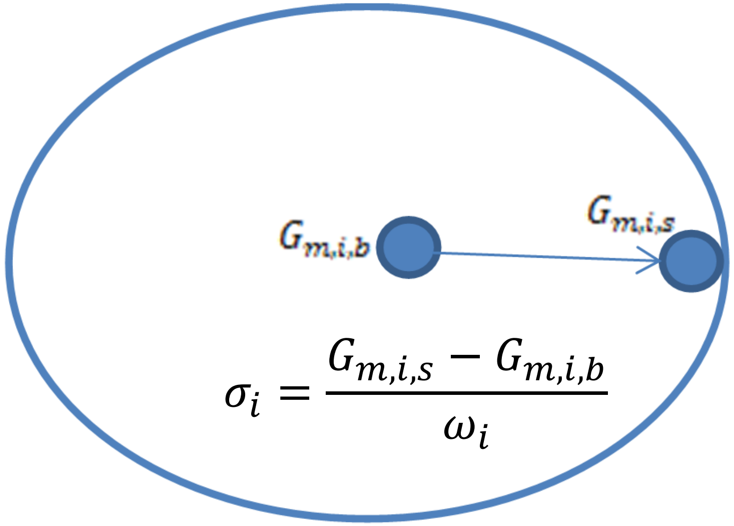


J Phys Chem C, 120 (2016) 1881-1890

Reproduction of the Butler equation (1932)

$$n = \sum_i n_i \qquad G = \sum_i G_i \qquad G_b = \sum_i G_{i,b} \qquad A = \sum_i A_i \qquad G = G_b + A \cdot \sigma$$

A parciális felületi feszültség definíciója: $\sigma_i \equiv \left(\frac{dG_i}{dA_i}\right)_{p,T,n_i}$



$$G_i = G_{i,b} + A_i \cdot \sigma_i$$

$$G = G_b + \sum_i A_i \cdot \sigma_i \longrightarrow A \cdot \sigma = \sum_i A_i \cdot \sigma_i$$

$$\sum_i A_i \cdot (\sigma - \sigma_i) = 0$$

$$\sigma = \sigma_i$$

$$\sigma_i = \sigma_i^o + \frac{R \cdot T}{\omega_i} \cdot ln\left(\frac{x_{i,s}}{x_i}\right) + \frac{\Omega}{\omega_i} \cdot \left[\beta \cdot \left(1 - x_{i,s}\right)^2 - (1 - x_i)^2\right] \qquad \omega_i = f \cdot V_{m,i}^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3}$$

Langmuir, 31 (2015) 5796-5804

A simplified Butler equation (for comparison)

$$\sigma_i = \sigma_i^o + \frac{R \cdot T}{\omega_i} \cdot ln\left(\frac{x_{i,s}}{x_i}\right) + \frac{\Omega}{\omega_i} \cdot \left[\beta \cdot \left(1 - x_{i,s}\right)^2 - (1 - x_i)^2\right]$$

$\omega \cong \omega_A \cong \omega_B$ $\sigma = \sigma_A = \sigma_B$ $\Omega \cong 0$

$$\sigma_A^o + \frac{R \cdot T}{\omega} \cdot ln\frac{1 - x_{B,s}}{1 - x_B} = \sigma_B^o + \frac{R \cdot T}{\omega} \cdot ln\frac{x_{B,s}}{x_B}$$

Langmuir (1918)

$$x_{B,s} = \frac{K \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (K - 1)}$$

$$K \equiv exp\left[\frac{\omega \cdot (\sigma_A^o - o)}{R \cdot T}\right]$$

$$R \cdot T \cdot \frac{dx_B}{x_B} = \mu_B$$

$$d\sigma = -\frac{(K - 1) \cdot x_B}{[1 + x_B \cdot (K - 1)] \cdot \omega} \cdot R \cdot T \cdot \frac{dx_B}{x_B}$$

$$\Gamma_{B(A)} \equiv \frac{(K - 1) \cdot x_B}{[1 + x_B \cdot (K - 1)] \cdot \omega}$$

$$d\sigma = -\Gamma_{B(A)} \cdot \mu_B$$ Gibbs (1878)

Langmuir, 31 (2015) 5796-5804

A kolloidkémia alapegyenletei (újragondolva)

Felületi feszültség:	$\sigma \equiv \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,p,n_i}$	$G = G_b + A \cdot \sigma$
Határfelületi erők:	$F_{\alpha,x} \equiv -\sum A(x) \cdot \frac{d\sigma(x)}{dx} - \sum \sigma(x) \cdot \frac{dA(x)}{dx}$	$p_{in} = p_{out} + \frac{2 \cdot \sigma}{r}$ $F_{l,x} = -K \cdot \sigma$
Nano-egyensúlyok:	$G_m = G_{m,b} + A_{sp} \cdot \sigma \cdot V_m$	$\xcancel{G_m = G_{m,b} + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot V_m}$
Adszorpció / szegregáció:	$\sigma_i = \sigma$	$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i$
$\sigma_i = \sigma_i^o + \frac{R \cdot T}{\omega_i} \cdot ln\left(\frac{x_{i,s}}{x_i}\right) + \frac{1}{\omega_i} \cdot \left[(1-\alpha) \cdot \Delta G_i^E(x_{i,s}) - \Delta G_i^E(x_i)\right]$		$x_{B,s} = \frac{K \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (K-1)}$

A kolloidkémia **egyetlen** alapegyenlete

$$\sigma \equiv \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,p,n_i}$$

$$G = G_b + A \cdot \sigma$$

$$\sigma_i \equiv \left(\frac{dG_i}{dA_i}\right)_{p,T,n_i}$$

$$G_m = G_{m,b} + A_{sp} \cdot \sigma \cdot V_m$$

$$F_{\alpha,x} \equiv -\sum A(x) \cdot \frac{d\sigma(x)}{dx} - \sum \sigma(x) \cdot \frac{dA(x)}{dx}$$

$$\sigma = \sigma_i$$

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

$$F_{l,x} = -K \cdot \sigma$$

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

$$x_{B,s} = \frac{K \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (K-1)}$$

$$\cancel{G_m = G_{m,b} + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot V_m}$$

Department of Nanomaterials / Christmas 2014

Kati / George / Betti / Péter / Dávid // Józsi / Orsi / Viktor / András / Dávid / Csaba

kaptay@hotmail.com

Bibliográfia

Határfelületi erők:

J Mater Sci, 40 (2005) 2125-2131

J Disp Sci Technol, 33 (2012) 130-140

Nano-termodinamika:

J Mater Sci, 47 (2012) 8320-8335

J Nanosci Nanotech, 12 (2012) 2625-2633

Int J Pharma, 430 (2012) 253 - 257

J Phys Chem C, 120 (2016) 1881-1890

Adszorpció:

Langmuir, 31 (2015) 5796-5804

J Mater Sci, 51 (2016) 1738-1755

Kontakt: kaptay@hotmail.com, +36 30 415 0002.