FÁZOVÁ ROZHRANÍ a koloidy kolem nás

Podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází:

rozhraní
- kapalina / plyn (ℓ/g) - povrch
- kapalina / kapalina (ℓ/ℓ)

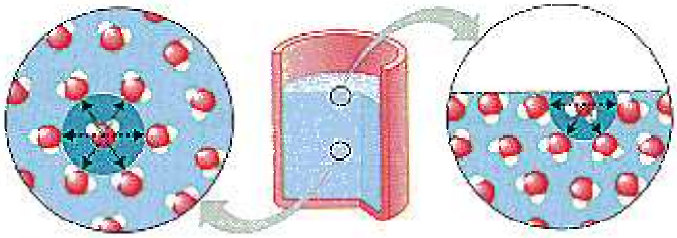
} rozhraní mobilní } **homogenní**

- tuhá látka / plyn (s/g) - povrch
- tuhá látka / kapalina (s/ℓ)
- tuhá látka / tuhá látka (s/s)

} nehomogenní

Energie molekul ve fázovém rozhraní

je odlišná od energie molekul v objemové fázi



- **při přesunu molekuly z objemové fáze do povrchové vrstvy vzroste její potenciální energie**
- **pro vytvoření nového povrchu je zapotřebí dodat určitou práci**

Práce na vytvoření nového povrchu

úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní

⇓

ploše nově vytvořeného fázového rozhraní

$$\mathrm{d}W^s = \gamma \cdot \mathrm{d}\mathcal{A}$$

izotermní vratná práce potřebná k vytvoření jednotkovému zvětšení plochy fázového rozhraní

- ***mezifázová energie*** — ***mezifázové napětí***
- ***povrchová energie*** — u systémů kondenzovaná fáze-plyn — ***povrchové napětí***

γ

tečná síla, působící ve směru povrchu na úsečku jednotkové délky

rozměr : síla/délka = energie/plocha

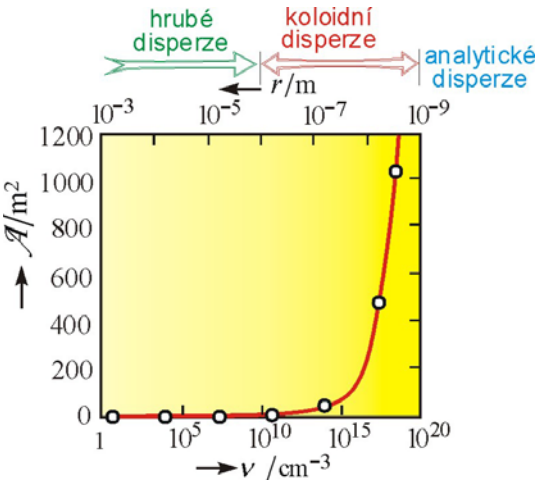
[N m^{-1} , mN m^{-1}] [J m^{-2} , mJ m^{-2}]

Jak souvisí fázová rozhraní a koloidy?

energie molekul ve fázovém rozhraní je odlišná od energie molekul v objemové fázi

vliv fázového rozhraní na vlastnosti celého systému je tím větší čím větší je počet molekul ve fázovém rozhraní

čím větší je plocha fázového rozhraní



ν (cm^{-3})	r (m)	$\mathcal{A}$ (m^2)	podíl povrchových molekul
1	$6{,}2\cdot10^{-3}$	$4{,}84\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-5}$ %
$1\cdot10^{3}$	$6{,}2\cdot10^{-4}$	$4{,}84\cdot10^{-3}$	
$1\cdot10^{6}$	$6{,}2\cdot10^{-5}$	$4{,}84\cdot10^{-2}$	
$1\cdot10^{9}$	$6{,}2\cdot10^{-6}$	$4{,}84\cdot10^{-1}$	0,2 %
$1\cdot10^{12}$	$6{,}2\cdot10^{-7}$	4,84	
$1\cdot10^{15}$	$6{,}2\cdot10^{-8}$	48,4	25 %
$1\cdot10^{18}$	$6{,}2\cdot10^{-9}$	484	
$1\cdot10^{19}$	$2{,}9\cdot10^{-9}$	1042	

- heterogenní koloidně disperzní systémy s rozměry částic 1 nm až 1 μm
  povrch částic řádově až 1000 m^2/cm^3
  - pevné mikroporézní látky
    specifický povrch až 1000 m^2/g

Termodynamická definice mezifázové energie

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} + \Sigma\,\mu_i\,\mathrm{d}n_i \qquad \mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} + \Sigma\,\mu_i\,\mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} + \Sigma\,\mu_i\,\mathrm{d}n_i \qquad \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} + \Sigma\,\mu_i\,\mathrm{d}n_i$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}}\right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}}\right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p,n_i}$$

Mezifázová energie je rovna pro *izotermicko-izochorické* ději Helmholtzově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní, pro *izotermicko-izobarické* ději Gibbsově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní. Děje za konstantní entropie se běžně nevyskytují.

Změna entropie při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní - pomocí měřitelné veličiny – teplotní závislosti mezifázové energie

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{A}}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}}$$

teplo Q^s vyměněné s okolím při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní:

$$Q^s = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{A}}\right)_T = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}}$$

Teplotní závislost povrchového napětí

Povrchové napětí s teplotou vždy klesá

Eötvösova rovnice

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\gamma \cdot V_{\mathrm{m}}^{2/3}\right] = -k \quad , \quad V_{\mathrm{m}} = \frac{M}{\rho^{\ell}}$$

Integrovaný tvar:

- přepočet povrchového napětí z jedné teploty na druhou

$$\gamma_2 \cdot \left(\frac{M}{\rho_2^{\ell}}\right)^{2/3} - \gamma_1 \cdot \left(\frac{M}{\rho_1^{\ell}}\right)^{2/3} = -k \cdot (T_2 - T_1)$$

V malém teplotním rozmezí klesá povrchové napětí s teplotou prakticky lineárně

$$\gamma = a\,(T_{\mathrm{c}} - T) \qquad \text{nebo} \qquad \gamma = b\,(T_{\mathrm{c}} - T - 6)$$

a a b jsou konstanty, stanovené z jedné experimentální hodnoty povrchového napětí.

van der Waals: $\gamma = B\,(1 - T_{\mathrm{r}})^{n}$,

$T_r = T/T_c$ -redukovaná teplota, B a n - konstanty, zjištěné z experimentálních dat ($n \cong 1{,}23$).

Změna entropie: γ s teplotou vždy klesá $\Rightarrow$ $(\partial S/\partial \mathcal{A})_T > 0$ (slabě závisí na povaze látky, pro mnoho látek se blíží hodnotě 0,1 mJ m^{-2} K^{-1}). Zvětšení entropie v povrchové vrstvě čisté kapaliny je možno vysvětlit větší pohyblivostí molekul v povrchové vrstvě ve srovnání s vnitřkem fáze.

Mezifázové napětí

mezi dvěma kapalinami

Protože dvě navzájem úplně nemísitelné složky prakticky neexistují,
jsou dvě stýkající se kapalné fáze tvořeny dvěma rovnovážnými roztoky.

Čím větší je vzájemná mísitelnost obou složek, tím menší je mezifázová energie

Změna entropie:

$(\partial\gamma/\partial T)_{\mathcal{A}} < 0$, $(\partial S/\partial \mathcal{A})_T > 0$ s rostoucí teplotou entropie roste
(roste vzájemná rozpustnost - neuspořádanost)

$(\partial\gamma/\partial T)_{\mathcal{A}} > 0$, $(\partial S/\partial \mathcal{A})_T < 0$ s rostoucí teplotou entropie klesá –klesá rozpustnost, zvyšuje se vzájemná orientace molekul ve fázovém rozhraní

ROVNOVÁHA V SYSTÉMECH S VÝZNAMNOU PLOCHOU FÁZOVÉHO ROZHRANÍ

V každém systému probíhají samovolně děje, které vedou k ustavení rovnováhy.
V rovnováze - minimální celková energie systému, tedy i součet energií všech fázových rozhraní

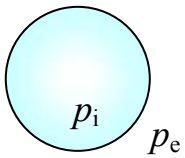
Minimalizace

- zmenšením plochy fázových rozhraní
- záměnou fázových rozhraní za jiná, energeticky výhodnější
- adsorpcí - změnou koncentrace na fázovém rozhraní, která vede ke snížení mezifázové energie

Plocha a energie fázového rozhraní

Podmínka mechanické rovnováhy - Laplaceova-Youngova rovnice

$$p_\mathrm{i} - p_\mathrm{e} = \gamma \cdot \frac{\mathrm{d}\mathcal{A}}{\mathrm{d}V} = \frac{2\gamma}{r}$$



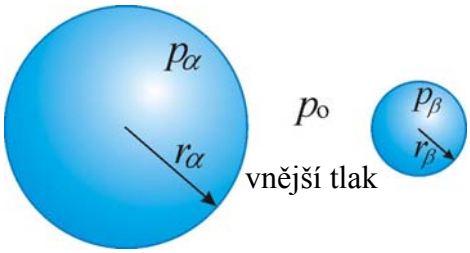
Fugacita fází se zakřiveným povrchem

Kelvinova rovnice

Porovnání dvou fází s různě zakřivenými fázovými rozhraními, (dvě různě velké kapky)
různé tlaky ⇒ různé fugacity

větší - poloměr r_β

vnitřní tlak $p_\alpha = p_\mathrm{o} + \frac{2\gamma}{r_\alpha}$



vnější tlak

menší poloměr r_α

vnitřní tlak $p_\beta = p_\mathrm{o} + \frac{2\gamma}{r_\beta}$

$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T}$.(molární objem V_m je na tlaku nezávislý - jedná se o kapalnou nebo tuhou fázi)

$$\boldsymbol{R}\,T\,\ln\frac{f_{r\beta}}{f_{r\alpha}} = V_\mathrm{m}\cdot(p_\beta - p_\alpha) = V_\mathrm{m}\cdot 2\cdot\gamma\cdot\left(\frac{1}{r_\beta}-\frac{1}{r_\alpha}\right) = \frac{M\cdot 2\cdot\gamma}{\rho}\cdot\left(\frac{1}{r_\beta}-\frac{1}{r_\alpha}\right)$$

Má-li jedna fáze rovinný povrch ($r_\alpha \to \infty$, $r_\beta = r$):

Kelvinova rovnice

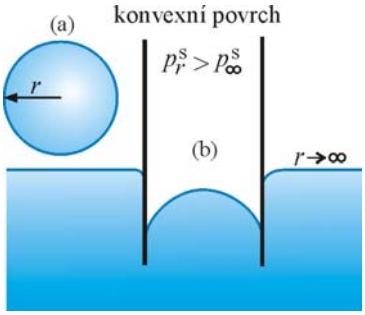
$$\boldsymbol{R}\,T\,\ln\frac{f_r}{f_\infty} = \frac{V_\mathrm{m}\cdot 2\cdot\gamma}{r} = \frac{M\cdot 2\cdot\gamma}{\rho\cdot r}$$

závislost fugacity na zakřivení fázového rozhraní

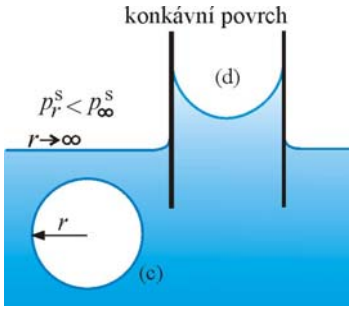
Systémy kapalina-pára [*] $f = p^\mathrm{s}$

Tlak páry nad konvexním rozhraním

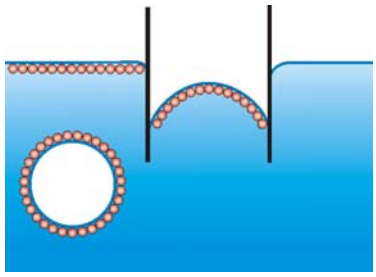
$$\boldsymbol{R}\,T\,\ln\frac{p_r^\mathrm{s}}{p_\infty^\mathrm{s}} = \frac{V_\mathrm{m}^\ell\cdot 2\cdot\gamma}{r} = \frac{M\cdot 2\cdot\gamma}{\rho\cdot r}$$



Tlak páry nad konkávním rozhraním



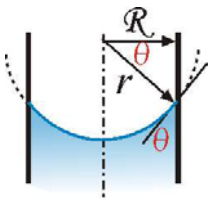
$$\boldsymbol{R}\,T\,\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = -\frac{V_{\mathrm{m}}^{\ell}\cdot 2\cdot\gamma}{r} = -\frac{M\cdot 2\cdot\gamma}{\rho\cdot r}$$



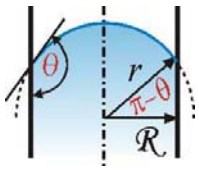
p_r^{s} - tlak páry nad kapalinou se zakřiveným rozhraním o poloměru r,
p_∞^{s} - tlak páry nad kapalinou s rovným povrchem (tj. rovnovážný tlak nasycené páry).

Při neúplném smáčení
poloměr menisku $r \neq$ poloměr kapiláry $\mathcal{R}$;

$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos\theta}$$



$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos(\pi-\theta)}$$



θ je úhel smáčení.

Laplaceův tlak a tenze páry nad zakřiveným rozhraním pro kapky vody různé velikosti

poloměr kapky r (m)	disperzita systému	**Laplaceův tlak (kPa)** $p^{\ell} - p^{\mathrm{g}} = \frac{2\gamma}{r}$	**Tlak nasycené páry (kPa) Kelvinova rovnice**	
			$p_r^{\mathrm{s}} / p_\infty^{\mathrm{s}}$	$p_r^{\mathrm{s}} - p_\infty^{\mathrm{s}}$
1.10^{-4}	makrodisperzní	1,4	1,0000106	$2{,}5\cdot10^{-5}$
1.10^{-6}	mikrodisperzní	144	1,001064	$2{,}5\cdot10^{-3}$
1.10^{-8}	koloidně disperzní	14400	1,11233	0,263
5.10^{-9}	koloidně disperzní	28800	1,23715	0,552
1.10^{-9}	analyticky disperzní	144000	2,89805	2,092

Systémy dvou omezeně mísitelných kapalin a pro disperze tuhých látek v kapalinách nebo plynech

je fugacita úměrná koncentraci nasyceného roztoku:

$$\boldsymbol{R}T\,\ln\frac{(c_i)_r}{(c_i)_\infty} = \frac{2\,\gamma\cdot V_{\mathrm{m}}^{s,\ell}}{r}$$

$(c_i)_r$ je rozpustnost malých krystalů (kapek), $(c_i)_\infty$ rozpustnost velkých částic (makrofází). Rovnice byla navržena Ostwaldem (1910) a je známa jako rovnice Ostwaldova-Freundlichova.
Roztoky elektrolytů: $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$\nu\cdot\boldsymbol{R}T\,\ln\frac{(c_i)_r}{(c_i)_\infty} = \frac{2\,\gamma\cdot V_{\mathrm{m}}^{s,\ell}}{r}$$

Zmenšení energie záměnou fázových rozhraní

Systém sestávající ze tří fází se uspořádá tak, aby součet energií všech fázových rozhraní a potenciálních energií všech fází byl minimální

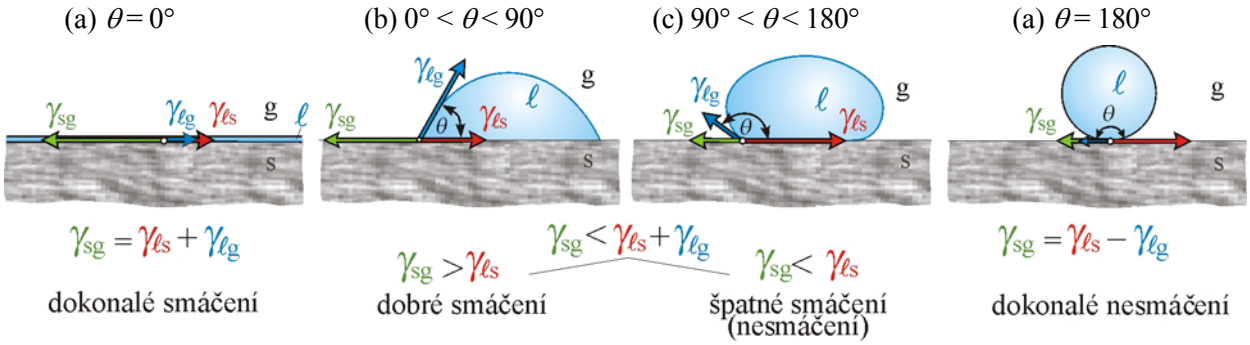
$$\Sigma\gamma_{ij}\,\mathrm{d}\mathcal{A}_{ij} + \Sigma\mathrm{d}E_{\mathrm{p}} = 0$$

$\mathcal{A}_{ij}$ - plochy fázových rozhraní, γ_{ij} - mezifázové energie, ΣE_{p} - součet potenciálních energií všech fází

Kde je možno zanedbat vliv gravitace:

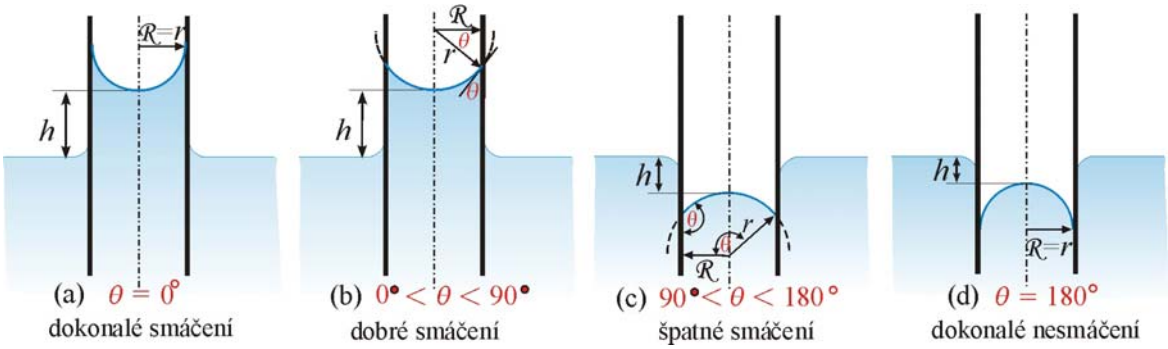
$$\Sigma \gamma_{ij}\, \mathrm{d}\mathcal{A}_{ij} = 0$$

Kapka kapaliny na povrchu pevné látky



Youngova rovnice $\gamma_{sg} = \gamma_{s\ell} + \gamma_{\ell g} \cos\theta \;\Rightarrow\; \cos\theta = \dfrac{\gamma_{sg} - \gamma_{s\ell}}{\gamma_{\ell g}}$

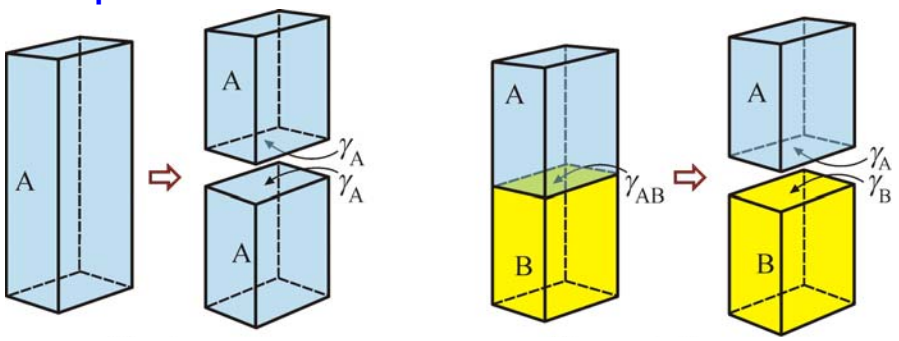
Kapalina v kapiláře



kapilární elevace kapilární deprese

$$h = \frac{2\,\gamma_{\ell g}\cos\theta}{\rho^{(\ell)}\, g\, \mathcal{R}}$$

Kohezní a adhezní práce



$W_k = 2\,\gamma_A$ $\qquad W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = \gamma_A\,(1+\cos\theta)$

s - ℓ - g: $\qquad W_k = 2\,\gamma_{\ell g}$ $\qquad W_a = \gamma_{\ell g} + \gamma_{sg} - \gamma_{\ell s} = \gamma_{\ell g}\,(1+\cos\theta)$

Rozestírací koeficient

$$S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_{AB} - \gamma_A > 0$$

s - ℓ - g: $\qquad S_{\ell/s} = \gamma_{\ell g} - \gamma_{sg} - \gamma_{\ell s} = \gamma_{\ell g}\,(1+\cos\theta)$

Povrchové filmy nerozpustných látek

monovrstvy (Langmuirovy vrstvy)
monomolekulární vrstvy
(studium struktury a vlastností povrchově aktivních látek)

vícevrstvé filmy
při větším množství rozestírané látky umístěné na povrch

monovrstva a kapka
při velkém přebytku; mezi kapkou a monovrstvou se ustaví rovnováha
Kapalina na jejímž povrchu dochází k rozestírání (substrát), má <u>velkou povrchovou energii</u> (obvykle voda)

Rozestírané látky <
- **kapalné** - $S > 0$
- **tuhé** – jako roztok v těkavém rozpouštědle $S > 0$

Molekuly rozestíraných látek
- <u>nepolární dostatečně dlouhý uhlovodíkový řetězec</u> (je příčinou malé rozpustnosti ve vodě)
- +
- <u>polární skupina</u> (způsobuje rozprostírání na vodní hladině)

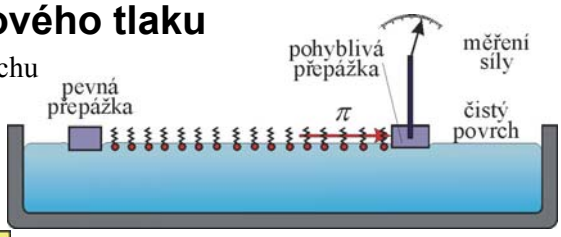
Vlastnosti povrchových filmů

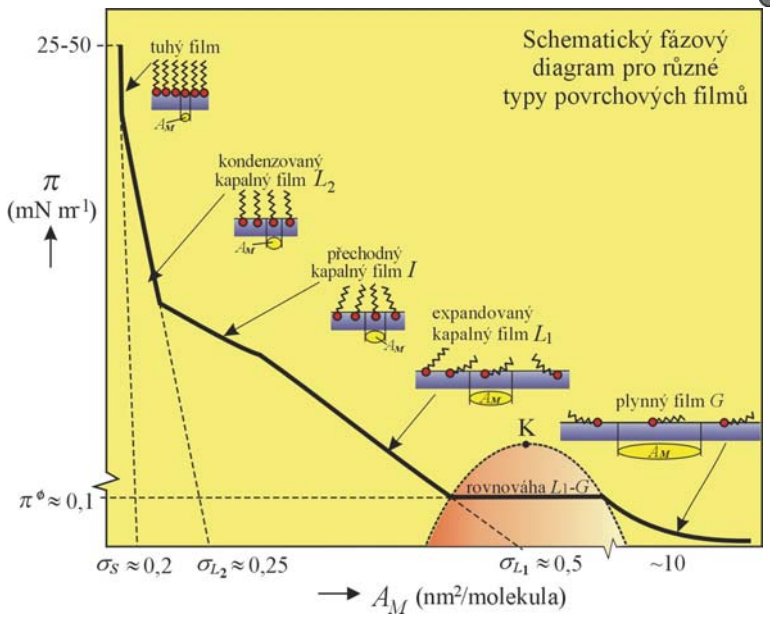
Popis povrchového filmu:
- *látkovým množstvím* materiálu v povrchové vrstvě *n* (počtem molekul *N*)
- *teplotou T*
- dvourozměrnými stavovými proměnnými
  - *pokrytou plochou A*, plochou, která ve filmu připadá na jednu molekulu – A_M
  - *povrchovým tlakem π,*

$\pi = \gamma_0 - \gamma$ γ_0 *povrchové napětí čistého povrchu*
γ *povrchové napětí povrchu pokrytého adsorbovanou vrstvou nebo povrchovým filmem*

Stanovení povrchového tlaku

- měřením povrchového napětí čistého a pokrytého povrchu
- měřením síly, kterou film působí při svém rozprostírání na jednotku délky lehké přepážky, položené na hladinu





Fázový diagram povrchového filmu

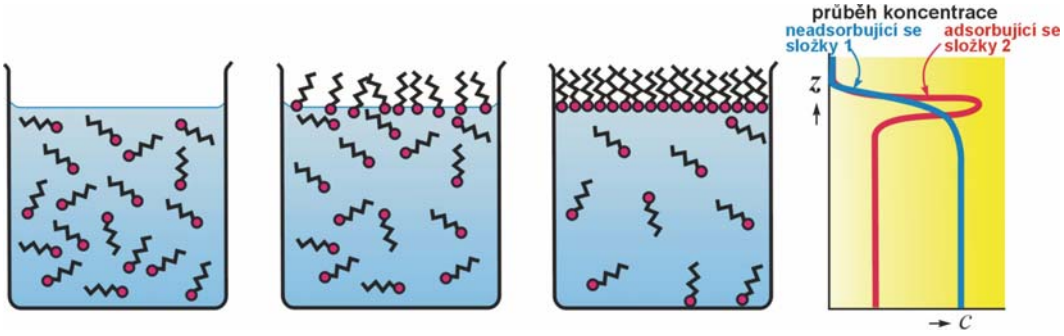
Při velmi nízkých povrchových tlacích

$$\pi \cdot A_M = k_B \cdot T$$

Při vyšších povrchových tlacích

$$\pi \cdot (A_M - \sigma) = k_B \cdot T$$

Adsorpce na fázovém rozhraní roztok – plynná fáze



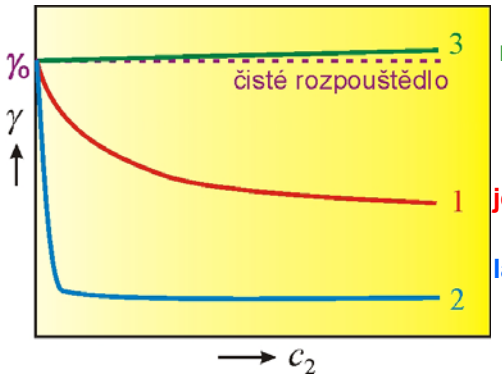
Gibbsova adsorpční izoterma

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln c_2}\right)_{T,p} = -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c_2}\right)_{T,p}$$

kde

$$\Gamma_{2,1} = \frac{1}{\mathcal{A}}\left(n_2^s - \frac{n_2}{n_1}n_1^s\right)$$

Koncentrační závislost povrchového napětí roztoků



roztoky povrchově inaktivních látek

jednoduché organické sloučeniny

látky s amfipatickou stavbou molekul

} povrchově aktivní látky

znatelné snížení γ_0 již v malých koncentracích

Vodné roztoky organických látek - empirická ***rovnice Szyszkowského***

$$\gamma_0 - \gamma = a \cdot \ln(1 + b \cdot c_2)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial c_2}\left[\gamma_0 - a \cdot \ln(1 + b \cdot c_2)\right] = -\frac{a \cdot b}{1 + b \cdot c_2} \Rightarrow \Gamma_{2,1} = -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}\right)_{T,p}$$

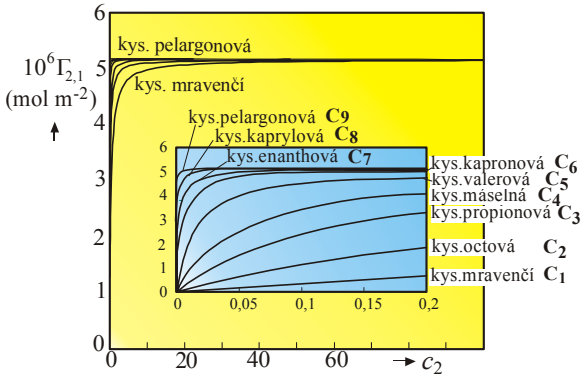
zředěné roztoky $b \cdot c_2 << 1$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a \cdot b \cdot c_2}{RT\ (1 + b \cdot c_2)}$$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a \cdot b \cdot c_2}{RT} = \Gamma_m \cdot b \cdot c_2$$

velké koncentrace $b \cdot c_2 >> 1$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a}{RT} = \Gamma_m$$



Fázové rozhraní pevná látka - plyn

Množství adsorbované látky závisí
- ⇨ na povaze adsorbující se látky (*adsorbátu*)
- ⇨ na povaze pevné látky (*adsorbentu*)
- ⇨ na velikosti povrchu
- ⇨ na parciálním tlaku adsorbující se složky v plynné fázi
- ⇨ na teplotě

Vyjadřuje se
- v **molech** (***a***)
- jako **hmotnost** (***a***)
- jako **objem** přepočtený na normální podmínky (***v***)

} naadsorbovaného plynu, vztaženo na jednotku hmotnosti pevné látky

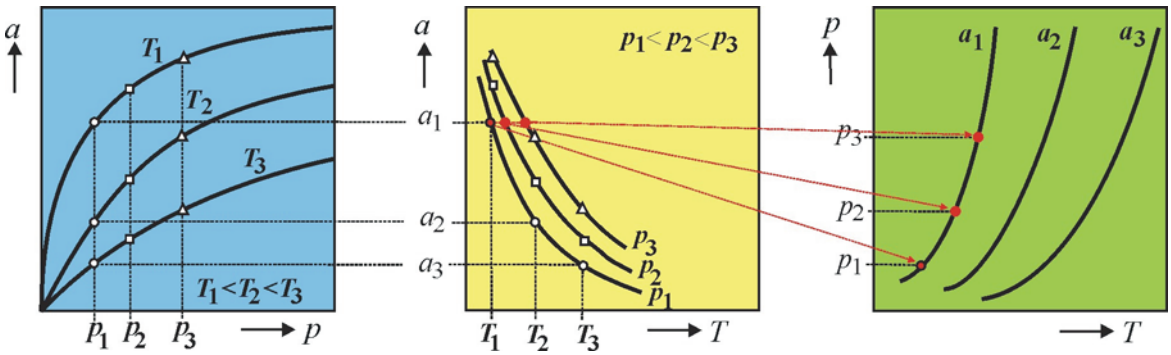
Podle druhu sil které váží adsorbát k adsorbentu

- ***fyzikální adsorpce*** (van der Waalsova adsorpce),
  - síly stejného druhu, které způsobují kondenzaci par
- ***chemisorpce*** (při vyšších teplotách aktivovaná adsorpce),
  - dochází ke tvorbě elektronových vazeb adsorbovanou molekulou a povrchem

Hlavní **rozdíly mezi fyzikální adsorpcí a chemisorpcí**:

	FYZIKÁLNÍ ADSORPCE	CHEMISORPCE
působící síly	**fyzikální síly** (relativně slabé)	**sdílení elektronů** mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	**málo** specifická (nejvíce se adsorbují plyny nejsnáze zkapalnitelné	**je** specifická
adsorpční teplo	–20 až –40 kJ (obdoba kondenzačních tepel)	–40 až –400 kJ (obdoba reakčních tepel)
počet vrstev	adsorpce ve více vrstvách (jako kondenzace)	adsorpce v jedné vrstvě
adsorbované množství	pod T_c značné, s teplotou klesá, nad T_c malé	proti fyzikální adsorpci malé, zvláště při nízkých T, rychle roste s T
rychlost	velká (rovnováha se ustavuje v několika sekundách)	při nižších T pomalá, rychlost stoupá exponenciálně s T
reverzibilita	naadsorbovaný plyn se snadno odstraňuje (evakuací, mírným zahříváním)	odstranění naadsorbovaného plynu je obtížnější (zahřívání ve vakuu na vyšší T)

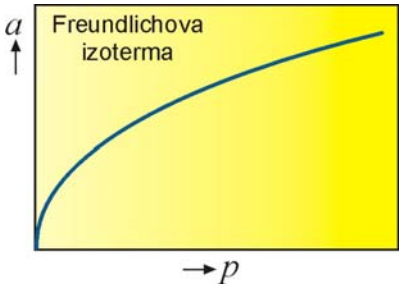
Zpracování adsorpčních dat



Freundlichova izoterma

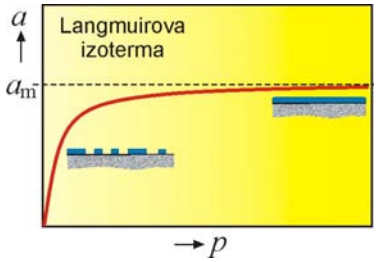
$$a = k \cdot p^{1/n}$$

$$\ln a = \ln \boldsymbol{k} + \frac{1}{n} \ln p$$



Langmuirova izoterma

- vytváří se jen jedna vrstva molekul
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují



$$a = a_m \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p},$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{p}{a_m}$$

Izoterma BET (Brunauer, Emmet a Teller)

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot \left[1 + (C-1) \cdot (p_{rel})\right]},$$

BET – standardní metoda pro výpočet plochy povrchů tuhých adsorbentů

$$\mathcal{A}_{sp} = a_m \cdot \sigma \cdot \boldsymbol{N_A}$$

σ - plocha, kterou zaujímá jedna molekula adsorbujícího se plynu na povrchu pevné látky

$\mathcal{A}_{sp}$ - specifický povrch

Adsorpční teplo adsorpce je vždy děj *exotermní*

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = -\frac{Q_{dif}(a)}{\boldsymbol{R}T^2}$$

$\boldsymbol{\Delta G < 0}$ - samovolný děj

$\boldsymbol{\Delta S < 0}$ - molekuly plynu mohou na povrchu adsorbentu vykonávat pouze dvourozměrný pohyb a proto při adsorpci ztrácejí jeden translační stupeň volnosti

$\boldsymbol{\Delta H} = \Delta G + T \cdot \Delta S < \mathbf{0}$ -

adsorbované množství při konstantním tlaku s rostoucí teplotou vždy klesá

Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka-kapalina

Adsorpce z čisté kapaliny - ***lyosféra*** – vrstva, která lpí na tuhém povrchu

Adsorpce z roztoků

☞°**Experimentální stanovení adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách**

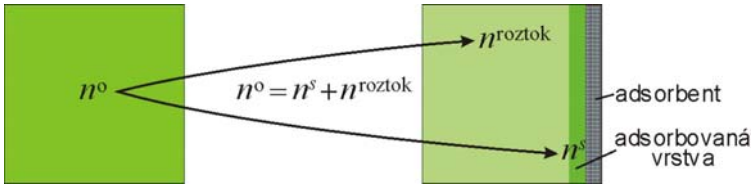
☞°**Povaha adsorbovaných vrstev**

fyzikální adsorpce, ***chemisorpce*** ***adsorpce molekulární***, ***iontová***

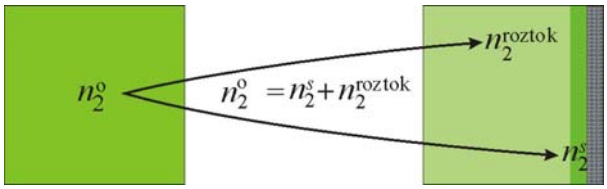
Molekulární adsorpce

☞°**Hmotnostní bilance adsorpce**

☺ **Látkové množství roztoku** n_0 , které připadá na 1 g tuhé látky - po ustavení adsorpční rovnováhy se rozdělí mezi roztok (n^{roztok}) a povrch tuhé látky (n^s):



☺ **Látkové množství rozpuštěné látky** (složka 2), se rozdělí:



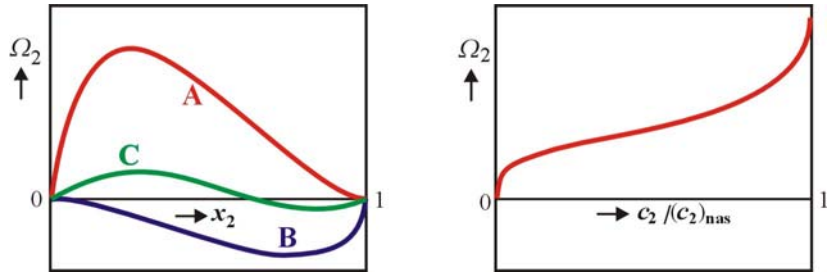
$$x_2^o \cdot n^o = x_2^s \cdot n^s + x_2 \cdot n^{roztok} = x_2^s \cdot n^s + x_2 \cdot (n^o - n^s)$$

$$\underbrace{n^o \cdot (x_2^o - x_2)}_{\Omega_2} = n^s \cdot (x_2^s - x_2)$$

také $\left[v^o \cdot (c_2^o - c_2)\right]$ (ve zředěných roztocích

$\Omega_i > 0$ - složka *i* je *preferenčně adsorbována*.

Složená izoterma (kompozitní izoterma, izoterma koncentrační změny)



Složená izoterma - závislost adsorpce Ω_2 na složení rovnovážného binárního roztoku (a) pro složky neomezeně mísitelné , (b) pro složky omezeně mísitelné (rozpustné)
x_2 - molární zlomek složky 2, křivka A - preferenční adsorpce složky 2 v celém koncentračním rozsahu, křivka B - preferenční adsorpce složky 1, křivka C - při nižších x_2 preferenční adsorpce složky 2, při vyšších x_2 preferenční adsorpce složky 1

Závislost preferenční adsorpce na složení , pro případ, že se rozpouštědlo neadsorbuje

$$\Omega_2 = k \cdot c_2^{\,n} \quad , \quad \Omega_2 = \Omega_m \frac{b \cdot c_2}{1 + b \cdot c_2}$$

Iontová adsorpce

Ionty vzniklé disociací elektrolytu v roztoku se mohou zachycovat na adsorbentu různou měrou.

Prostá iontová adsorpce - adsorpce jednoho iontu, která není provázena jiným pochodem, takže povrch adsorbentu získává elektrický náboj

- nejčastěji na povrchu krystalické mřížky málo rozpustných iontových sloučenin (většinou solí a hydroxidů) z vodných roztoků elektrolytů.

Panethovo-Fajansovo pravidlo

Ionty z roztoku se adsorbují na povrchu krystalické mřížky tehdy, když tvoří s opačně nabitým iontem mřížky málo rozpustnou sloučeninu. Nejlépe se adsorbuje iont, který je sám součástí mřížky, nebo je některému z iontů mřížky podobný. Adsorbovatelnost stoupá s nábojem iontu a s jejich poloměrem; čím větší je poloměr iontu, tím menší je jeho hydratace při stejném náboji a hydratace je pro adsorpci značnou překážkou.

vzniká ***elektrická dvojvrstva*** - elektrostatické i adsorpční síly

Výměnná adsorpce nebo ***hydrolytická adsorpce*** - současně s adsorpcí iontu probíhá další děj, - že náboj adsorbentu pak zůstává nezměněn

za ionty adsorbované z roztoku vysílá adsorbent ionty { z jeho krystalové mřížky; z vnější části elektrické dvojvrstvy.

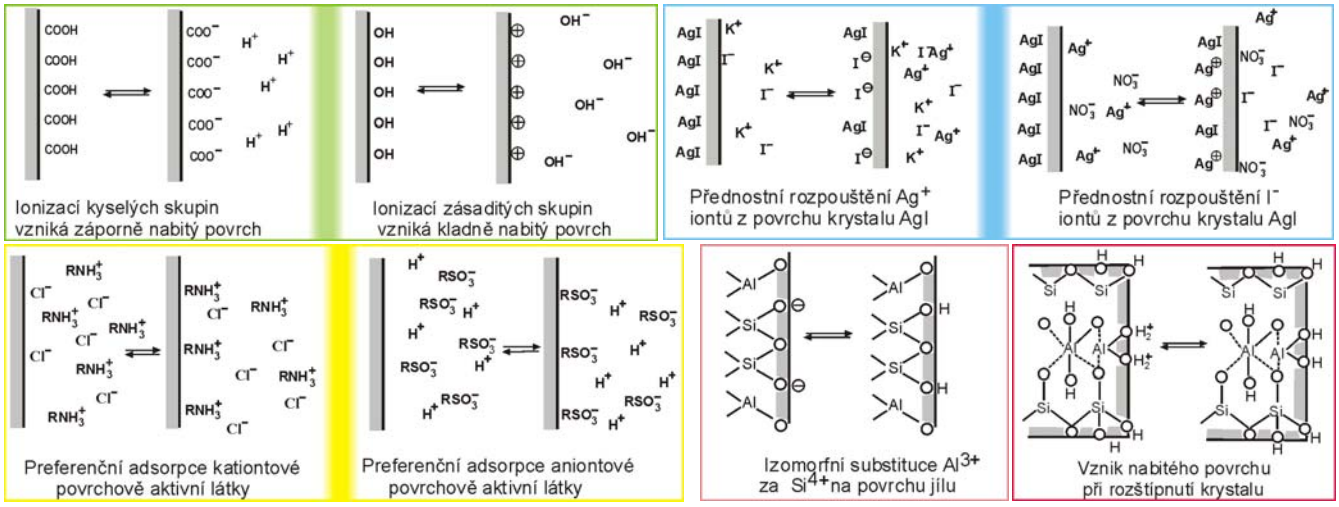
$$\mathbf{AdB + C^+ = AdC + B^+}$$

výměnná kapacita - množství iontů, které je schopna vyměnit jednotka hmotnosti suchého adsorbentu.

měniče iontů, ionexy - látky o velké výměnné kapacitě,
přirozené (minerály typu zeolitů), syntetické organické i anorganické,
Součástí jejich mřížky jsou pravidelně rozmístěné velmi úzké póry. Malé ionty tak mohou pronikat dovnitř a výměna probíhá na vnitřním povrchu adsorbentu. Vnější povrch je u těchto adsorbentů proti povrchu vnitřnímu zanedbatelně malý a výměnná kapacita nezávisí na velikosti vnějšího povrchu ani na stupni disperzity.

Elektrické vlastnosti fázových rozhraní pevná látka - kapalina

Elektrický náboj na povrchu vzniká:



Nabitý povrch přitahuje ionty opačného znaménka (tzv. *protiionty*), jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu a vzniká tak útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých, připomínající kondenzátor:

Elektrická dvojvrstva

V_0 - potenciál povrchu - rozdíl elektrických potenciálů mezi nabitým povrchem a objemovou fází roztoku (podle konvence potenciál objemové fáze roven nule) (znaménko V_0 je stejné jako znaménko náboje povrchu).

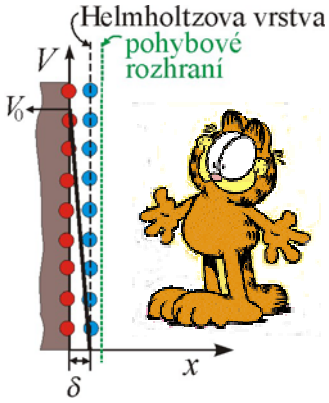
vnitřní vrstva nebo *nabitý povrch* je buď součástí tuhé fáze, nebo tvoří na povrchu adsorbovanou vrstvu o tloušťce jednoho iontu; lze ji považovat za plochu, která nese elektrický náboj Q_0. Náboj, vztažený na jednotku plochy povrchu, $\sigma_0 = Q_0/A$, je tzv. *plošná hustota náboje*.

Modely elektrické dvojvrstvy - představy o struktuře elektrické dvojvrstvy, formulované na základě analýzy elektrostatických interakcí a tepelného pohybu iontů v elektrické dvojvrstvě. Každý z navržených modelů se přibližuje skutečnosti do určité míry; jejich věrohodnost je posuzována podle toho, jak dalece jsou matematické vztahy a kvalitativní závěry z modelové představy vyplývající ve shodě s experimentálními fakty.

Helmholtzův model (1879):

náboj ***vnitřní vrstvy*** (nabitého povrchu) úplně kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů; plošná hustota náboje této ***vnější vrstvy*** je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu

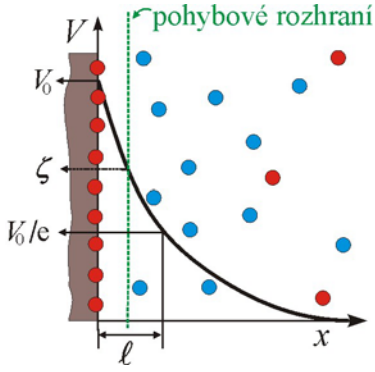
(elektrická dvojvrstva je obdobou deskového kondenzátoru).



Model popisuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů (velké iontové síle roztoku), kdy difuzní Gouyova-Chapmanova vrstva je stlačena a celý náboj vnitřní vrstvy je neutralizován nábojem plošné vnější vrstvy.

Gouyův-Chapmanův model (Gouy 1910 a Chapman 1913):

- koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů.



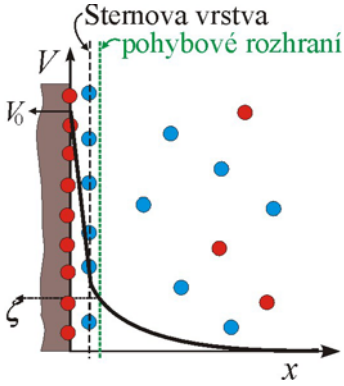
Předpoklad: ionty - elektricky nabité body bez vlastních rozměrů, změna potenciálu V se vzdáleností od povrchu x:

$$V = V_0 \cdot \exp(-x/\ell), \qquad \ell = \left(\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot k_B \cdot T}{\mathbf{e}^2 \cdot \sum(z_i^2 \nu_{io})} \right)^{1/2} = \frac{\text{konst.}}{I^{1/2}}$$

ℓ - *efektivní tloušťka dvojvrstvy* (tj. vzdálenost desek, jakou by musel mít kondenzátor, aby měl stejnou kapacitu, jako uvažovaná dvojvrstva), V_0 potenciál nabitého povrchu, **e** elementární náboj, z_i počet elementárních nábojů, nesených iontem typu i, ν_{io} koncentrace (počet částic v jednotce objemu) iontů i v objemové fázi, I iontová síla roztoku, k_B Boltzmannova konstanta, ε_r relativní permitivita prostředí, ε_o permitivita vakua

V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu.

Sternův model



***Vnější vrstva*:** těsně přiléhající plošná vrstva (tzv. *Sternova vrstva*), - ionty vázané k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami (které mají proti silám elektrostatickým krátký dosah) o plošné hustotě náboje σ_1, která je menší než plošný náboj vnitřní vrstvy σ_0,

+ difuzní vrstva (*Gouyova-Chapmanova vrstva*)- ionty vázané elektrostatickými silami, které neutralizují zbytek náboje vnitřní vrstvy. Potenciál dvojvrstvy napřed prudce klesá na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy a pak pozvolna k nule.

Popis elektrické dvojvrstvy tímto modelem nejlépe odpovídá experimentu, zvláště při středních koncentracích elektrolytů.

Stlačování dvojvrstvy

S rostoucí koncentrací elektrolytu v objemové fázi přecházejí ionty z difúzní do adsorpční části vnější vrstvy, až při vysoké koncentraci je náboj vnitřní vrstvy úplně neutralizován nábojem Sternovy vrstvy. Struktura elektrické dvojvrstvy pak může být znázorněna Helmholtzovým modelem.

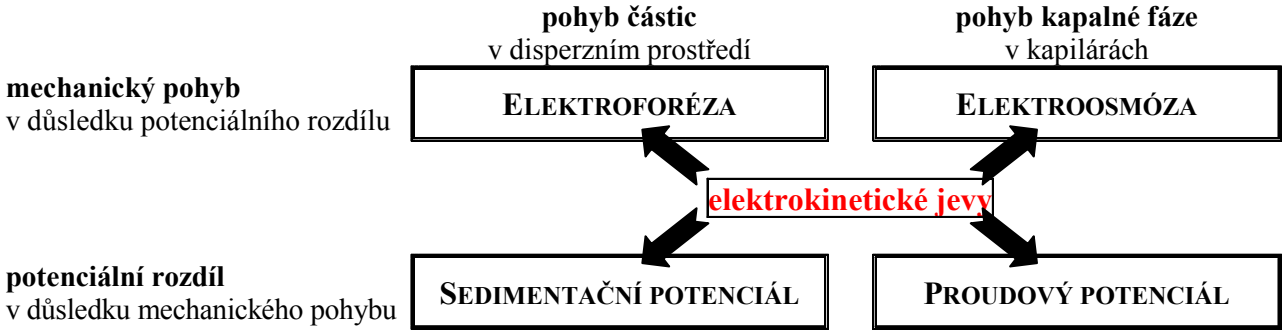
Elektrokinetický potenciál (*ζ-potenciál*)

- potenciál mezi pohybující se tuhou fází a roztokem v místě ***pohybového rozhraní***.

ζ-potenciál funkcí uspořádání fázového rozhraní. Znaménko ζ-potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy. Nebývá vyšší než 0,1 V; je značně ovlivňován přídavkem elektrolytů a to i v malých koncentracích.

Elektrokinetické jevy

Při pohybu fáze s elektrickou dvojvrstvou vůči roztoku



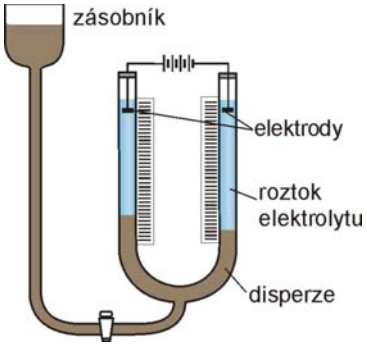
Elektroforéza a sedimentační potenciál

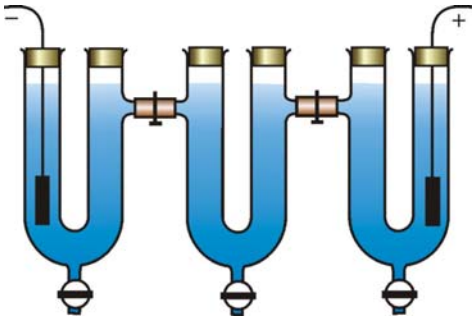
elektroforetická pohyblivost: $u_i = \mathrm{C} \cdot \frac{\varepsilon_\mathrm{r} \cdot \varepsilon_\mathrm{o}}{\eta} \cdot \zeta \quad ; \quad (u_i = \frac{v}{E} = \frac{\lambda_i^\infty}{F})$

ζ elektrokinetický potenciál (V), v lineární rychlost pohybu částice (m s^{-1}), λ_i^∞ limitní molární vodivost, F Faradayova konstanta, E intenzita elektrického pole (V m^{-1}), η viskozita prostředí (Pa s), C konstanta závislá na tvaru částic a na tloušťce elektrické dvojvrstvy (pro kulové částice a velkou efektivní tloušťku dvojvrstvy,

Měření rychlosti pohybu částic

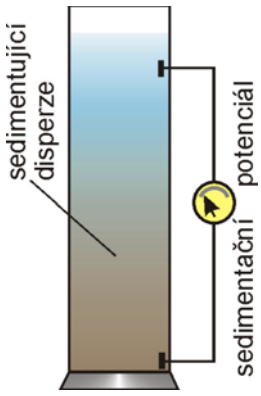
- ☞ přímým pozorováním disperzních částic v ultramikroskopu,
- ☞ metodou pohyblivého rozhraní, při níž se pozoruje rychlost pohybu rozhraní mezi disperzí a roztokem elektrolytu
- ☞ Hittorfovou metodou ze změny koncentrací způsobených průchodem elektrického proudu.





sedimentační potenciál

- ♣ vzniká při jednosměrném pohybu nabitých disperzních částic v disperzním prostředí, vyvolaném mechanickou silou
- ♣ jev inverzní k elektroforéze
- ♣ jeho velikost závisí na
  - ♠ výškovém rozdílu,
  - ♠ rozměru a koncentraci částic,
  - ♠ rozdílu hustot částic a disperzního prostředí,
  - ♠ viskozitě prostředí
  - ♠ permitivitě systému
  - ♠ konduktivitě systému.



Elektrosmóza a potenciál proudění

Elektroosmóza

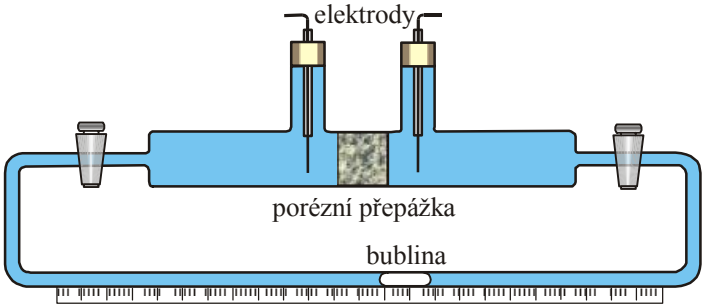
- pohyb kapaliny v kapilárách (porézních hmotách), jejichž stěny jsou pokryty *elektrickou dvojvrstvou*, vyvolaný rozdílem elektrických potenciálů mezi oběma konci kapilár.

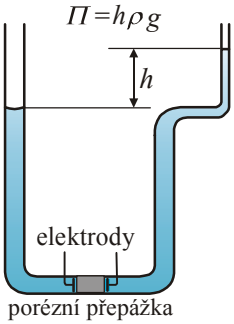
Množství elektrokineticky převedené kapaliny: $\dot{V} = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta \cdot I}{\eta \cdot \kappa}$

ζ-potenciál , $\dot{V}$ naměřená průtoková rychlost, I proud procházejícího mezi elektrodami, κ konduktivita kapaliny, η viskozita kapaliny,

Využití elektroosmózy:

- ♣ studium elektrických vlastností fázového rozhraní,
- ♣ odvodňování porézních a práškovitých hmot (např. kaolinu), vysušování vlhkého zdiva.

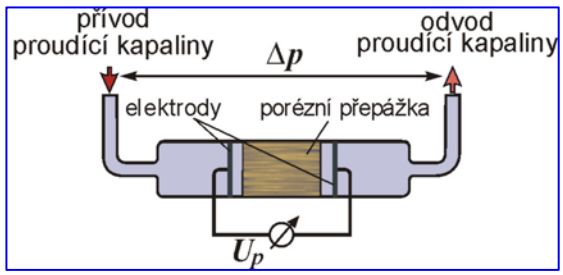




elektroosmotický tlak *Π* - přetlak, schopný zastavit elektroosmotický pohyb
Je roven rozdílu tlaků, který by v daném systému za nepřítomnosti elektrického potenciálu sám vyvolal průtok stejné rychlosti.

proudový potenciál (potenciál proudění)

- potenciální rozdíl, který se ustaví mezi konci porézní přepážky (kapiláry nebo soustavy kapilár), jestliže přepážkou protéká působením tlaku zředěný roztok elektrolytu. Vznik proudového potenciálu je jev inverzní k *elektroosmóze*



$$U_p = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta \cdot \Delta p}{\eta \cdot \kappa}$$

Δp je rozdíl tlaků vyvolávající proudění kapaliny.

Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka-kapalina

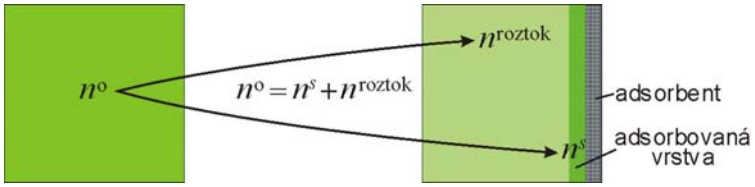
Adsorpce z čisté kapaliny - ***lyosféra*** – vrstva, která lpí na tuhém povrchu
Adsorpce z roztoků
☞°**Experimentální stanovení adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách**
☞°**Povaha adsorbovaných vrstev**

fyzikální adsorpce, ***chemisorpce*** ***adsorpce molekulární***, ***iontová***

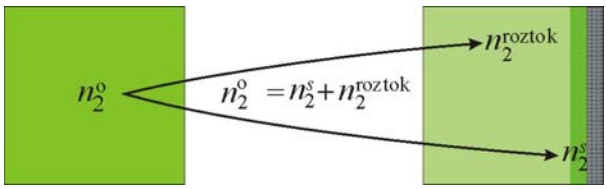
Molekulární adsorpce

☞°**Hmotnostní bilance adsorpce**

☺ **Látkové množství roztoku** n_0 , které připadá na 1 g tuhé látky - po ustavení adsorpční rovnováhy se rozdělí mezi roztok (n^{roztok}) a povrch tuhé látky (n^s):



☺ **Látkové množství rozpuštěné látky** (složka 2), se rozdělí:



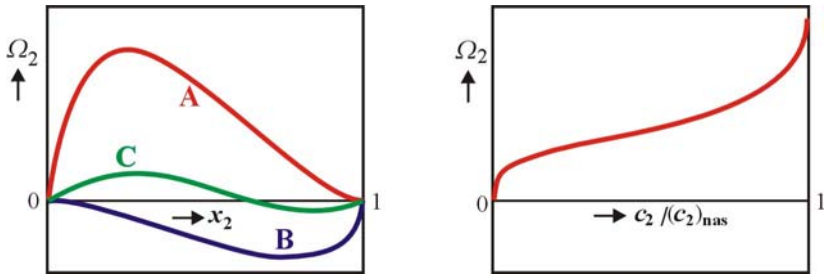
$$x_2^o \cdot n^o = x_2^s \cdot n^s + x_2 \cdot n^{\text{roztok}} = x_2^s \cdot n^s + x_2 \cdot (n^o - n^s)$$

$$\underbrace{n^o \cdot (x_2^o - x_2)}_{\Omega_2} = n^s \cdot (x_2^s - x_2)$$

také $\left[v^o \cdot (c_2^o - c_2)\right]$ (ve zředěných roztocích

$\Omega_i > 0$ - složka *i* je *preferenčně adsorbována*.

Složená izoterma (kompozitní izoterma, izoterma koncentrační změny)



Složená izoterma - závislost adsorpce Ω_2 na složení rovnovážného binárního roztoku (a) pro složky neomezeně mísitelné , (b) pro složky omezeně mísitelné (rozpustné)
x_2 - molární zlomek složky 2, křivka A - preferenční adsorpce složky 2 v celém koncentračním rozsahu, křivka B - preferenční adsorpce složky 1, křivka C - při nižších x_2 preferenční adsorpce složky 2, při vyšších x_2 preferenční adsorpce složky 1

Závislost preferenční adsorpce na složení , pro případ, že se rozpouštědlo neadsorbuje

$$\Omega_2 = k \cdot c_2^{\,n} \quad , \quad \Omega_2 = \Omega_m \frac{b \cdot c_2}{1 + b \cdot c_2}$$

Iontová adsorpce

Ionty vzniklé disociací elektrolytu v roztoku se mohou zachycovat na adsorbentu různou měrou.

Prostá iontová adsorpce - adsorpce jednoho iontu, která není provázena jiným pochodem, takže povrch adsorbentu získává elektrický náboj

- nejčastěji na povrchu krystalické mřížky málo rozpustných iontových sloučenin (většinou solí a hydroxidů) z vodných roztoků elektrolytů.

Panethovo-Fajansovo pravidlo

> Ionty z roztoku se adsorbují na povrchu krystalické mřížky tehdy, když tvoří s opačně nabitým iontem mřížky málo rozpustnou sloučeninu. Nejlépe se adsorbuje iont, který je sám součástí mřížky, nebo je některému z iontů mřížky podobný. Adsorbovatelnost stoupá s nábojem iontu a s jejich poloměrem; čím větší je poloměr iontu, tím menší je jeho hydratace při stejném náboji a hydratace je pro adsorpci značnou překážkou.

vzniká ***elektrická dvojvrstva*** - elektrostatické i adsorpční síly

Výměnná adsorpce nebo ***hydrolytická adsorpce*** - současně s adsorpcí iontu probíhá další děj, - že náboj adsorbentu pak zůstává nezměněn

za ionty adsorbované z roztoku vysílá adsorbent ionty { z jeho krystalové mřížky / z vnější části elektrické dvojvrstvy.

$$\mathbf{AdB + C^+ = AdC + B^+}$$

výměnná kapacita - množství iontů, které je schopna vyměnit jednotka hmotnosti suchého adsorbentu.

měniče iontů, ionexy - látky o velké výměnné kapacitě, přirozené (minerály typu zeolitů), syntetické organické i anorganické,

Součástí jejich mřížky jsou pravidelně rozmístěné velmi úzké póry. Malé ionty tak mohou pronikat dovnitř a výměna probíhá na vnitřním povrchu adsorbentu. Vnější povrch je u těchto adsorbentů proti povrchu vnitřnímu zanedbatelně malý a výměnná kapacita nezávisí na velikosti vnějšího povrchu ani na stupni disperzity.