

Fázová rozhraní a mezifázová energie 1/18 k10

● druhy: l/g l/l s/g s/l s/s
mobilní

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)? % \sim

Řešení.

Objem na 1 molekulu: $V_1 = \frac{M}{\rho N_A} = \frac{0.018 \text{ kg mol}^{-1}}{1000 \text{ kg m}^{-3} \times 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$

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

Počet molekul v kapce: $N = \frac{V}{V_1} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_1} = \frac{\frac{4}{3}\pi \times (1 \times 10^{-7} \text{ m})^3}{3 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 1.4 \times 10^8$

Počet molekul na povrchu: $N_{\text{povrch}} = \frac{A}{A_1} = \frac{4\pi r^2}{d^2} = 1.3 \times 10^6$

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

Vztah mezi povrchovou energií a výparnou entalpií 3/18 k10

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: $\Delta_{\text{vyp}}U_m = N_{\text{bulk}}uN_A/2$

Plocha na 1 molekulu na povrchu: $A_1 = d^2$

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

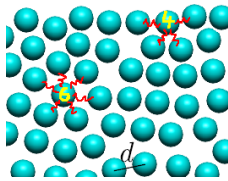
Povrchové napětí: $\gamma = u_p/A_1 = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u/(2A_1)$

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

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

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

$\gamma \approx \frac{(40650 - 298 \times 8.314) \text{ J mol}^{-1} \times (4 - 3)}{(18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^{2/3} \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})^{1/3} \times 4} = 0.165 \text{ N m}^{-1}$



Definice mezifázové energie 2/18 k10

Mezifázová energie

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

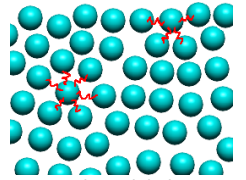
kapaliny: mezifázová energie = **povrchové napětí**

$$dG = dW_{\text{rozhr}} = \gamma dA \stackrel{V, l/g}{=} \gamma l dx \equiv F dx$$

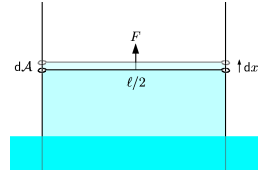
Často se značí σ .

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

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



energie molekuly na povrchu je vyšší



● Mezifázová energie krystalu závisí na směru (krystalové rovině)

Závislost na teplotě 4/18 k10

Za tlaku nasycených par (při nižších teplotách za konstantního tlaku) \rightarrow

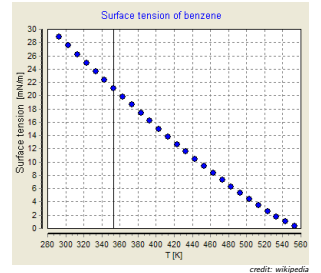
V kritickém bodě: $\Delta_{\text{vyp}}H(T_c) = \Delta_{\text{vyp}}U(T_c) = 0$

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

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

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

*Výjimky: Fe-P (I) (P je surfaktant) nízkohmotnostní tavený polybutadien



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

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): $\nu = 11/18$

Laplaceův tlak 5/18 k10

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

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

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 dA je $dW_{\text{surf}} = \gamma dA$

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

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

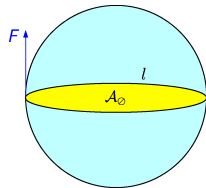
Odvození 2 ze síly F působící na plochu průřezu A_0 :

obvod = $l = 2\pi r$

$F = l\gamma$

$A_0 = \pi r^2$

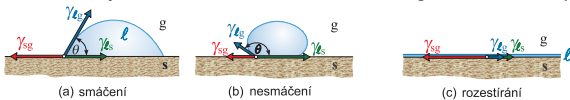
$\Delta p = \frac{F}{A_0}$



Youngova rovnice a rozestírání 7/18 k10

Na povrchu tuhé látky:

(smáčení = wetting, rozestírání = spreading)

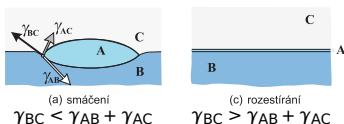


Youngova rovnice: součet vektorů mezifázových napětí je nulový

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

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

Na povrchu kapaliny:



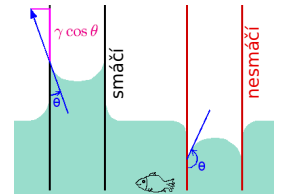
Kapilární elevace/deprese [simulant -17] 6/18 k10

Kapilární elevace/deprese

(capillary action) v kapiláře o poloměru r

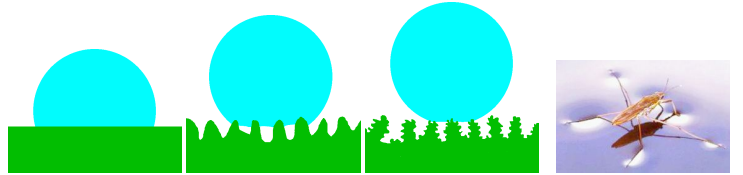
$$\frac{p_{\text{kapilární}}}{2\pi r \gamma \cos \theta} = \frac{p_{\text{hydrostatický}}}{\pi r^2} = h \rho g$$

$\theta =$ **kontaktní úhel** (úhel smáčení)



● hydrofilní (lyofilní) povrch: $\theta < 90^\circ$ (voda-sklo)

● hydrofobní (lyofobní) povrch: $\theta > 90^\circ$ (rtuť-sklo, voda-teflon, voda-lotos)

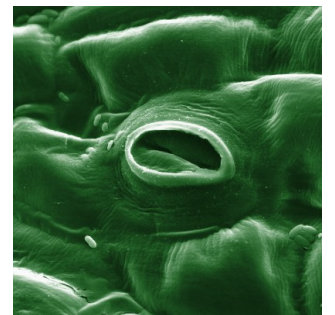


Výpočty 8/18 k10

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. $wrl \ 6^{-2} = p$

$$r = \frac{2\gamma \cos \theta}{h \rho g} = \frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \times \cos 0}{10 \text{ m} \times 1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ m} = 2.9 \mu\text{m}$$



credit: wikipedia [SEM image]

Výpočty

9/18
k10

Příklad. Jak velká je tloušťka kaluže rtuti, kterou opatrně rozlijeme na rovnou nesmáčivou podložku?

Data: $\gamma = 0.485 \text{ N m}^{-1}$, $\rho = 13.6 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 180^\circ$ (pro jednoduhost).



credit: <http://hubpages.com/hub/Negative-Side-Of-Compact-Flourescent-Bulbs-CFLs>



$$m = \pi r^2 h \times \rho \quad (\text{přepočet } r \leftrightarrow h)$$

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{surf}} = \frac{h}{2} mg + 2 \times \pi r^2 \times \gamma = \frac{h}{2} mg + 2 \times \frac{m}{h\rho} \times \gamma$$

$$\frac{dE}{dh} = \frac{mg}{2} - \frac{2m\gamma}{h^2\rho} = 0 \Rightarrow h = \sqrt{\frac{4\gamma}{\rho g}} = 3.8 \text{ mm}$$

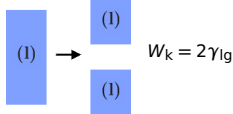
● podobně „louže“ ropy na vodě



Kohezní a adhezní práce

11/18
k10

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



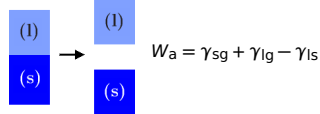
stejně pro s/s

Rozestírání: vytváříme rozhraní s/l na úkor l/l :

Kohezní práce $l/l = W_k = 2\gamma l$

Adhezní práce $s/l = W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{ls}$

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



stejně pro l_1/l_2 , s_1/s_2

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)

13/18
k10

$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT r}$$

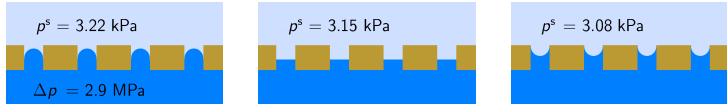
Příklad. Tlak nasycených par vody je 3.15 kPa při 25 °C. Jak se změní nad membránou o velikosti porů 100 nm? $\gamma_{\text{voda}} = 72 \text{ mN m}^{-1}$.

$$x = \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT r} = \frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \times 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 0.5 \times 10^{-7} \text{ m}} = 0.0209$$

$$p_{\text{nesmáčí}}^s = 3.15 \text{ kPa} \times e^x = 3.22 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{smáčí}}^s = 3.15 \text{ kPa} \times e^{-x} = 3.08 \text{ kPa}$$

$$\Delta p_{\text{Laplace}} = \frac{2\gamma}{r} = 2.9 \text{ MPa}$$



Nukleace

[tchem/showisi.sh T*=0.7 h=0.12] 15/18
k10

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

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

Mechanismus nukleace:

● homogenní (vlhký vzduch: $S \gtrsim 4$)

● heterogenní na nečistotách, povrchu (vlhký vzduch: $S \gtrsim 1.02$)
na iontech (vlhký vzduch: $S \gtrsim 1.25$)

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

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

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

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

Vsuvka: řádové a rozměrové výpočty

10/18
k10

Příklad. Jaká je typická velikost (objem), kdy se vyrovnají gravitační a povrchové síly?

$[\rho] = \text{kg m}^{-3}$, $[\gamma] = \text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$, $[g] = \text{m s}^{-2}$,

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

Pro vodu: $V \approx 0.02 \text{ cm}^3 \approx$ 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 $\lambda_{\text{min}} = 2\pi\lambda_c$

● grupová rychlost: $v_g = \frac{v \lambda^2 + 3(2\pi\lambda_c)^2}{2 \lambda^2 + (2\pi\lambda_c)^2}$
pro $\lambda = \lambda_c$ platí, že $v = v_g$



Chemický potenciál kapky (Kelvinova rovnice)

12/18
k10

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

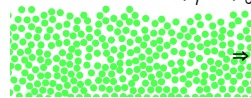
$$\Delta\mu = \mu_r^{(l)} - \mu_\infty^{(l)} = V_m^{(l)} \Delta p = V_m^{(l)} \frac{2\gamma}{r}$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m^{(l)}$$

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

$$\mu_\infty^{(l)} = \mu^{(g)}(p_\infty^s) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_\infty^s}{p_\infty^{\text{st}}}$$

$$\mu_r^{(l)} = \mu_\infty^{(l)} + \Delta\mu = \mu^{(g)}(p_r^s) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^{\text{st}}}$$



$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT r}$$

Kelvinova rovnice
viz i dále...

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

Chemický potenciál krystalu v roztoku

14/18
k10

Mějme krystal v rovnováze s roztokem (nasyč. 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.

$$\mu_\infty^{(s)} = \mu^{[c]} + RT \ln \frac{c_\infty^s}{c_\infty^{\text{st}}}$$

$$\mu_r^{(s)} = \mu_\infty^{(s)} + \Delta\mu = \mu^{[c]} + RT \ln \frac{c_r^s}{c_\infty^{\text{st}}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{c_r^s}{c_\infty^s} = \frac{2\gamma_{ls} V_m^{(s)}}{RT r} \quad \text{rovnice Kelvinova}^a, \text{ též Gibbsova-Thomsonova}^b \text{ nebo Ostwaldova-Freundlichova}$$

koncentrace nasyceného roztoku nad krystalkem je větší než nad rovinnou plochou

^aLord Kelvin, pův. jm. William Thomson

^bJoseph John Thomson (objevitel elektronu)

Názvosloví kolísá, příspěvek jmenovaných není jasný.

Příklad – minimální velikost zárodku nukleace

[vlc movies/supercooling.mp4] 16/18
k10

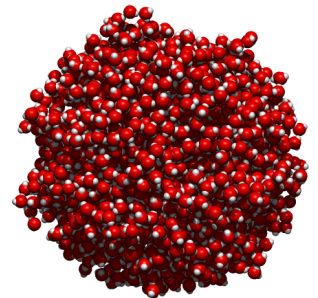
Jak velký je kritický zárodek (kapka) ve vlhkém vzduchu o 150% relativní vlhkosti za teploty 25 °C ($\gamma = 72 \text{ mN m}^{-1}$)?

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

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \\ &= \frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \times 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &\quad \times \frac{1}{\ln 1.5} \\ &= 2.6 \times 10^{-9} \text{ m} \end{aligned}$$

Počet molekul:

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



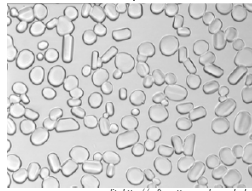
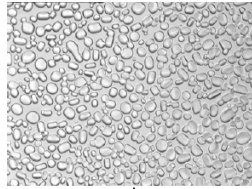
Ostwaldovo zrání

17/18
k10

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 zfiltrvat
- změna vlastností sněhu
- zhoršování vlastností zmrzliny
- mlha → mrholení



credit: <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/OstwaldRipening>, Clarke(2003)

Měření povrchového napětí kapalin

[cd.html;mz surfrens.html] 18/18
k10

