

Fázová rozhraní a mezifázová energie

1/43
μ11

● druhy: $\frac{V/g}{V/l}$ 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)?

% T ~

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

Definice mezifázové energie

2/43
μ11

Mezifázová energie

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

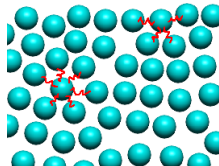
kapaliny: mezifázová energie = **povrchové napětí**

$$dG = dW_{\text{rozhr}} = \gamma dA \quad \frac{V_l}{V_g} \quad \gamma l dx \equiv F dx$$

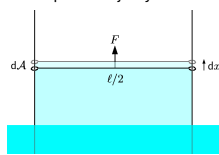
Často se značí σ .

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)

Laplaceův tlak

6/43
μ11

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

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

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 $dW_{\text{vol}} = \Delta p dV$

povrch koule = $4\pi r^2$

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

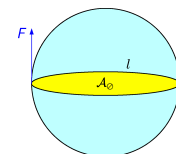
Odvození 2 ze síly F působící na plochu průřezu A_0 :

obvod = $l = 2\pi r$

$F = \gamma l$

$A_0 = \pi r^2$

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



Vztah mezi povrchovou energií a výparnou entalpií

3/43
μ11

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

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

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

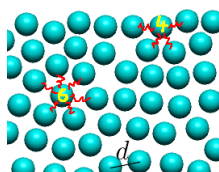
Povrchové napětí: $\gamma = u_p / A_1 = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}}) u / (2 A_1)$

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

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

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

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

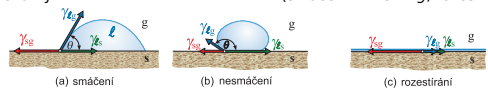


Youngova rovnice a rozestírání

8/43
μ11

Na povrchu tuhé látky:

(smáčení = wetting, rozestírání = spreading)

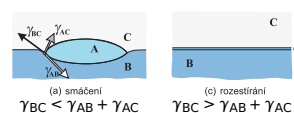


Youngova rovnice: součet vektorů mezifázových napětí je nulový

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

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

Na povrchu kapaliny:



Závislost na teplotě

4/43
μ11

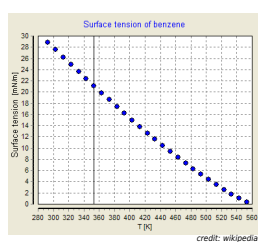
Za tlaku nasycených par (při nižších teplotách za konst. tlaku) →

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)

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

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



*Výjimky: Fe-P (l) (P je surfaktant) nízkohmotnostní taveniny 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): $\nu = 11/18$

Vsuvka: Energie krystalu NaCl

[simu/nacl.sh] 5/43
μ11

Předpoklad: ionty jsou nabitě tuhé koule. Hustota soli je 2165 kg m^{-3} .

Mřížková konstanta $a = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}} = 2.82 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.82 \text{ \AA}$

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

$$E \approx 6 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-e^2}{a} = -8.2 \times 10^{-19} \text{ J}$$

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

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

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

Energie povrchu [100]: Na „rozstřípnutí“ plochy a^2 připadá **kohezní práce** $W_k \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a}$, povrchová energie na $A = 2a^2$ je $\gamma_{100} \approx W_k / A \approx 5 \text{ J m}^{-2}$. 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: Zahnutí měkkosti iontů → ~ 90% hodnot

Výpočty

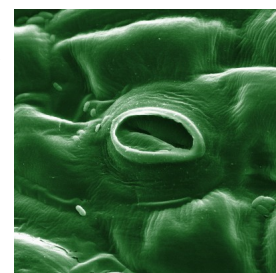
10/43
μ11

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. $wl \ 6'z \ r$

$$r = \frac{2\gamma \cos \theta}{h\rho g} = \frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \times \cos 0}{10 \text{ m} \times 1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}} = 1.47 \times 10^{-6} \text{ m} = 1.47 \text{ \mu m}$$

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



credit: wikipedia [SEM image]

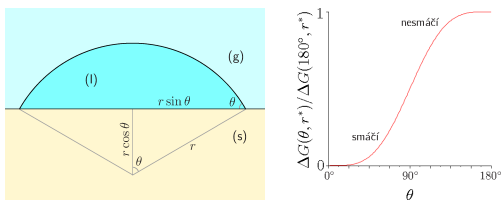
Nukleace na hladkém podkladu, kontaktní úhel θ

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

Po maximalizaci vyjde stejná r , ale nižší bariéra, totiž

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

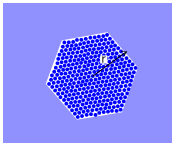
kde $\Delta_{\max}G(r)$ je hodnota pro homogenní nukleaci (neboli $\theta = 180^\circ$).



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

„Krystal je koule o poloměru r “

Při bodu tání T_∞ ($\infty = s$ rovinným rozhraním) má zárodek o poloměru r chemický potenciál větší o $dG = -SdT + Vdp$



$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_\infty = V_m \frac{2\gamma_{ls}}{r}$$

Při jaké teplotě T_r se chemické potenciály l/s vyrovnají?

$$\mu_r^{(l)}(T) = \mu_r^{(l)}(T_\infty) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu^{(l)}}{\partial T} \right)_p, \text{ kde } \Delta T = T - T_\infty$$

$$\mu_r^{(s)}(T) = \mu_\infty^{(s)}(T) + \Delta\mu = \mu_\infty^{(s)}(T_\infty) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu^{(s)}}{\partial T} \right)_p + V_m \frac{2\gamma_{ls}}{r} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m = -\frac{H_m}{T}$$

$$\mu_r^{(l)}(T) = \mu_r^{(s)}(T) \Rightarrow \Delta T = -\frac{2\gamma_{ls} T_{\text{tání}} V_m^{(s)}}{r \Delta_{\text{tání}} H_m} = -\frac{2\gamma_{ls} T_{\text{tání}}}{r \rho \Delta_{\text{tání}} H_{\text{spec}}} < 0$$

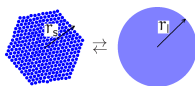
Musíme podchladit alespoň o ΔT , aby zárodek o velikosti r dále rostl

Hrubý model pro bod tání nanočástic – **tají při nižší teplotě**

Uvažujeme rovnováhu za teploty T :

kulovitý krystal \rightleftharpoons rotující kapka

označíme $\Delta T = T - T_{\text{tání}}$ ($T_{\text{tání}} \equiv T_\infty$)



$$\mu_r^{(s)}(T) = \mu^{(s)}(T) + V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s} = \mu^{(s)}(T_{\text{tání}}) - \Delta T \frac{H_m^{(s)}}{T_{\text{tání}}} + V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s}$$

$$\mu_r^{(l)}(T) = \mu^{(l)}(T) + V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l} = \mu^{(l)}(T_{\text{tání}}) - \Delta T \frac{H_m^{(l)}}{T_{\text{tání}}} + V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l}$$

Po porovnání, vyrušení $\mu^{(s)}(T_{\text{tání}}) = \mu^{(l)}(T_{\text{tání}})$ (pro $r = \infty$) \Rightarrow

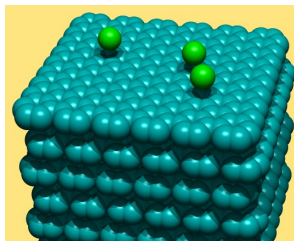
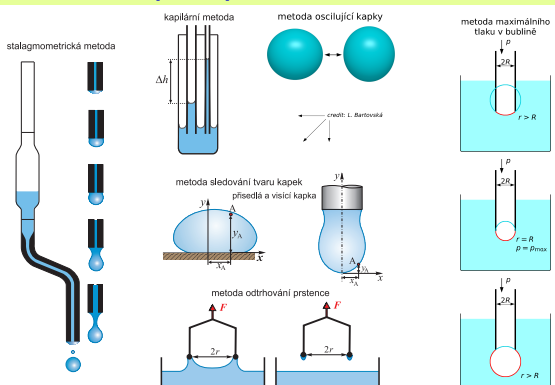
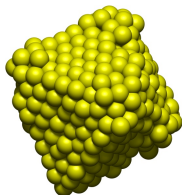
$$\Delta T = \frac{T_{\text{tání}}}{\Delta_{\text{tání}} H_m} \left(V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l} - V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s} \right) = -\frac{T_{\text{tání}}}{\Delta_{\text{tání}} H_{\text{sp}}} \frac{2\gamma_s}{r_s \rho_s} Q, \text{ kde } Q = 1 - \frac{\gamma_l \rho_s^{2/3}}{\gamma_s \rho_l^{2/3}}$$

Platí $\gamma_s > \gamma_l$ a většinou $\rho_s > \rho_l$, ale vliv γ převládá $\Rightarrow \Delta T < 0$

Příklad. led: $\gamma_s = 0.1-0.11$ N/m, $\gamma_l = 0.075$ N/m, $\rho_s = 0.917$ g cm⁻³ $\Rightarrow Q = 0.3-0.35$, zatímco pro model nukleace z taveniny je $Q = 1$.

Pro $N = 600$ vyjde $\Delta T = -32$ K, ve shodě se simulací ($T_{\text{tání}} = 250$ K)

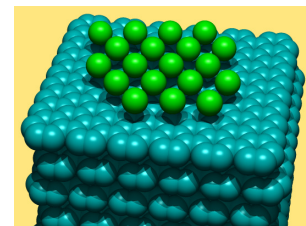
Ještě lepší modely: slupka QLL (*quasi liquid layer*) – krystalická nanočástice taje od povrchu, vliv tvaru, ...



molekulární adsorpce: (g) \rightarrow (s), (l) \rightarrow (s)/(l)...

iontová adsorpce Paneth-Fajans

výměnná iontová adsorpce, protionty v aluminosilikátech



↑ Ar na grafitu \rightarrow

- adsorpce: na povrch/rozhraní
- absorpce: dovnitř objemové fáze
- sorpce: kombinace

	fyzikální adsorpce	chemisorpce
působící síly	fyzikální síly (relativně slabé: van der Waals, vodíkové vazby)	sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	nespecifická (nejvíce se adsorbují plyny nejsnáze zkapalnitelné)	specifická
adsorpční teplo	-20 až -40 kJ mol ⁻¹ (obdobu kondenzačních tepel)	-40 až -400 kJ mol ⁻¹ (obdobu reakčních tepel)
počet vrstev	více (jako kondenzace)	jedna
aktivační energie	0	> 0
rychlost	velká (rovnováha se ustavuje v několika sekundách)	při nižších T pomalá, rychlost stoupá exponenciálně s T
adsorbované množství	pod T_c značně, s teplotou klesá, nad T_c malé	menší, často dáno kinetikou: malé při nízkých T , roste s T
reverzibilita	naadsorbovaný plyn se snadno odstraňuje (evakuací, mírným zahříváním)	odstranění naadsorbovaného plynu je obtížnější (zahřívání ve vakuu na vyšší T)

- Vhodná pro popis chemisorpce, adsorpci v malých dutinách (zeolity); pro fyzikální adsorpci omezeně ($p \ll p^s$)
- Nezávislá adsorpční centra jednoho druhu (molekuly se neovlivňují)
- Na 1 centru se adsorbuje max. 1 molekula (jedna vrstva)

Známe: aktivitu adsorbované molekuly: $a_A = \frac{p_A}{p^s}$, nebo z θ : $a_A = \frac{c_A(\theta)}{c^s}$ rovnovážnou konstantu adsorpce K_{ad}

Rovnováha na adsorpčních centrech:

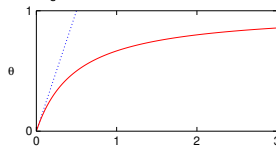


$$[LA] + [L] = c_{L0}, \quad \frac{[LA]}{a_A[L]} = K_{ad}$$

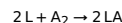
Stupeň pokrytí (nasyčení):

$$\theta = \frac{\text{adsorbované množství}}{\text{maximální množství (úplná monovrstva)}} = \frac{[LA]}{c_{L0}} = \frac{K_{ad} a_A}{1 + K_{ad} a_A}$$

Plyn: $\theta = \frac{b p_A}{1 + b p_A}, \quad b = \frac{K_{ad}}{p^s}$



Disociativní adsorpce



$$\frac{[LA]^2}{[L]^2 p_{A_2} / p^s} = K_{ad} \Rightarrow \frac{[LA]/c_{L0}}{[L]/c_{L0}} = \frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{\frac{p_{A_2} K_{ad}}{p^s}} = b p_{A_2}^{1/2}, \text{ kde } b = \sqrt{\frac{K_{ad}}{p^s}}$$

$$\theta = \frac{b p_{A_2}^{1/2}}{1 + b p_{A_2}^{1/2}}$$

Kompetitivní adsorpce (2 látky):

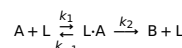


$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

Katalyzátor v pevném skupenství, velký povrch, řídicí děj může být:

- difúze (v roztoku: k klesne po zvýšení viskozity)
- chemisorpce (větší závislost na teplotě)
- difúze po povrchu

Příklad: reakce jedné látky na povrchu, $A \rightarrow B$ Nezávislá aktivní centra L , adsorpční rovnováha



pro $k_2 \ll k_{-1}$ použijeme předrovnováhu, $K_{ad} = k_1/k_{-1}$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_2 c_{L0} \theta = k_2 c_{L0} \frac{K_{ad} c_A}{1 + K_{ad} c_A} \text{ plyn } \propto \theta = \frac{b p_A}{1 + b p_A}$$

malé c_A : $-\frac{dc_A}{dt} = k_2 K_{ad} c_{L0} c_A \text{ plyn } \propto p_A$ (**1. řád**)

velké c_A : $-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{L0} \text{ plyn } \propto \text{const}$ (nasyčený katalyzátor – **0. řád**)

Např. rozklad fosfanu (PH₃) na wolfram

Neplatí-li $k_2 \ll k_{-1}$, je postup stejný jako u mechanismu Michaelise a Mentenové

Heterogenní katalýza (zrušeno pro 2020/21)

31/43
μ11

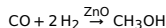
Reakce v plynné, příp. i kapalně fázi:



Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus: A a B se obě adsorbují a pak reagují

$$\frac{dc_p}{d\tau} = k\theta_A\theta_B = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

Nejobyklejší typ pro tepelně aktivované reakce na pevné fázi z plynu, např.:



Složitá závislost rychlosti na teplotě.

Elyeův-Ridealův mechanismus: A se adsorbuje a přímo reaguje s B

$$\frac{dc_p}{d\tau} = k\theta_A p_B = k \frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}$$

Např. reakce $H + H \rightarrow H_2$ na povrchu zmehzhvězdného prachu

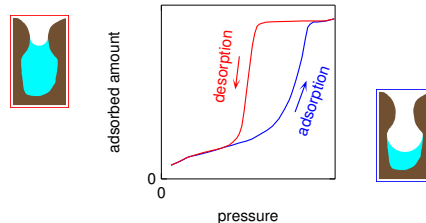
Kapilární kondenzace a hystereze

[cd pic:mz capillarycond.gif] 36/43
μ11

V hydrofilních/lyofilních pórech (kontaktní úhel $< 90^\circ$) je nad kapalinou nižší tlak nasycených par (dle Kelvinovy rovnice, protože meniskus je konkávní), a proto se póry zaplní pro $p = p_r^s < p_\infty^s$, což se projeví zvýšením adsorbovaného množství a.



Při složitém tvaru pórů (dutiny, propletená vlákna aj.) dochází k **hysterezi** – různý průběh izotermy při adsorpci a desorpci, např. pro lahvovité póry:



Adsorpční izoterma BET

32/43
μ11

Stephen Brunauer
Paul Hugh Emmett
Edward Teller*

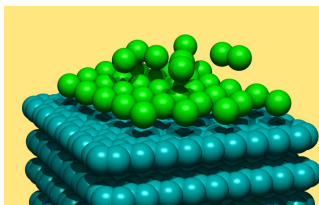
Použití: stanovení měrného povrchu adsorbentu

Předpoklady:

- nezávislá adsorpční centra stejného druhu **jednoduchý, ale problematický předpoklad**
- více vrstev molekul
- první vrstva jako u Langmuirovy izotermy
- další vrstvy vázány stejnými silami jako v kapalině

Známe: aktivitu adsorbované molekuly a_A
rovnovážné konstanty adsorpcce K_{ad} (1. vrstva) a K (další vrstvy)

* známý též jako „otec vodíkové bomby“



Příklad

[xmaple /home/jiri/vyuka/maple/langmuir.mw] 37/43
μ11

Experimentálně byla sledována adsorpcce ethylenu na aktivním uhlí při 273 K. V tabulce je uvedena zjištěná hmotnost naadsorbovaného ethylenu v gramech na jednom gramu uhlí (a) v závislosti na změněném rovnovážném tlaku (p). Z těchto dat vyhodnoťte konstanty Langmuirovy izotermy a vypočítejte specifický povrch adsorbentu za předpokladu, že molekula ethylenu zaujímá při adsorpci na povrchu uhlí plochu $19 \text{ \AA}^2 = 0.19 \text{ nm}^2$.

Tabulka experimentálních dat:

$\frac{p}{\text{MPa}}$	0.1	0.2	0.28	0.41	0.98	1.39	1.93	2.75	3.01	3.51
a	0.089	0.127	0.144	0.163	0.189	0.198	0.206	0.208	0.209	0.210

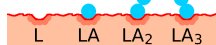
$x_{max} = 0.210$; $b = 6.84 \text{ MPa}$; $\tau_{ads} = 9.006 \text{ g}^{-1}$

Adsorpční izoterma BET

33/43
μ11

Adsorpční centrum = L, molekula = A, komplexy LA, LA₂, ...

Bilance: $[L] + [LA] + [LA_2] + [LA_3] \dots = \sum_{n=0}^{\infty} [LA_n] = c_{L0}$



Rovnováhy:

$$L + A \rightarrow LA \quad [LA] = K_{ad} a_A [L]$$

$$LA + A \rightarrow LA_2 \quad [LA_2] = K a_A [LA]$$

$$LA_2 + A \rightarrow LA_3 \quad [LA_3] = K a_A [LA_2]$$

$$c_{L0} - [L] = K_{ad} a_A [L] + K a_A (c_{L0} - [L])$$

$$\Rightarrow [L] = \frac{c_{L0} (1 - K a_A)}{1 + K_{ad} a_A - K a_A} \quad \text{pokrytí } \theta = 1 \text{ pro monovrstvu}$$

Pokrytí: $\theta = \frac{1}{c_{L0}} \sum_{n=0}^{\infty} n [LA_n] = \frac{1}{c_{L0}} K_{ad} a_A [L] [1 + 2K a_A + 3(K a_A)^2 + \dots] = \frac{K_{ad} a_A [L]}{c_{L0} (1 - K a_A)^2}$

$$S_1 = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1 + x(1 + x + x^2 + \dots) = 1 + x S_1 \Rightarrow S_1 = 1/(1-x)$$

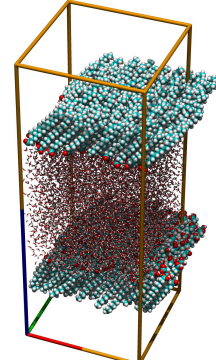
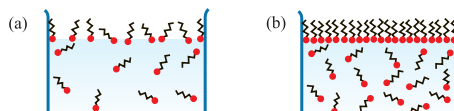
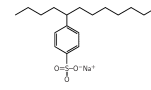
$$S_2 = 1 + 2x + 3x^2 + \dots = S_1 + x S_2 \Rightarrow S_2 = 1/(1-x)^2 \text{ nebo } S_2 = dS_1/dx$$

Povrchově aktivní látky (surfaktanty)

[show/palmitate.sh] 38/43
μ11

surface active (acting) agent

- adsorbuje se na povrchu rozpouštědla
- snižuje povrchové napětí
- obv. amfifilní molekula: hydrofilní „hlavička“ (-COOH, -SO₃H) a hydrofobní „ocásek“



- delší molekuly se již (téměř) nerozpouštějí a jsou pouze na povrchu (filmy):
 - „košaté“ hydrofobní řetězce (fosfolipidy) \Rightarrow 2D kapalina
 - „rovné“ hydrofobní řetězce (palmitát) \Rightarrow 2D krystal

Adsorpční izoterma BET

[pic/BET.sh] 34/43
μ11

$$\theta = \frac{K_{ad} a_A}{(1 - K a_A) [1 + (K_{ad} - K) a_A]}$$

K odpovídá adsorpci do dalších vrstev, z „rovnováhy“ za tlaku nasycených par p^s (pak $a_A = \frac{p^s}{p^{st}}$):

$$\text{pro } n > 0: LA_n(l) + A(g) \rightarrow LA_{n+1}(l) \Rightarrow K = \frac{a(l)}{a(l) a_A} = \frac{p^{st}}{p^s}$$

Dále nahradíme $a_A = \frac{p}{p^{st}} \equiv \frac{p}{p^s}$ a definujeme $C = \frac{K_{ad}}{K}$. Obvyklá forma BET je:

$$\theta = \frac{C p / p^s}{(1 - p / p^s) [1 + (C - 1) p / p^s]}$$

Pro C platí:

$$C = \frac{K_{ad}}{K} = \exp \left[-\frac{\Delta_{ad,1} G_m^\circ - \Delta_{ad,n} G_m^\circ}{RT} \right] \approx \exp \left[-\frac{\Delta_{ad,1} H_m^\circ - \Delta_{ad,n} H_m^\circ}{RT} \right]$$

kde $\Delta_{ad,n} = -\Delta v_{yp}$

$C \gg 1$: adsorbát je vázaný k adsorbentu mnohem silněji než kondenzuje, např. hydrofilní povrch

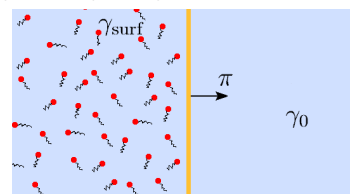
$C \approx 1$: zhruba stejné síly (špatný adsorbent)

$C \ll 1$: velmi špatný adsorbent (hydrofobní povrch)

Povrchový tlak

[jvk pic/pepr+surfactant?.jpg] 39/43
μ11

Pokus. Vhodíme sirky do vody v čistém talíři a dotkneme se povrchu mýdlem, prstem s malou kapkou prostředku na mytí nádobí apod. Sirky se rozutečou.



Systém snižuje povrchovou energii \Rightarrow zvětšuje plochu pokrytou surfaktantem \Rightarrow povrchový tlak

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_{surf} > 0$$

Jednotka: N/m

Freundlichova izoterma a srovnání izoterem

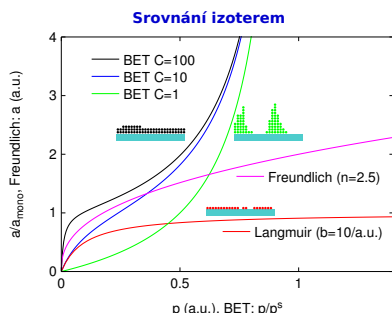
35/43
μ11

Freundlichova izoterma

- empirická
- heterogenní povrchy
- selhává pro tlaky blízko p^s

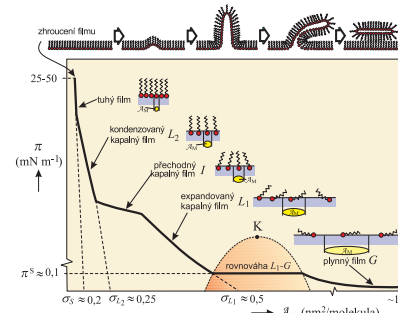
$$a = k p^{1/n}$$

a = adsorbované množství
 k = konstanta (klesá s rostoucí teplotou)
 n = konstanta, $n > 1$ ($n \approx 1$ pro velké T)



Filmy povrchově aktivních látek

40/43
μ11



hexadekanol, kys. palmitová: 2D krystal
fosfolipidy (méně pravidelné): 2D kapalný film

credit: L. Bartovská

Termodynamický popis adsorpce na povrchu

41/43
μ11

- 1 = rozpouštědlo
2 = povrchově aktivní látka

Povrchový přebytek (*surface excess*),
ve fyzice někdy jen „adsorpce“:

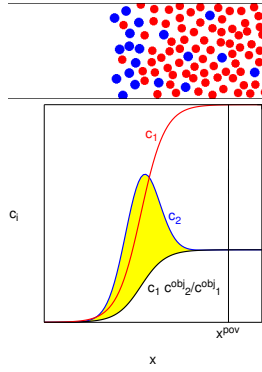
$$\Gamma_{2,1} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_2(x) - \frac{c_2^{\text{obj}}}{c_1^{\text{obj}}} c_1(x) \right] dx$$

$$= \frac{1}{A} \left[n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right]$$

$c_i(x)$ = koncentrace složky i v poloze x

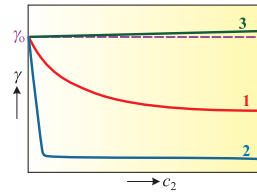
c_i^{obj} = koncentrace i v objemové fázi

$n_i^{\text{pov}} = A \int_{-\infty}^{x^{\text{pov}}} c_i(x) dx$ (pro dost velké x^{pov})



Koncentrační závislost povrchového napětí

43/43
μ11



3 roztoky povrchově inaktivních látek
čistě rozpouštědlo

1 roztoky povrchově aktivních látek

2 roztoky micelárních koloidů

Atomic Layer Deposition (ALD)

Prekurzor se adsorbuje do monomolekulární vrstvy. Příklad:

- páry $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (trimethylaluminium – dimer): disociativní chemisorpce
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.
- vodní pára (příp. za zvýšené teploty) $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.

Gibbsova adsorpční izoterma

42/43
μ11

Gibbsova-Duhemova rovnice v objemové fázi, za $[p, T]$:

$$dG^{\text{obj}} = \mu_1 dn_1^{\text{obj}} + \mu_2 dn_2^{\text{obj}} = d(\mu_1 n_1^{\text{obj}} + \mu_2 n_2^{\text{obj}})$$

$$\Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{obj}} + d\mu_2 n_2^{\text{obj}} = 0 \Rightarrow d\mu_1 = -d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} \quad (1)$$

Podobně pro povrch (do x^{pov}):

$$dG^{\text{pov}} = \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \gamma dA = d(\mu_1 n_1^{\text{pov}} + \mu_2 n_2^{\text{pov}} + \gamma A)$$

$$\Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma A = 0 \quad (2)$$

Chemické potenciály jsou stejné! Po dosazení (1) do (2):

$$-d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma A = d\mu_2 \left(n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right) + d\gamma A = 0$$

$$\Gamma_{2,1} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{p,T} \approx - \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{p,T}$$

Povrchový přebytek vzniká u látky, která snižuje povrchovou energii