Fázová rozhraní a mezifázová energie

- druhy: $\underbrace{\text{l/g}\ \ \text{l/l}}_{\text{mobilní}}$ s/g s/l s/s

povrch koule $= 4\pi r^2$

Čím menší částice, tím významnější jsou povrchové jevy

Příklad. Kolik % molekul vody je na povrchu kapičky mlhy o průměru 200 nm (hranice viditelnosti optickým mikroskopem)?

% ↿ ~

Řešení.

Objem na 1 molekulu: $V_1 = \dfrac{M}{\rho N_A} = \dfrac{0.018\,\text{kg mol}^{-1}}{1000\,\text{kg m}^{-3} \times 6\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}} = 3\times10^{-29}\,\text{m}^3$

Velikost molekuly (krychle): $d = \sqrt[3]{V_1} = 3.1\times10^{-10}\,\text{m}$

Počet molekul v kapce: $N = \dfrac{V}{V_1} = \dfrac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_1} = \dfrac{\frac{4}{3}\pi\times(1\times10^{-7}\,\text{m})^3}{3\times10^{-29}\,\text{m}^3} = 1.4\times10^8$

Vždy si důkladně přečteme zadání a rozlišujeme průměr a poloměr, zde $r =$ 100 nm

Počet molekul na povrchu: $N_{\text{povrch}} = \dfrac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}_1} = \dfrac{4\pi r^2}{d^2} = 1.3\times10^6$

Poměr: $\dfrac{N_{\text{povrch}}}{N} = 0.009 \approx 1\,\%$

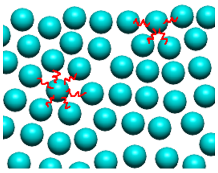
Definice mezifázové energie

Mezifázová energie

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p}$$

Kapaliny: mezifázová energie = povrchové napětí

$$dG = đW_{\text{rozhr}} = \gamma d\mathcal{A} \overset{\text{l/l, l/g}}{=} \gamma \ell dx \equiv F dx$$



energie molekuly na povrchu je vyšší

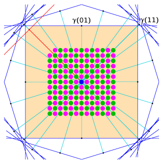
Ekvivalentní vyjádření: síla na jednotku délky povrchové blány

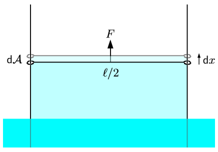
Často se značí σ.

Jednotky: $\text{J m}^{-2} = \text{N m}^{-1}$

CGS: $\text{dyn cm}^{-1} = \text{mN m}^{-1}$

Pevné látky: Mezifázová energie krystalu závisí na směru (krystalové rovině). Tvar krystalu lze získat Wulffovou konstrukcí: nakreslíme v polárních souřadnicích γ v závislosti na směru a zkonstruujeme tečné roviny. Vnitřní obálka udává rovnovážný tvar krystalu.





Vztah mezi povrchovou energií a výparnou entalpií

Řádové odhady:

Typická vzdálenost molekul $= d = \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{1/3}$

Energie sousedících molekul: u

Počet sousedů v objemové fázi (*bulk*): N_{bulk}

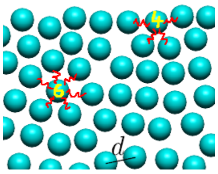
Počet sousedů na povrchu: N_{surf}

Výparná vnitřní energie: $\Delta_{\text{výp}} U_m = N_{\text{bulk}} u N_A / 2$

Plocha na 1 molekulu na povrchu: $\mathcal{A}_1 = d^2$

Povrchová energie jedné molekuly: $u_p = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u/2$

Povrchové napětí: $\gamma = u_p/\mathcal{A}_1 = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u/(2\mathcal{A}_1)$



$\Rightarrow\ \gamma \approx \dfrac{\Delta_{\text{výp}} U_m (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})}{V_m^{2/3} N_A^{1/3} N_{\text{bulk}}}$ (Stefanovo pravidlo)

Příklad. Voda (25 °C: $\gamma = 0.072\,\text{N m}^{-1}$):

$N_{\text{bulk}} \approx 4$, $N_{\text{surf}} \approx 3$, $\Delta_{\text{výp}} H_m = 40.65\,\text{kJ mol}^{-1}$, $V_m = 18\,\text{cm}^3\,\text{mol}^{-1}$

$$\gamma \approx \frac{(40650 - 298\times8.314)\,\text{J mol}^{-1} \times (4-3)}{(18\times10^{-6}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1})^{2/3} \times (6.022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1})^{1/3} \times 4} = 0.165\,\text{N m}^{-1}$$

Závislost na teplotě

Za tlaku nasycených par (při nižších teplotách za konst. tlaku) →

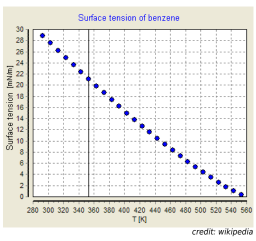
V kritickém bodě: $\Delta_{\text{výp}} H(T_c) = \Delta_{\text{výp}} U(T_c) = 0$

Pokud $\Delta_{\text{výp}} U \propto T_c - T$ (není přesné)

$\Rightarrow$ (Eötvös): $\gamma = \text{const} \cdot \dfrac{T_c - T}{V_m^{2/3}}$

Povrchové napětí kapalin s rostoucí teplotou klesá*.
V kritickém bodě je nulové.

*Výjimky: Fe–P (l) (P je surfaktant)
nízkohmotnostní tavený polybutadien



Empirické zpřesnění (Ramsay and Shields): $\gamma = \text{const} \cdot \dfrac{T_c - 6\,\text{K} - T}{V_m^{2/3}}$

V okolí kritického bodu: $\gamma = \text{const} \cdot (T - T_c)^{2\nu}$:

- $\nu = 0.63$ je kritický exponent pro korelační délku
- starší fit (Guggenheim–Katayama, van der Waals): $\nu = 11/18$

Vsuvka: Energie krystalu NaCl

Předpoklad: ionty jsou nabité tuhé koule. Hustota soli je $2165\,\text{kg m}^{-3}$.

Mřížková konstanta $a = \sqrt[3]{\dfrac{V_m/2}{N_A}} = \sqrt[3]{\dfrac{M}{2\rho N_A}} = 2.82\times10^{-10}\,\text{m} = 2.82\,\text{Å}$

Energie krystalu (po složení z volných iontů: je záporná), odhad na 1 NaCl: Na^+ sousedí se 6 Cl^-, proto

$$E \approx 6 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-e^2}{a} = -8.2\times10^{-19}\,\text{J}$$

Přesně nutno sečíst ∞ řadu – 2. sousedy, 3. sousedy, atd.:

$$E = \left[-\frac{6}{\sqrt{1}} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{4}} \cdots \text{(diverguje)}\right] \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \overset{\text{různé triky}}{=} M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a}$$

kde $M = -1.7475646$ = **Madelungova konstanta**

Energie povrchu [100]: Na „rozštípnutí" plochy a^2 připadá **kohezní práce** $W_k \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a}$, povrchová energie na $\mathcal{A} = 2a^2$ je $\gamma_{100} \approx W_k/\mathcal{A} \doteq 5\,\text{J m}^{-2}$. Přesněji po sečtení všech sousedů:

$$\gamma_{100} = 0.065246 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} = 0.67\,\text{J m}^{-2}$$

Zpřesnění: Zahrnutí měkkosti iontů → ~ 90 % hodnot

Laplaceův tlak

Tlak v kapce o poloměru r (Young–Laplace):

$$\Delta p = p_{\text{uvnitř}} - p_{\text{venku}} = \frac{2\gamma}{r} \overset{\text{obecně}}{=} \gamma\left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y}\right)$$

Mýdlová bublina má dva povrchy!

kde R_x a R_y jsou hlavní poloměry křivosti

Odvození 1 ze závislosti povrchové energie na objemu:

práce potřebná ke zvětšení povrchu o $d\mathcal{A}$ je $đW_{\text{surf}} = \gamma d\mathcal{A}$

povrch koule $= 4\pi r^2$

práce potřebná ke zvětšení kapky o dV je $đW_{\text{vol}} = \Delta p dV$

$$đW_{\text{vol}} = đW_{\text{surf}} \Rightarrow \Delta p = \frac{\gamma d\mathcal{A}}{dV} = \frac{\gamma d(4\pi r^2)}{d(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{\gamma 8\pi r\,dr}{4\pi r^2\,dr} = \frac{2\gamma}{r}$$

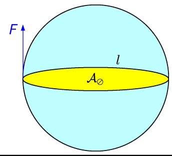
Odvození 2 ze síly F působící na plochu průřezu $\mathcal{A}_\oslash$:

obvod $= l = 2\pi r$

$F = l\gamma$

$\mathcal{A}_\oslash = \pi r^2$

$\Delta p = \dfrac{F}{\mathcal{A}_\oslash} = \dfrac{l\gamma}{\pi r^2} = \dfrac{2\pi r\gamma}{\pi r^2} = \dfrac{2\gamma}{r}$



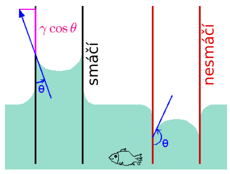
Kapilární elevace/deprese

Kapilární elevace/deprese (*capillary action*)

v kapiláře o poloměru r (Jurinův zákon: James Jurin 1684–1750, britský lékař, více známý prácemi o vakcinaci proti neštovicím)

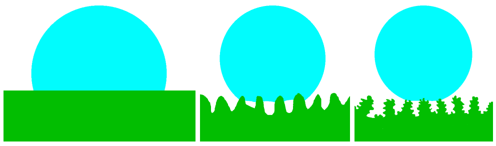
$$p_{\text{kapilární}} = p_{\text{hydrostatický}}$$

$$\frac{2\pi r\gamma\cos\theta}{\pi r^2} = h\rho g \Rightarrow h = \frac{2\gamma\cos\theta}{r\rho g}$$



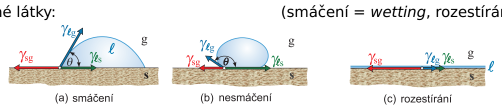
θ = **kontaktní úhel** (úhel smáčení)

- hydrofilní (lyofilní) povrch: $\theta < 90°$ (voda–sklo)
- hydrofobní (lyofobní) povrch: $\theta > 90°$ (rtuť–sklo, voda–teflon, voda–lotos)



Youngova rovnice a rozestírání

Na povrchu tuhé látky: (smáčení = *wetting*, rozestírání = *spreading*)

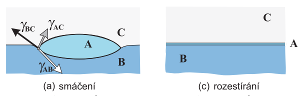


Youngova rovnice: součet vektorů mezifázových napětí je nulový

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg}\cos\theta$$

Rozestírání: $\gamma_{sg} > \gamma_{ls} + \gamma_{lg}$ ($\gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg} > 0$)

Na povrchu kapaliny:

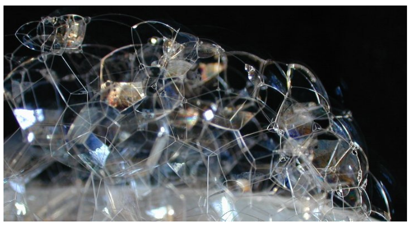


$\gamma_{BC} < \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$ $\gamma_{BC} > \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$

Pěny

Plateauova pravidla pro pěnu:

- hladké povrchy
- stejná křivost $1/R_1 + 1/R_2$
- plochy svírají úhly 120°
- kanálky (Gibbsovy–Plateauovy) svírají tetraedrické úhly $\arccos(-1/3) = 109.47°$



Výpočty

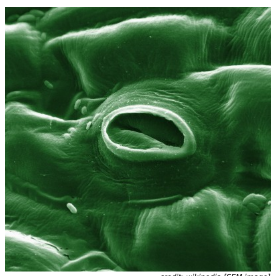
Metody výpočtu: rovnováha sil, minimalizace energie

Příklad. Jak velké mohou být maximálně průduchy (stomata) v listech 10 m vysokého stromu? Povrchové napětí vody je $\gamma = 72\,\text{mN m}^{-1}$, osmózu neuvažujte.

$d = 2.9\,\mu\text{m}$

$$r = \frac{2\gamma\cos\theta}{h\rho g} = \frac{2\times0.072\,\text{N m}^{-1}\times\cos 0}{10\,\text{m}\times1000\,\text{kg m}^{-3}\times9.8\,\text{m s}^{-2}} = 1.47\times10^{-6}\,\text{m} = 1.47\,\mu\text{m}$$

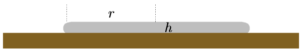
$d = 2r \doteq 2.9\,\mu\text{m}$



credit: wikipedia [SEM image]

Výpočty

Příklad. Jak velká je tloušťka kaluže rtuti, kterou opatrně rozlijeme na rovnou nesmáčivou podložku?
Data: $\gamma = 0.485\,\mathrm{N\,m^{-1}}$, $\rho = 13.6\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$, $\theta = 180°$ (pro jednoduchost).



Credit: http://hubpages.com/hub/Negative-Side-Of-Compact-Flourescent-Bulbs-CFLs

$$m = \pi r^2 h \times \rho \quad (\text{přepočet } r \leftrightarrow h)$$
$$E = E_{\mathrm{pot}} + E_{\mathrm{surf}} = \frac{h}{2} mg + 2 \times \pi r^2 \times \gamma = \frac{h}{2} mg + 2 \times \frac{m}{h\rho} \times \gamma$$
$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}h} = \frac{mg}{2} - \frac{2m\gamma}{h^2\rho} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow h = \sqrt{\frac{4\gamma}{\rho g}} = \underline{3.8\,\mathrm{mm}}$$

- podobně „louže" ropy na vodě 

Vsuvka: řádové a rozměrové výpočty

Příklad. Jaká je typická velikost (objem), kdy se vyrovnají gravitační a povrchové síly?
$[\rho] = \mathrm{kg\,m^{-3}}$, $[\gamma] = \mathrm{N\,m^{-1}} = \mathrm{kg\,s^{-2}}$, $[g] = \mathrm{m\,s^{-2}}$, kapilární délka

$$\mathrm{m} = \sqrt{\frac{\mathrm{kg\,s^{-2}}}{\mathrm{m\,s^{-2}} \cdot \mathrm{kg\,m^{-3}}}} \Rightarrow l \sim \lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}},\ V \sim \left(\frac{\gamma}{g\rho}\right)^{3/2}$$

Pro vodu: $\lambda_c = 2.7\,\mathrm{mm}$, $V \approx \lambda_c^3 = 0.02\,\mathrm{cm^3} \approx$ kapka

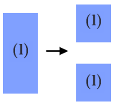
Vlny na vodní hladině +

- fázová rychlost: $v = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda}}$
  závisí na vlnové délce λ (disperze)
  nejpomalejší vlny pro $\lambda_{\min} = 2\pi\lambda_c$
- grupová rychlost: $v_g = \frac{v}{2}\frac{\lambda^2 + 3(2\pi\lambda_c)^2}{\lambda^2 + (2\pi\lambda_c)^2}$

pro $\lambda = \lambda_c$ platí, že $v = v_g$

Kohezní a adhezní práce

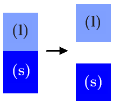
Kohezní práce (energie) W_k (na jednotku plochy rozhraní, zde l/l)



$W_k = 2\gamma_{lg}$

stejně pro s/s

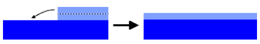
Adhezní práce (energie) W_a (na jednotku plochy rozhraní, zde s/l)



$W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{ls}$

stejně pro l_1/l_2, s_1/s_2

Rozestírání: vytváříme rozhraní s/l na úkor l/l:
Kohezní práce l/l = $W_k = 2\gamma_{lg}$ ⊖
Adhezní práce s/l = $W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{ls}$ ⊕



Harkinsův rozestírací koeficient:

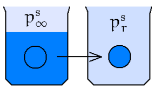
$$S_{l/s} = W_a - W_k = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg}$$

$S_{l/s} > 0 \Rightarrow$ získá se energie (totiž $-S_{l/s} < 0$) $\Rightarrow$ rozestírá se

Pozor na znaménka:
W_a = energie potřebná na „odlepení", při opačném procesu se uvolní

Chemický potenciál kapky (Kelvinova rovnice)

Mějme kapalinu v rovnováze s párou (nad rovinným rozhraním l/g, $r = \infty$). Vyjmeme kapku o poloměru r. Tlak v kapce je větší o $\Delta p = 2\gamma/r$, chemický potenciál látky v kapce se zvětší o

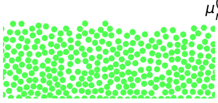


$$\Delta\mu = \mu_r^{(l)} - \mu_\infty^{(l)} = V_m^{(l)}\Delta p = V_m^{(l)}\frac{2\gamma}{r}$$

$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \Rightarrow \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m^{(l)}$

Kapalina je v rovnováze s párou ($\mu_\infty^{(l)} = \mu^\bullet$):

$$\mu_\infty^{(l)} = \mu^{(g)}(p^s_\infty) = \mu^\circ + RT\ln\frac{p^s_\infty}{p^{st}}$$
$$\mu_r^{(l)} = \mu_\infty^{(l)} + \Delta\mu = \mu^{(g)}(p^s_r) = \mu^\circ + RT\ln\frac{p^s_r}{p^{st}}$$



$$\Rightarrow \ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = \pm\frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RTr}$$

Kelvinova nebo též Ostwaldova–Freundlichova rovnice (viz i dále pro roztoky)

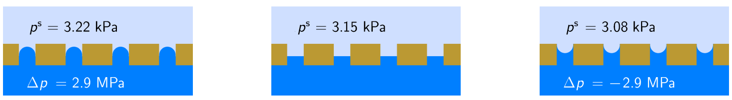
tlak nasycených par nad kapkou je větší / v bublině je menší

Chemický potenciál kapky (Kelvinova rovnice)

$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = \pm\frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RTr}$$

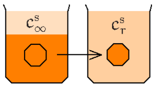
Příklad. Tlak nasycených par vody je 3.15 kPa při 25 °C. Jak se změní nad membránou s válcovými póry o průměru 100 nm? $\gamma_{\mathrm{voda}} = 72\,\mathrm{mN\,m^{-1}}$.

$$x = \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RTr} = \frac{2 \times 0.072\,\mathrm{N\,m^{-1}} \times 18 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}}{8.314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \times 298\,\mathrm{K} \times 0.5 \times 10^{-7}\,\mathrm{m}} = 0.0209$$
$$p^s_{\text{nesmáčí}} = 3.15\,\mathrm{kPa} \times e^x = \underline{3.22\,\mathrm{kPa}}$$
$$p^s_{\text{smáčí}} = 3.15\,\mathrm{kPa} \times e^{-x} = \underline{3.08\,\mathrm{kPa}}$$
$$\Delta P_{\mathrm{Laplace}} = \frac{2\gamma}{r} = 2.9\,\mathrm{MPa}$$



Chemický potenciál krystalu v roztoku

Mějme krystal v rovnováze s roztokem (nasyc. roztok nad rovinným rozhraním s/l, $r = \infty$). Vyjmeme krystal kulového tvaru o poloměru r. Tlak se zvětší o $\Delta p = 2\gamma_{ls}/r$ a chem. potenciál o



$$\Delta\mu = V_m^{(s)}\Delta p = V_m^{(s)}\frac{2\gamma_{ls}}{r}$$

- Předpokládejme, že mezifázová energie γ_{ls} nezávisí na směru.

$$\mu_\infty^{(s)} = \mu^{[c]} + RT\ln\frac{c^s_\infty}{c^{st}}$$
$$\mu_r^{(s)} = \mu_\infty^{(s)} + \Delta\mu = \mu^{[c]} + RT\ln\frac{c^s_r}{c^{st}}$$
$$\Rightarrow \ln\frac{c^s_r}{c^s_\infty} = \frac{2\gamma_{ls}V_m^{(s)}}{RTr}$$

rovnice Kelvinova[a], též Gibbsova–Thomsonova[b] nebo Ostwaldova–Freundlichova

koncentrace nasyceného roztoku nad krystalkem je větší než nad rovinnou plochou

[a] lord Kelvin, pův. jm. William Thomson
[b] Joseph John Thomson (objevitel elektronu)

Názvosloví kolísá, příspěvek jmenovaných není jasný– (jen FCH mikrosvěta: viz i dále nukleace z taveniny).

Nukleace

Přesycená pára ($p > p^s_\infty$ či $T < T_{\mathrm{var}}$), přesycený roztok ($c > c^s_\infty$), přehřátá kapalina ($T > T_{\mathrm{var}}$) ap. jsou **metastabilní**, za spinodálou **nestabilní**

Nukleace = vznik zárodku nové fáze v **metastabilní** oblasti

Mechanismus nukleace:

Saturace (přesycení) $S = p/p^s_\infty$

- homogenní (vlhký vzduch: $S \gtrapprox 4$)
- heterogenní na nečistotách, povrchu (vlhký vzduch: $S \gtrapprox 1.02$)
  na iontech (vlhký vzduch: $S \gtrapprox 1.25$)

Homogenní nukleace podle Kelvinovy rovnice (tzv. klasická teorie nukleace): Zárodek nové fáze roste pro $p > p^s_r \Rightarrow$ kritický poloměr zárodku:

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{\ln S} \quad \text{(Ostwald–Freundlich)}$$

Výška bariéry závisí na „vzdálenosti" od stabilní fáze, při malém přesycení je r^* velmi velké a homogenní nukleace nepravděpodobná

- utajený var – přehřátá kapalina náhle vykypí, používá se varný kamínek
- mlžná komora, bublinková komora pro detekci ionizujícího záření

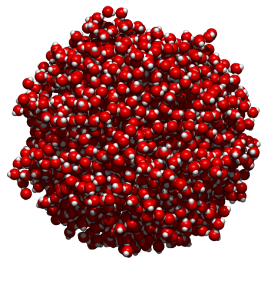
Spinodální dekompozice = okamžitý (bez bariéry) rozpad na dvě fáze v **nestabilní** oblasti

Příklad – minimální velikost zárodku nukleace

Jak velký je kritický zárodek (kapka) pro homogenní nukleaci ve vlhkém vzduchu o 150% relativní vlhkosti za teploty 25 °C ($\gamma = 72\,\mathrm{mN\,m^{-1}}$)?

$r^* = 2.6 \times 10^{-9}$ m, kapka schopná růstu obsahuje 2400 molekul

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{\ln S} = \frac{2 \times 0.072\,\mathrm{N\,m^{-1}} \times 18 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}}{8.314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \times 298\,\mathrm{K}} \times \frac{1}{\ln 1.5} = 2.6 \times 10^{-9}\,\mathrm{m} = \underline{2.6\,\mathrm{nm}}$$



Počet molekul:

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}{V_m/N_A} = 2400$$

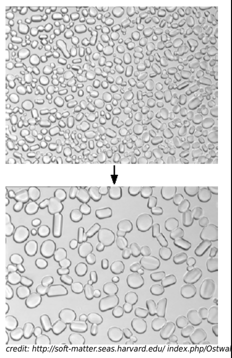
Ostwaldovo zrání

Malé kapky mají větší tlak nasycených par, takže se rychleji vypařují, velké kapky rostou.

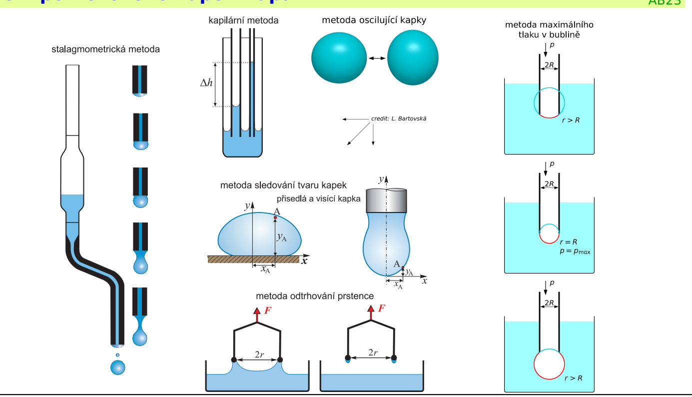
Malé krystalky mají větší rovnovážnou koncentraci, takže se rychleji rozpouštějí, velké krystalky rostou.

- zrání sraženiny, aby se dala zfiltrovat
- změna vlastností sněhu
- zhoršování vlastností zmrzliny
- mlha → mrholení


credit: thespruceeats.com


credit: http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Ostwa

Měření povrchového napětí kapalin



Klasická teorie nukleace – homogenní

r-kapka obsahuje $n = \frac{4}{3}\pi r^3 / V_m^{(l)}$ látky.
Gibbsova energie této kapky je

$$G^{(l)}(r) = n\mu^{(l)} + 4\pi r^2 \gamma$$

$\mu^{(l)}$ je pro objemovou fázi za T, p

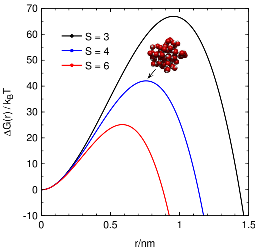
Gibbsova energie stejného množství páry

$$G^{(g)} = n\mu^{(g)}$$

$\mu^{(g)}$ je pro plyn za T, p

V metastabilní oblasti platí $\mu^{(l)} < \mu^{(g)}$.
Zajímá nás rozdíl

$$\Delta G(r) = G^{(l)}(r) - G^{(g)} = -n(\mu^{(g)} - \mu^{(l)}) + 4\pi r^2 \gamma$$



který nabývá maxima („rovnováha" mezi klastrem a plynem)

$$r^* = \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{\mu^{(g)} - \mu^{(l)}} = \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT \ln(p_r^s / p_\infty^s)} = \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT} \frac{1}{\ln S}, \qquad S = \frac{p}{p_\infty^s} = \text{saturace (přesycení)}$$

stejně jako předtím, ale dostali jsme i **bariéru**, obdobně pro nukleaci krystalu z roztoku

$$\Delta_{\max} G(r) = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left(\frac{V_m^{(l)}}{\mu^{(g)} - \mu^{(l)}} \right)^2$$

existuje rozšíření teorie predikující rychlost nukleace

Klasická teorie nukleace – heterogenní

Nukleace na hladkém podkladu, kontaktní úhel θ

$$\Delta G(\theta, r) = \frac{V}{V_m^{(l)}} (\mu^{(l)} - \mu^{(g)}) + \mathcal{A}_{ls}(\gamma_{ls} - \gamma_{sg}) + \mathcal{A}_{lg}\gamma_{lg}$$

Po maximalizaci vyjde stejný poloměr kritického klastru r^*, ale nižší bariéra, totiž

$$\Delta_{\max} G(\theta, r^*) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \Delta_{\max} G(r^*)$$

kde $\Delta_{\max} G(r^*)$ je hodnota pro homogenní nukleaci (neboli $\theta = 180°$).