

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

$$\text{povrch koule} = 4\pi r^2$$

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)?

% $\uparrow \sim$

Řešení.

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

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

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

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

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

Mezifázová energie

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

kapaliny: mezifázová energie = **povrchové napětí**

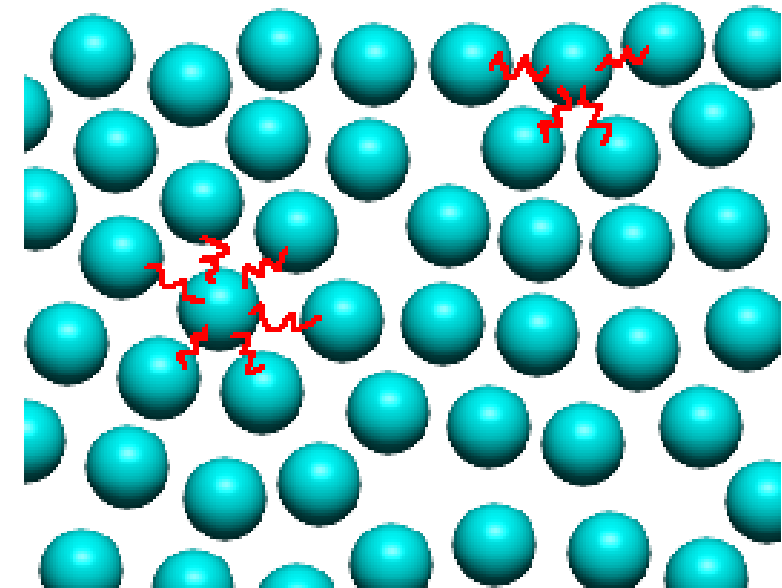
$$dG = dW_{\text{rozhr}} = \gamma d\mathcal{A} \stackrel{l/l, l/g}{=} \gamma l dx \equiv F dx$$

Často se značí σ .

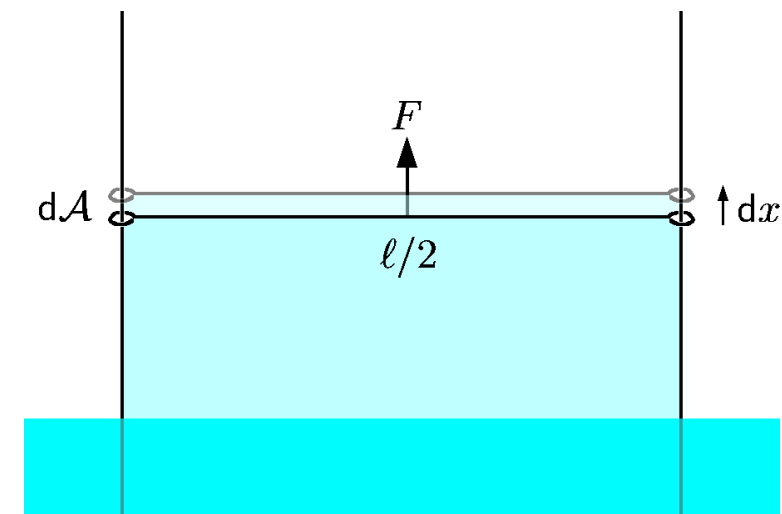
Jednotky: $\text{J m}^{-2} = \text{N m}^{-1}$

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

● Mezifázová energie krystalu závisí na směru (krystalové rovině)



energie molekuly na povrchu je vyšší



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

Plocha na 1 molekulu na povrchu: $\mathcal{A}_1 = d^2$ Povrchová energie jedné molekuly: $u_p = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u/2$

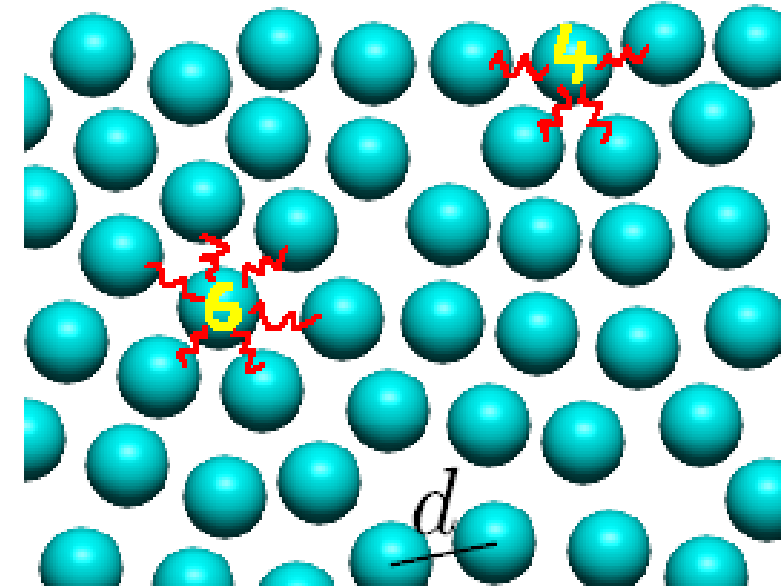
Povrchové napětí: $\gamma = u_p/\mathcal{A}_1 = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u/(2\mathcal{A}_1)$

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

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

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

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



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

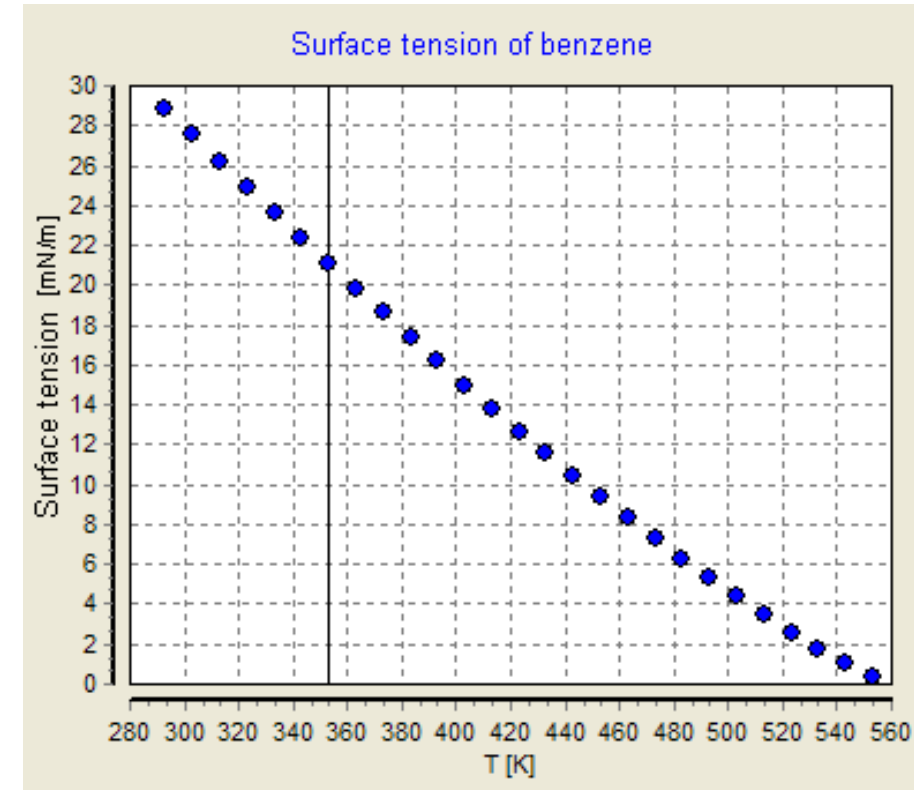
V kritickém bodě: $\Delta_{\text{výp}}H(T_c) = \Delta_{\text{výp}}U(T_c) = 0$

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

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

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

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



credit: wikipedia

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

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

Mřížková konstanta $a = \sqrt[3]{\frac{V_m/2}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}} = 2.82 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.82 \text{ \AA}$

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.:

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

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 $\rightarrow \sim 90\%$ hodnot

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

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

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 = $4\pi r^2$

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

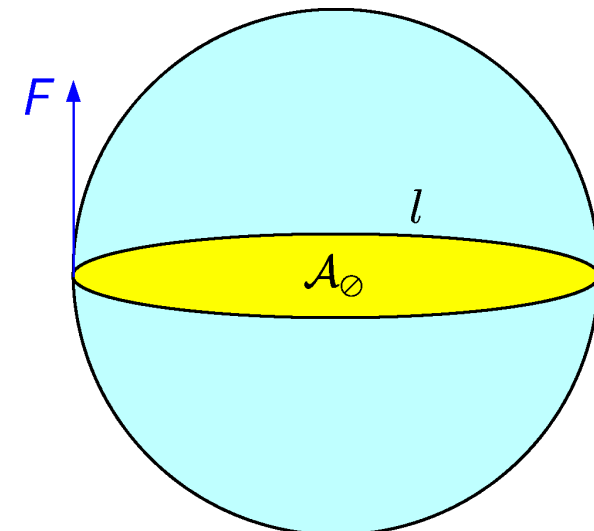
Odvození 2 ze síly F působící na plochu průřezu A_\circ :

$$\text{obvod} = l = 2\pi r$$

$$F = l\gamma$$

$$A_\circ = \pi r^2$$

$$\Delta p = \frac{F}{A_\circ}$$



Kapilární elevace/deprese

Kapilární elevace/deprese (*capillary action*)

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

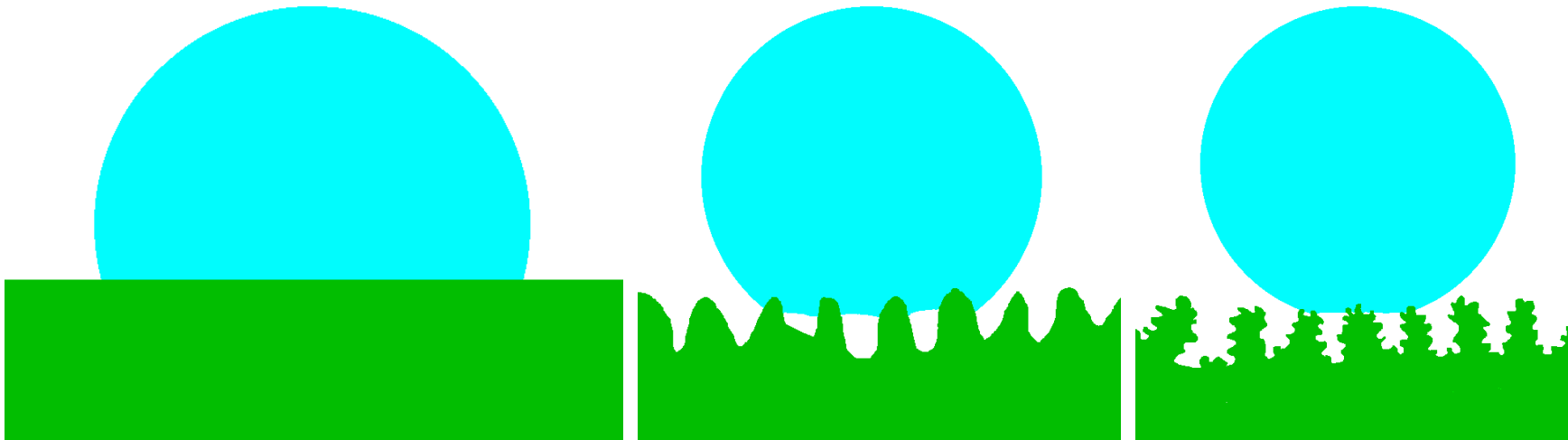
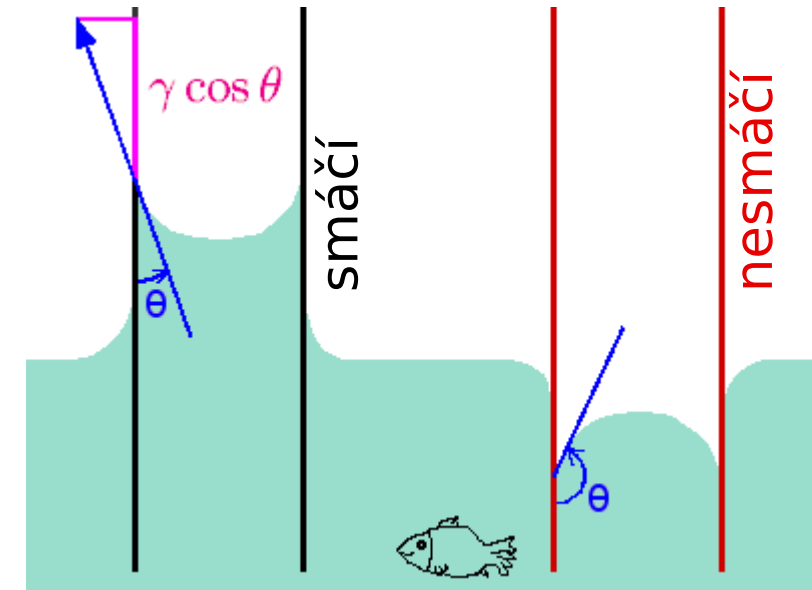
$$\rho_{\text{kapilární}} = \rho_{\text{hydrostatický}}$$

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

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

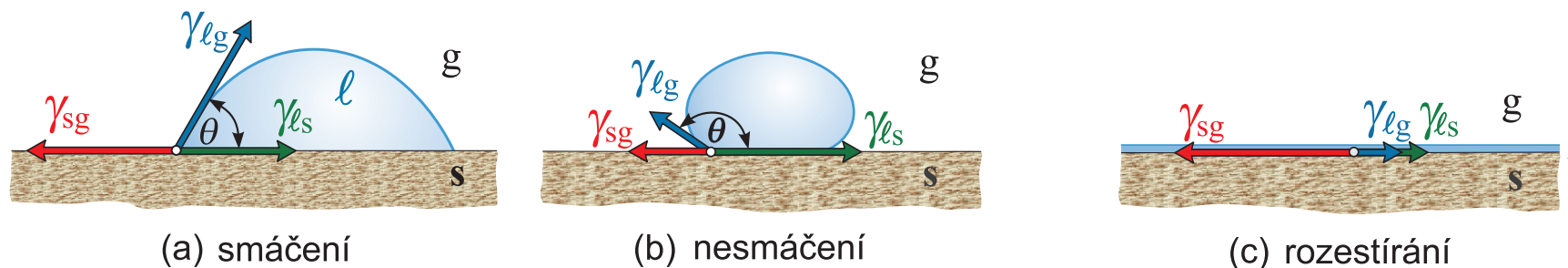
● hydrofilní (lyofilní) povrch: $\theta < 90^\circ$ (voda–sklo)

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



Na povrchu tuhé látky:

(smáčení = *wetting*, rozestírání = *spreading*)

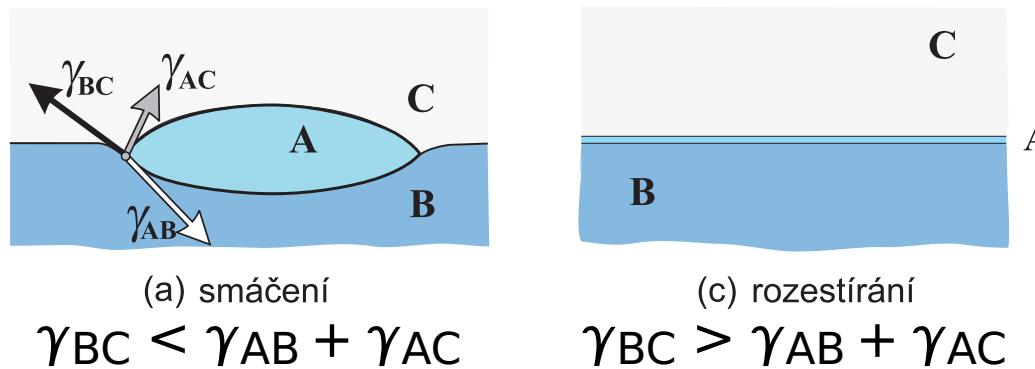


Youngova rovnice: součet vektorů mezifázových napětí je nulový

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

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

Na povrchu kapaliny:



(a) smáčení
 $\gamma_{BC} < \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$

(c) rozestírání
 $\gamma_{BC} > \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$

Plateauova pravidla pro pěnu:

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



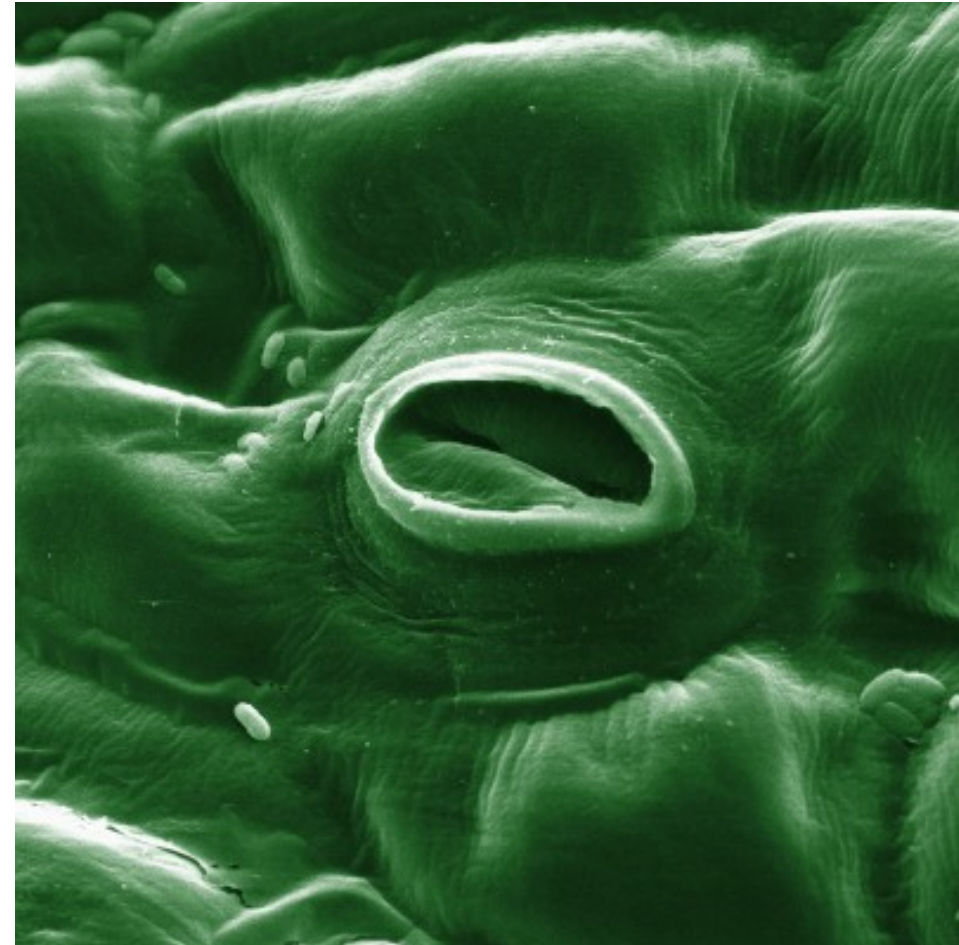
Metody výpočtu: rovnováha sil, minimalizace energie

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.

$$2\gamma \cos \theta = \rho g h r$$

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

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

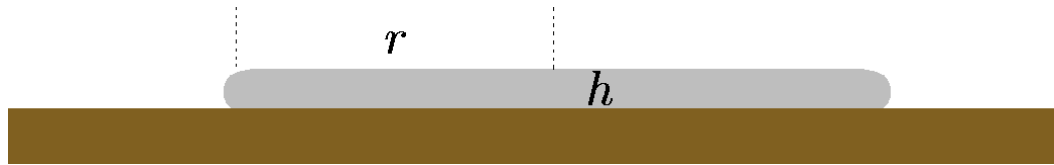


credit: wikipedia [SEM image]

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 jednoduchost).

3.8 mm



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

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

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

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

● podobně „louže“ ropy na vodě



Vsuvka: řádové a rozměrové výpočty

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

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

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

↑ kapilární délka

Pro vodu: $V \approx 0.02 \text{ cm}^3 \approx$ kapka

Vlny na vodní hladině

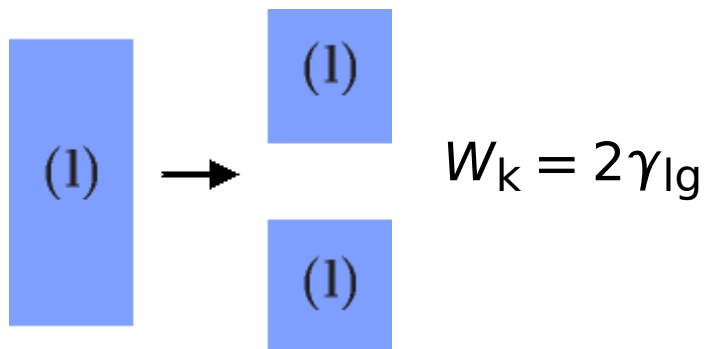


- fázová rychlost: $v = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda}}$
závisí na vlnové délce λ (disperze)
nejpomalejší vlny pro $\lambda_{\min} = 2\pi\lambda_c$

- 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 $v = v_g$



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 $l/l = W_k = 2\gamma_{lg} \ominus$

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

Harkinsův rozestírací koeficient:

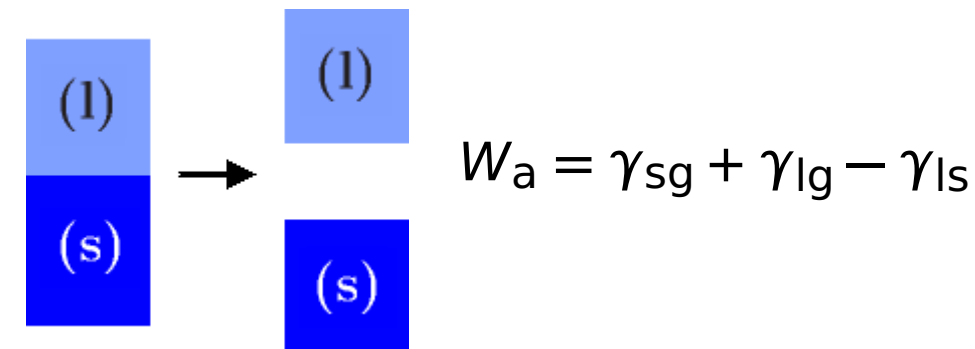
$$S_{l/s} = W_a - W_k = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg}$$

$S_{l/s} > 0 \Rightarrow$ 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

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



stejně pro $l_1/l_2, s_1/s_2$



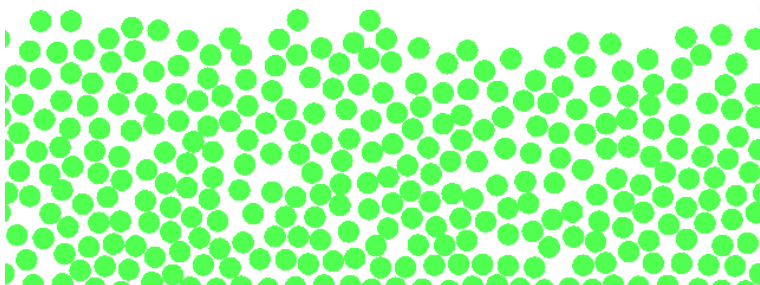
Mějme kapalinu v rovnováze s párou (nad rovinným rozhraním l/g, $r = \infty$). Vyděláme kapku o poloměru r . Tlak v kapce je větší o $\Delta p = 2\gamma/r$, chemický potenciál látky v kapce se zvětší o

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

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

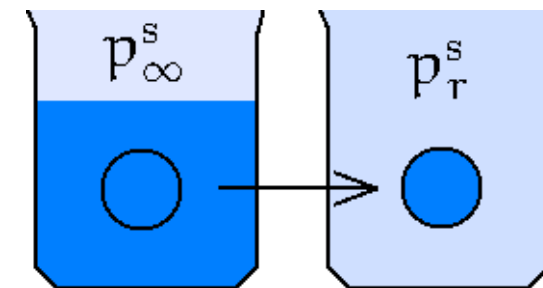
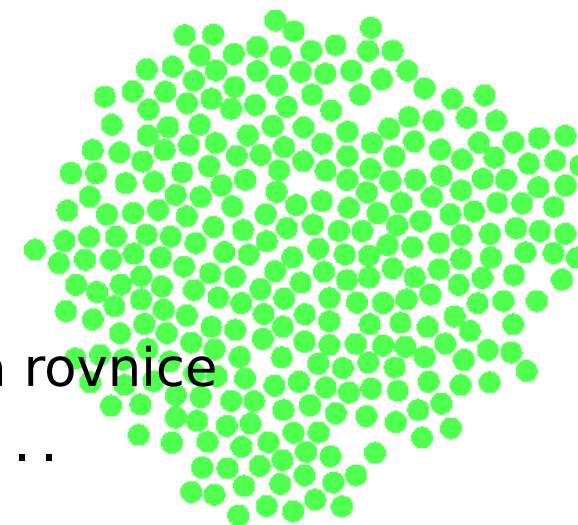
$$\mu_\infty^{(l)} = \mu^{(g)}(p_\infty^s) = \mu^\bullet + RT \ln \frac{p_\infty^s}{p^{st}}$$

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

 \Rightarrow

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

Kelvinova rovnice
viz i dále...



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

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

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

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

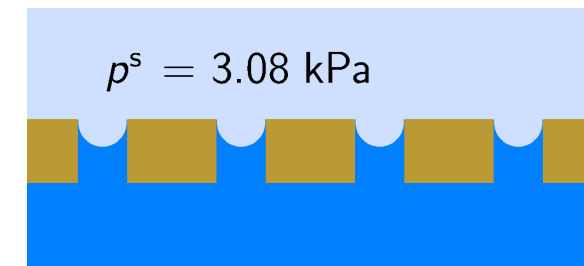
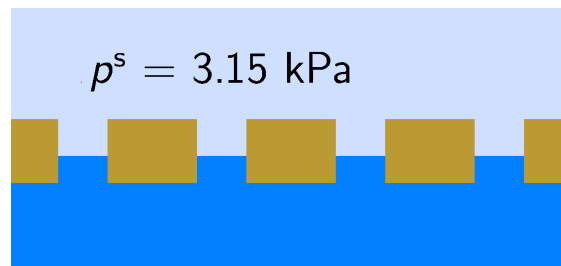
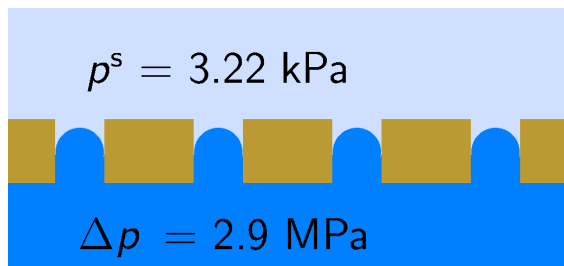
smáčí: 3.08 kPa, nesmáčí: 3.22 kPa

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

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

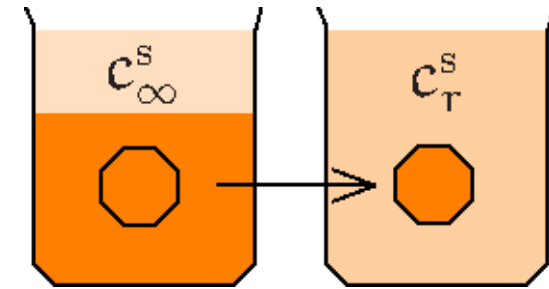
$$p_{\text{smáčí}}^s = 3.15 \text{ kPa} \times e^{-x} = 3.08 \text{ kPa}$$

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



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.

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

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

$$\Rightarrow \ln \frac{c_r^s}{c_\infty^s} = \frac{2\gamma_{ls} V_m^{(s)}}{RT r}$$

rovnice Kelvinova^a,
též Gibbsova–Thomsonova^b
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 – viz i dále nukleace z taveniny.

Nukleace

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: $S \gtrsim 1.25$)

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

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

Příklad – minimální velikost zárodku nukleace

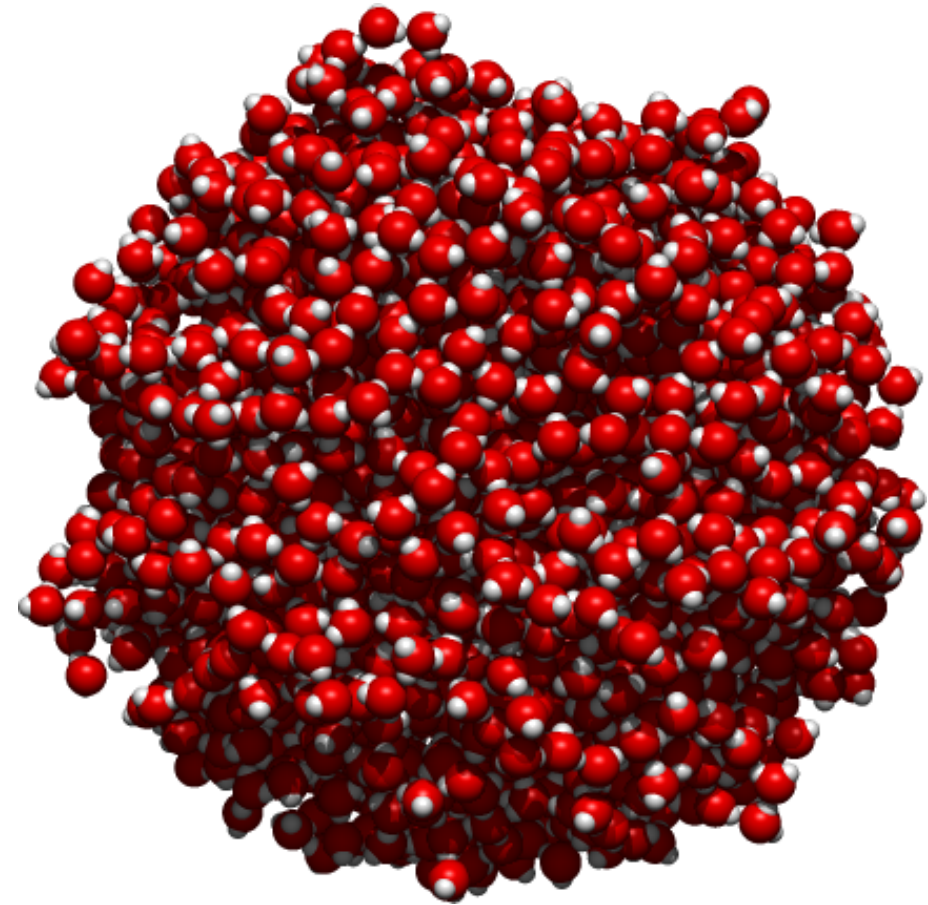
Jak velký je kritický zárodek (kapka) ve vlhkém vzduchu o 150% relativní vlhkosti za teploty 25 °C ($\gamma = 72 \text{ mN m}^{-1}$)?

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

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

Počet molekul:

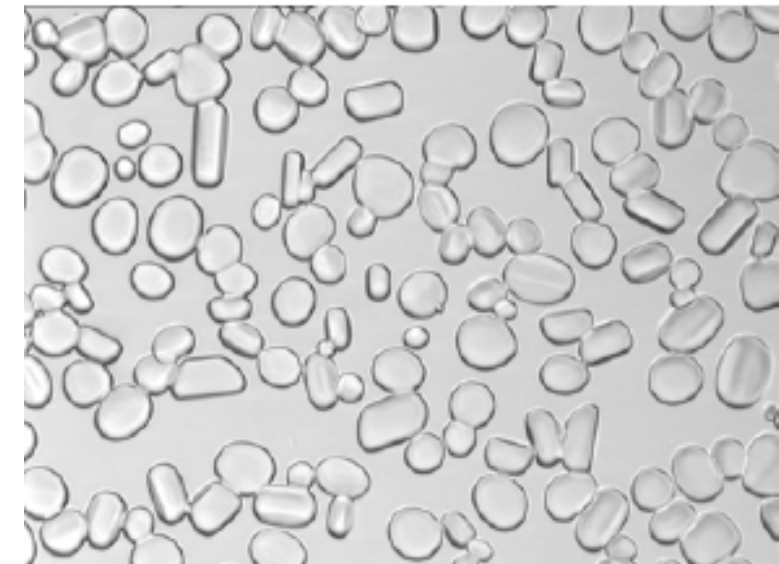
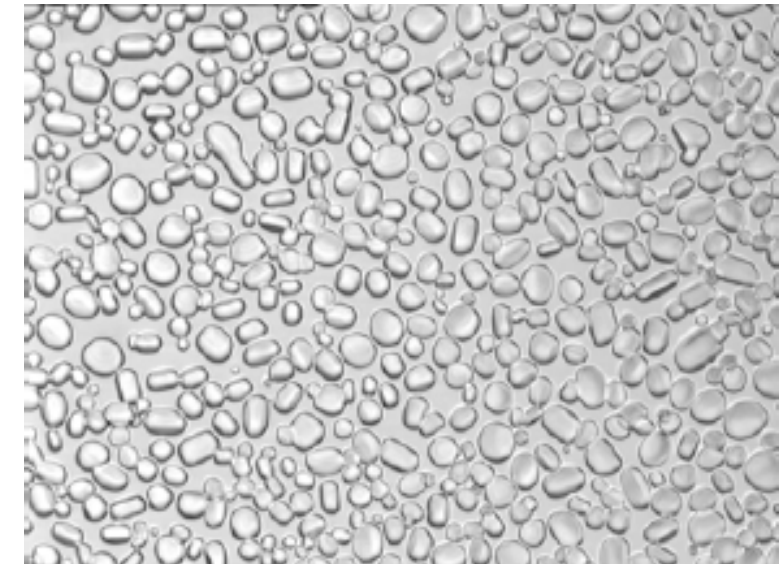
$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}{V_m/N_A} = 2400$$



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



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

Gibbsova energie této kapky je

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

Gibbsova energie stejného množství páry

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

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

Zajímá nás rozdíl

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

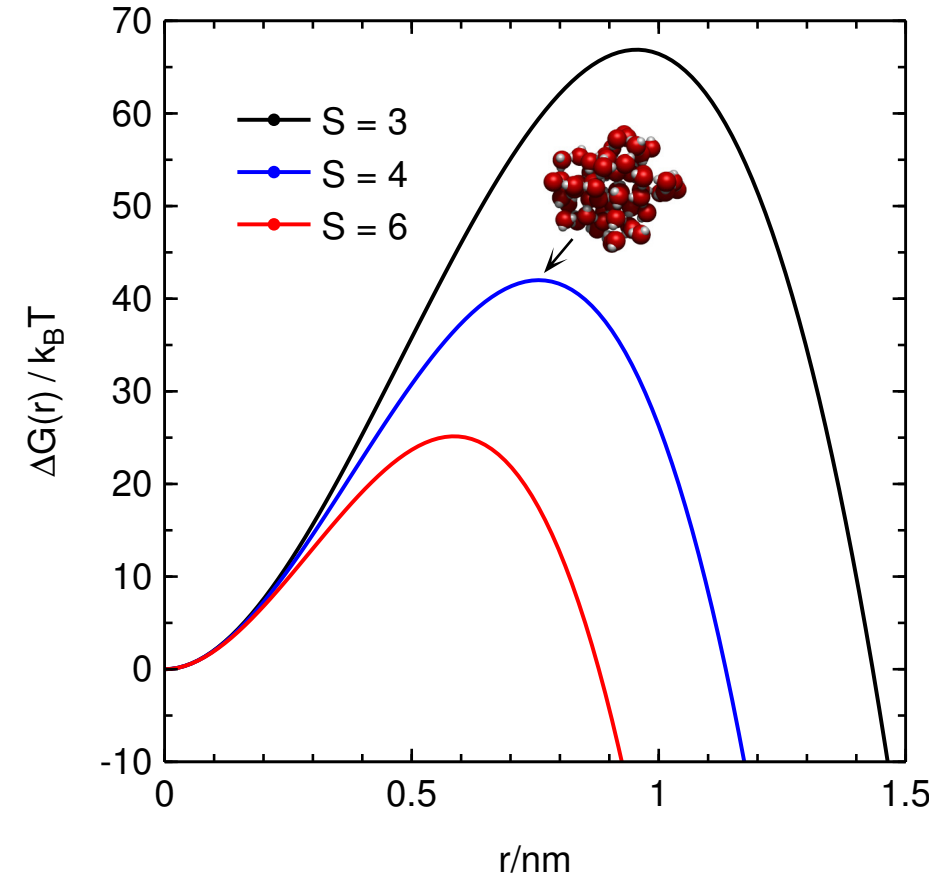
který nabývá maxima pro

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

stejně jako předtím ... ale dostali jsme i bariéru

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

Předchozí zna-
čení: $\mu^{(l)} \equiv \mu_\infty^{(l)}$,
 $\mu^{(g)} \equiv \mu^{(g)}(p_r^s)$



A stejně i pro nukleaci
krystalu z roztoku.

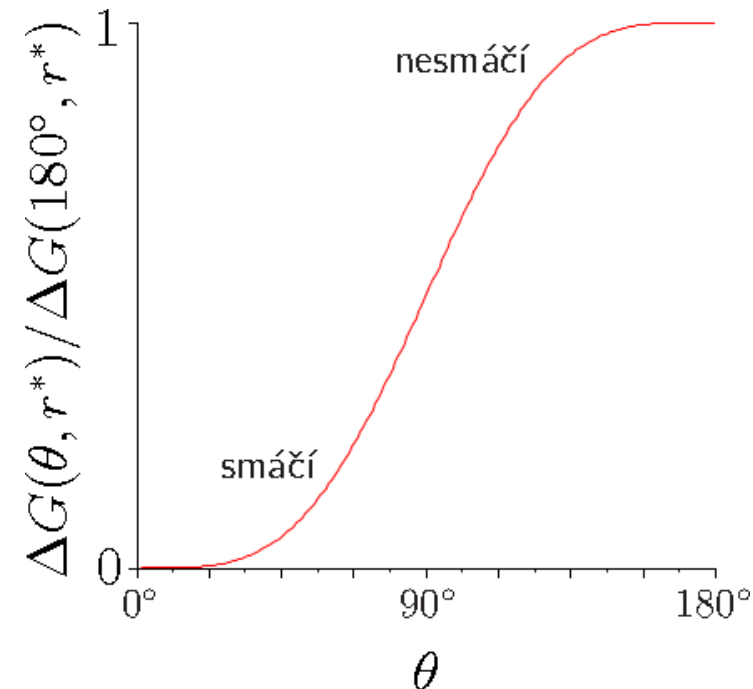
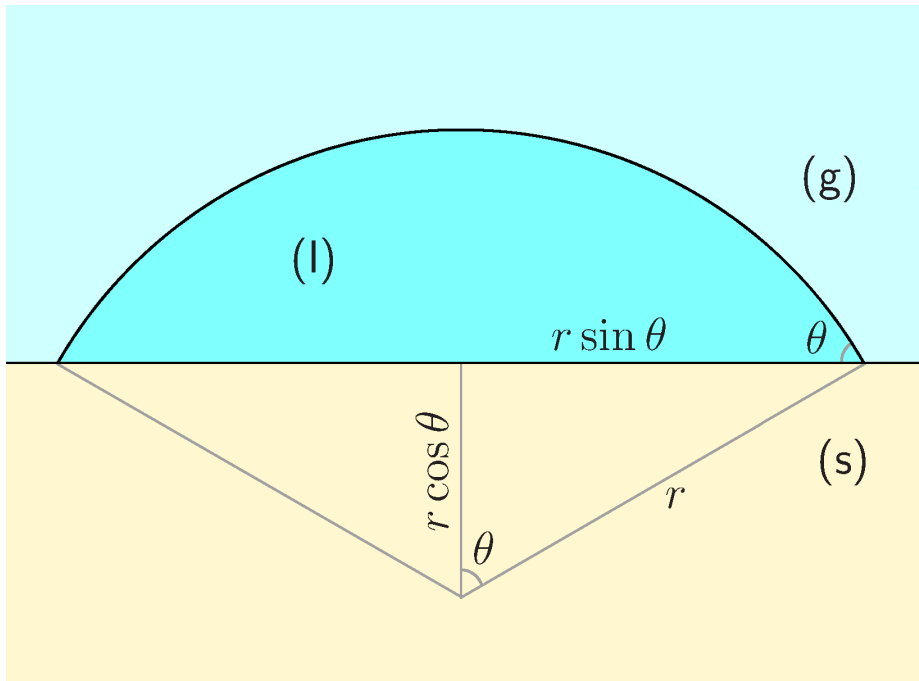
Nukleace na hladkém podkladu, kontaktní úhel θ

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

Po maximalizaci vyjde stejné 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 $\theta = 180^\circ$).



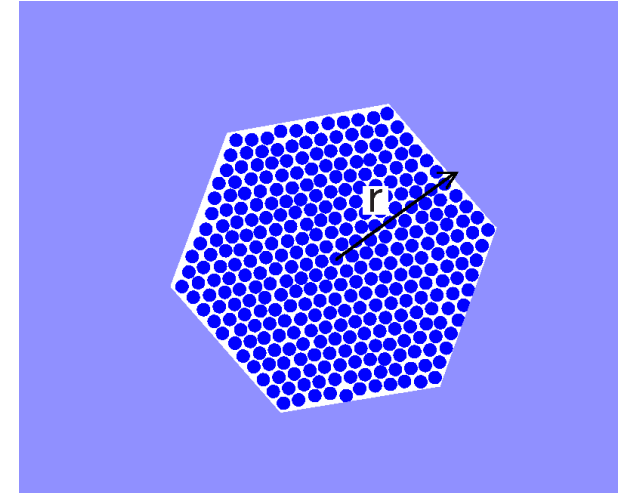
● Předpokládáme, že mezifázová energie γ_{ls} nezávisí na směru.

● „Krystal je koule o poloměru r “

Při bodu tání T_∞ (∞ = s rovinným rozhraním) má zárodek o poloměru r chemický potenciál větší o

$$dG = -SdT + Vdp$$

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



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

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

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

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m = -\frac{H_m}{T}$$

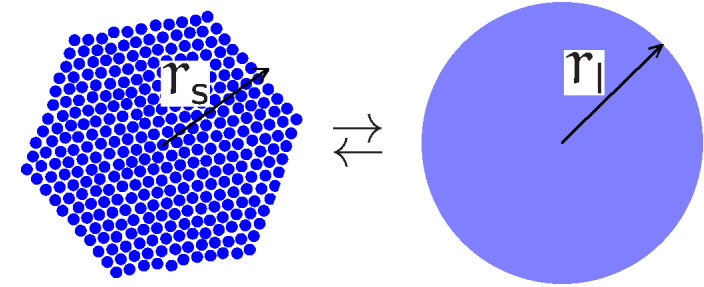
$$\mu_\infty^{(l)}(T) = \mu_r^{(s)}(T) \Rightarrow \Delta T = -\frac{2\gamma_{ls} T_{\text{tání}} V_m^{(s)}}{r \Delta_{\text{tání}} H_m} = -\frac{2\gamma_{ls} T_{\text{tání}}}{\rho r \Delta_{\text{tání}} H_{\text{spec}}} < 0$$

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

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

Uvažujme rovnováhu za teploty T :

kulovitý krystal \leftrightarrow roztátá kapka



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

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

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

$$\left(\frac{r_s}{r_l}\right)^3 = \frac{V_m^{(s)}}{V_m^{(l)}}$$

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

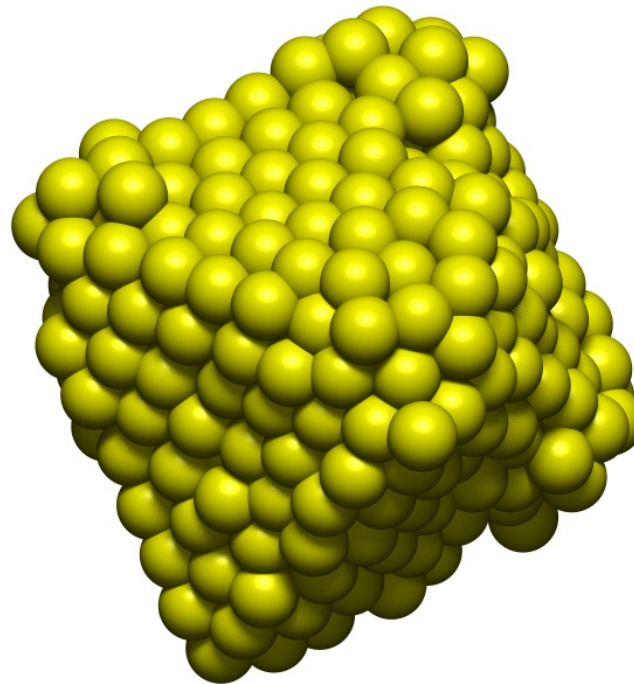
$$\Delta T = \frac{T_{\text{tání}}}{\Delta_{\text{tání}} H_m} \left(V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l} - V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s} \right) = -\frac{T_{\text{tání}}}{\Delta_{\text{tání}} H_{sp}} \frac{2\gamma_s}{r_s \rho_s} Q, \quad \text{kde } Q = 1 - \frac{\gamma_l \rho_s^{2/3}}{\gamma_s \rho_l^{2/3}}$$

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

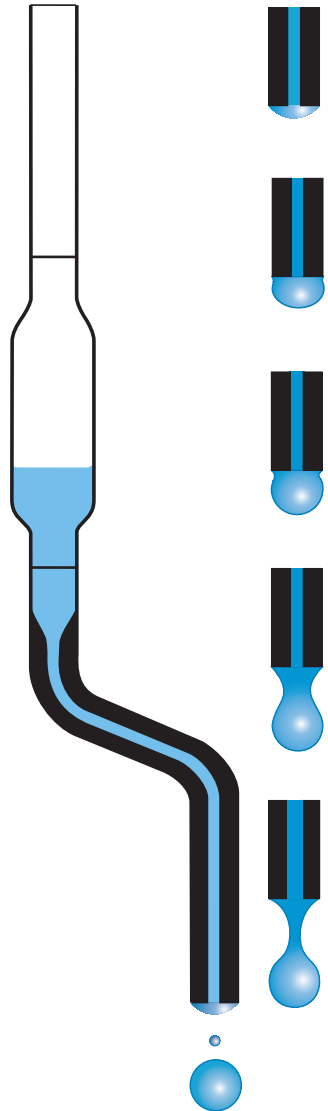
Příklad. led: $\gamma_s = 0.1\text{--}0.11$ N/m, $\gamma_l = 0.075$ N/m, $\rho_s = 0.917$ g cm⁻³ $\Rightarrow Q = 0.3\text{--}0.35$, zatímco pro model nukleace z taveniny je $Q = 1$.

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

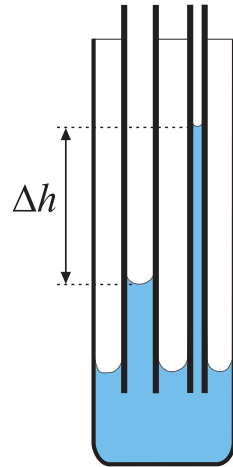
Ještě lepší modely: slupka QLL (*quasi liquid layer*) – krystalická nanočástice taje od povrchu, vliv tvaru, ...



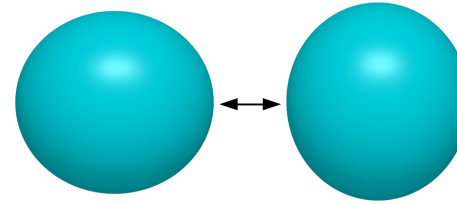
stalagmometrická metoda



kapilární metoda

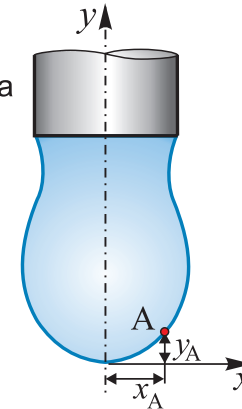
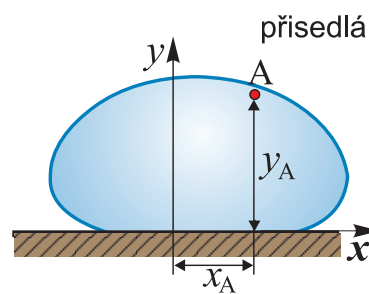


metoda oscilující kapky

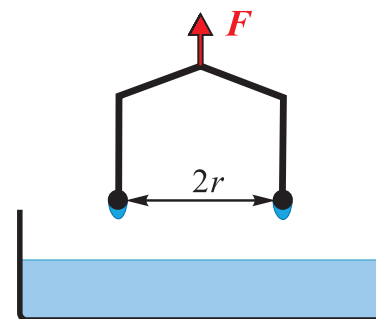
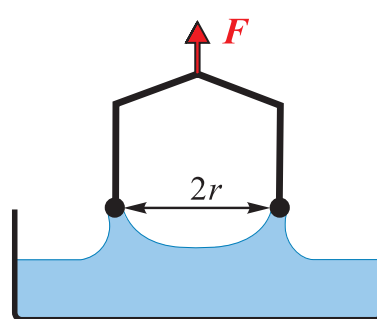


credit: L. Bartovská

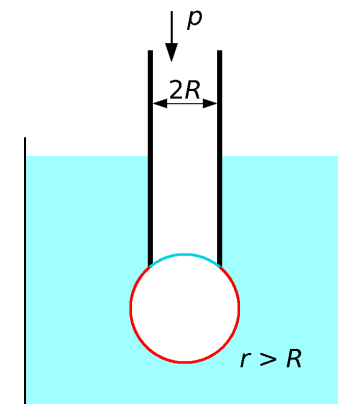
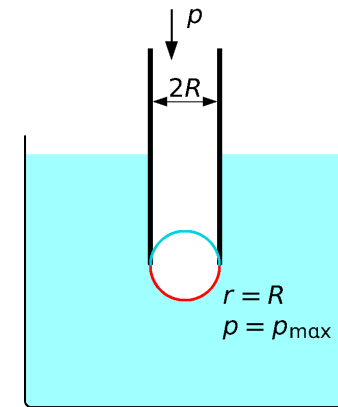
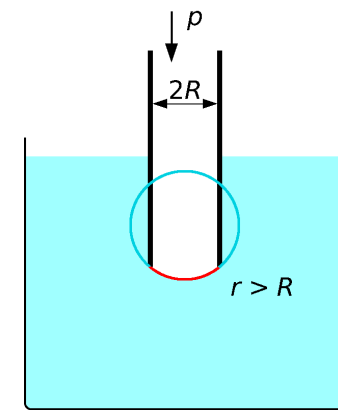
metoda sledování tvaru kapek

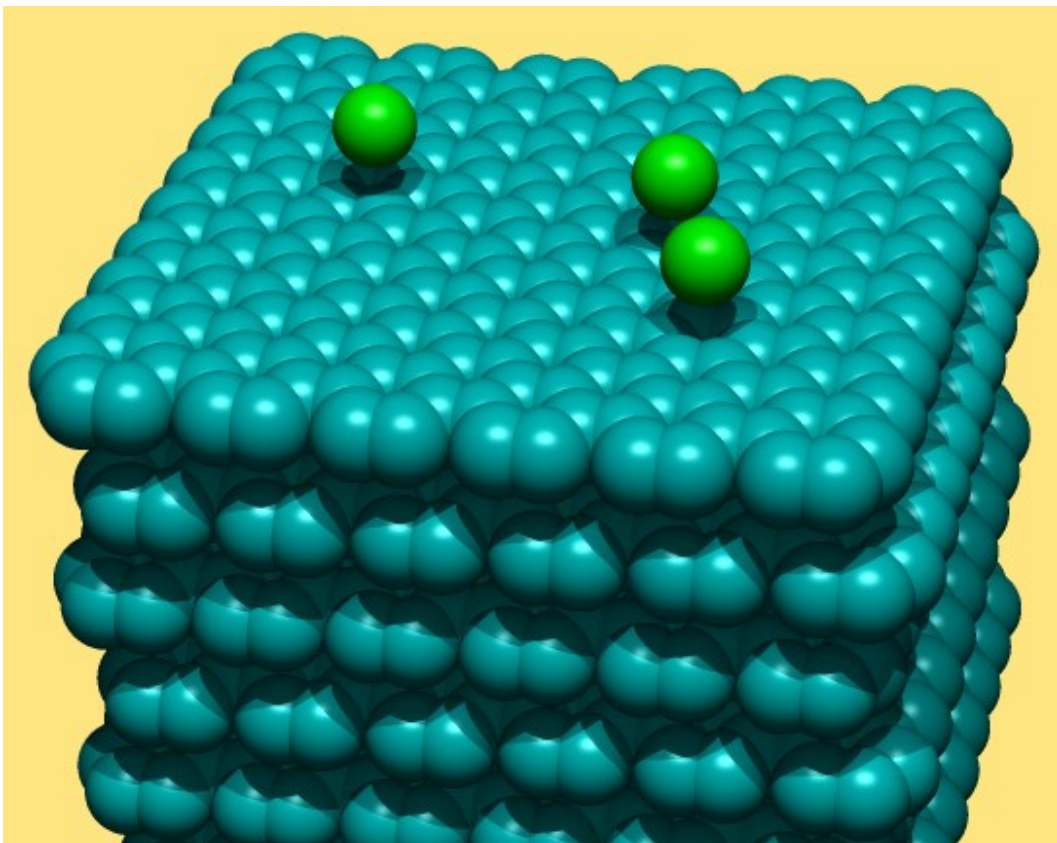


metoda odtrhování prstence



metoda maximálního tlaku v bublině

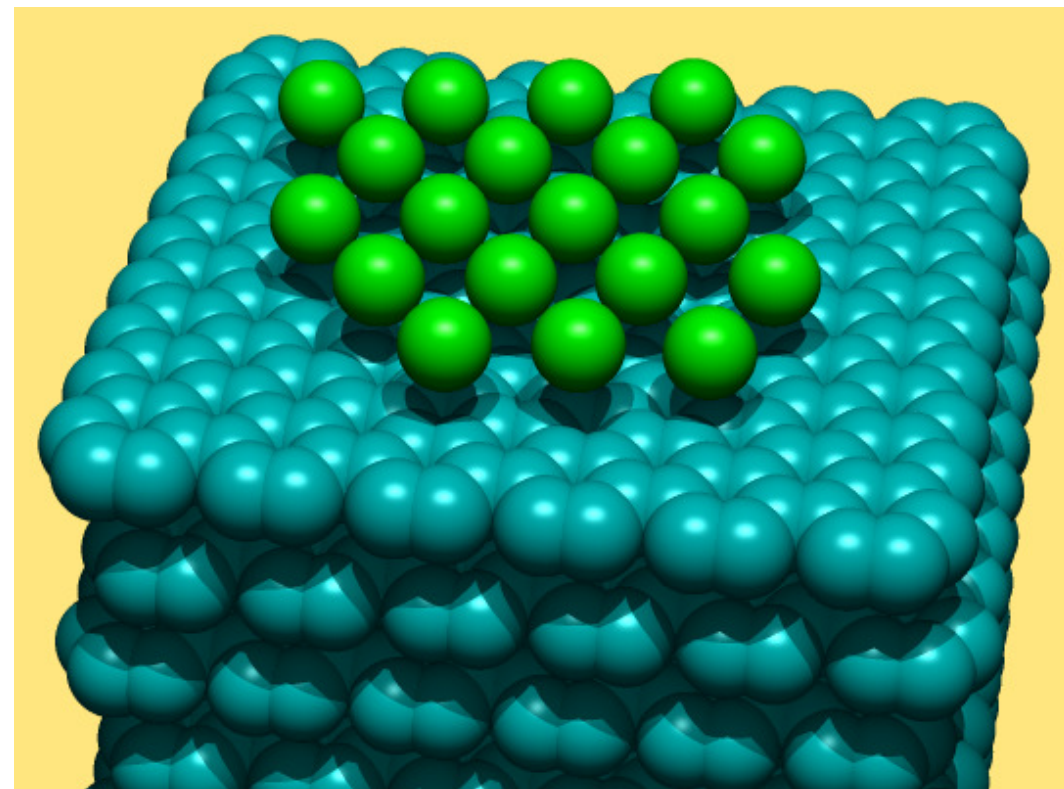




↑ Ar na grafitu →

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

- molekulární adsorpce:
(g) → (s), (l) → (s)/(l), ...
- iontová adsorpce
Paneth–Fajans
- výměnná iontová adsorpce,
protionty v aluminosilikátech



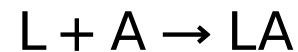
	fyzikální adsorpce	chemisorpce
působící síly	fyzikální síly (relativně slabé: van der Waals, vodíkové vazby)	sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	nespecifická (nejvíce se adsorbují plyny nejnáze zkapalnitelné)	specifická
adsorpční teplo	-20 až -40 kJ mol^{-1} (obdoba kondenzačních tepel)	-40 až -400 kJ mol^{-1} (obdoba 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 značné, 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)

Langmuirova adsorpční izoterma

- 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: $a_A = \frac{p_A}{p^{st}}$, nebo z \ominus : $a_A = \frac{c_A(\ominus)}{c^{st}}$
rovnovážnou konstantu adsorpce K_{ad}

Rovnováha na adsorpčních centrech:

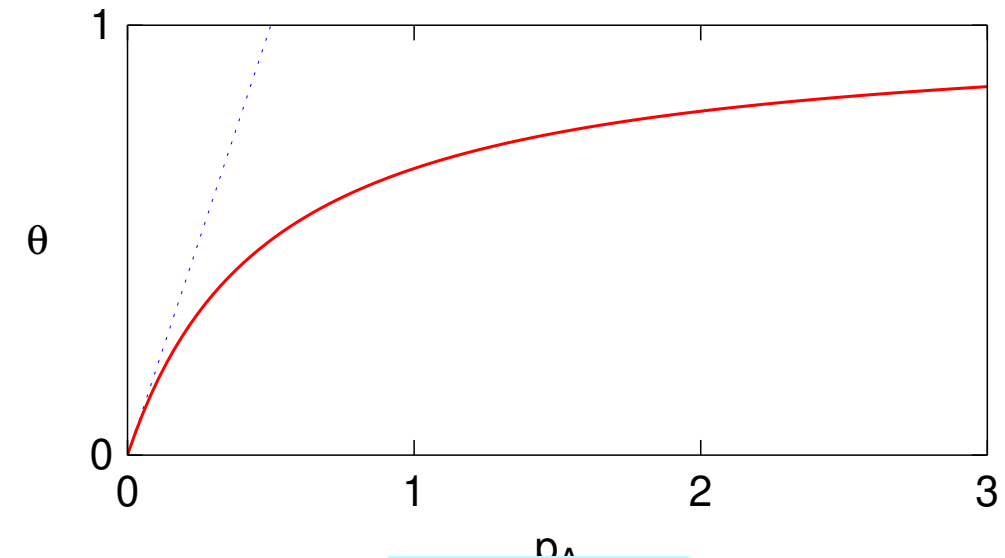


$$[LA] + [L] = c_{L0}, \quad \frac{[LA]}{a_A[L]} = K_{ad}$$

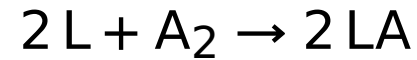
Stupeň pokrytí (nasycení):

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

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



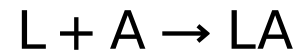
Disociativní adsorpce



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

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

Kompetitivní adsorpce (2 látky):



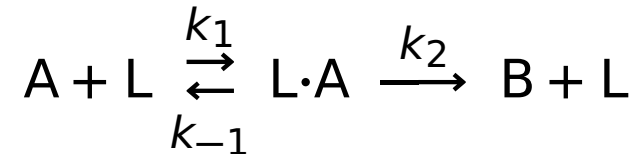
$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

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

- difuze (v roztoku: k klesne po zvýšení viskozity)
- chemisorpce (větší závislost na teplotě)
- difuze 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, $K_{ad} = k_1/k_{-1}$

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

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

● velké c_A : $-\frac{dc_A}{d\tau} = k_2 c_{L0} \stackrel{\text{plyn}}{=} \text{const}$ (nasycený katalyzátor – **0. řád**)

Např. rozklad fosfanu (PH_3) na wolfram

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

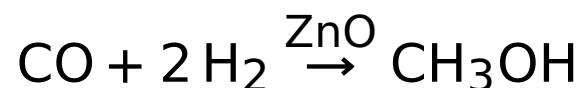
Reakce v plynné, příp. i kapalně fázi:



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

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

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 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ na povrchu zrn mezihvězdného prachu

Stephen Brunauer

Paul Hugh Emmett

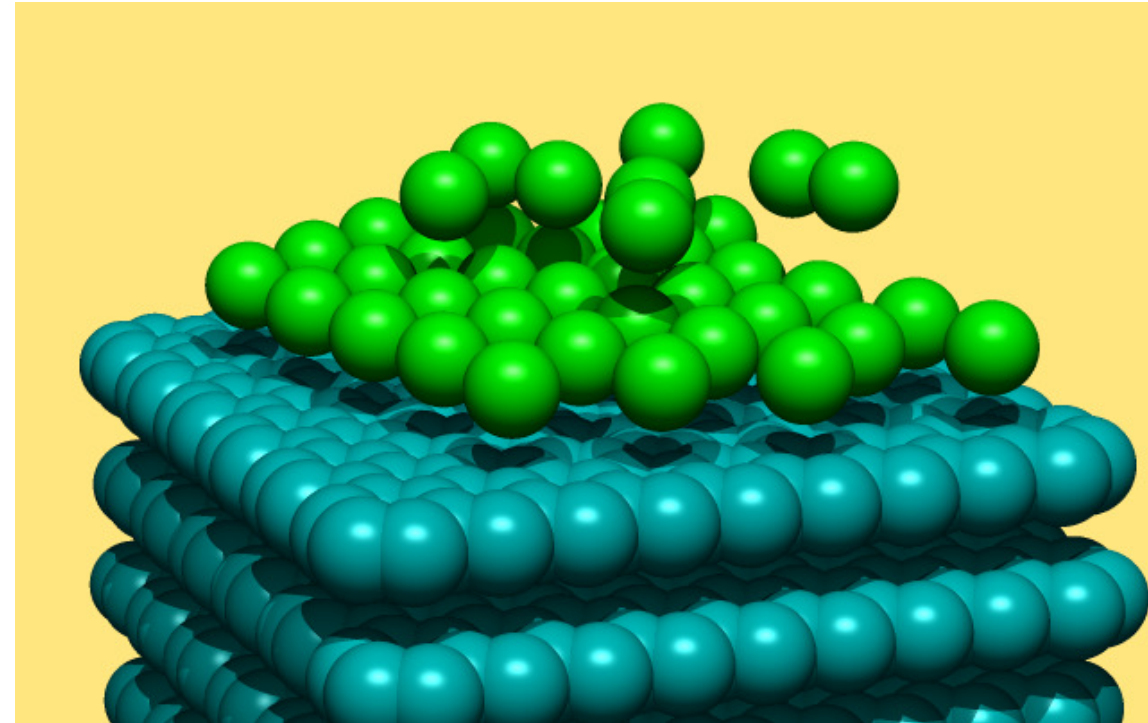
Edward Teller*

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 adsorpce K_{ad} (1. vrstva) a K (další vrstvy)

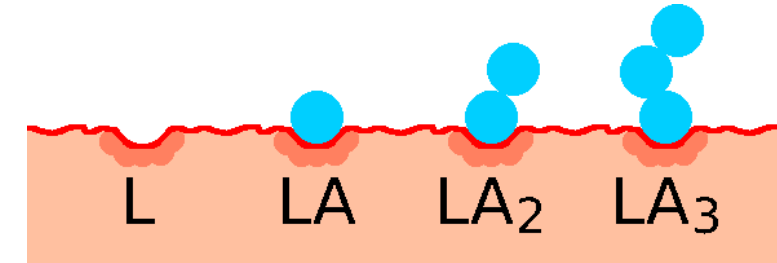


* známý též jako „otec vodíkové bomby“

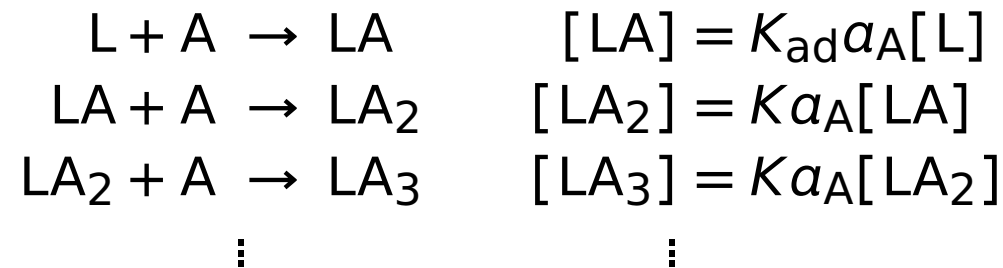
Adsorpční izoterma BET

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:



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

$$\Rightarrow [L] = \frac{c_{L0}(1 - Ka_A)}{1 + K_{ad}a_A - Ka_A}$$

pokrytí $\theta = 1$ pro monovrstvu

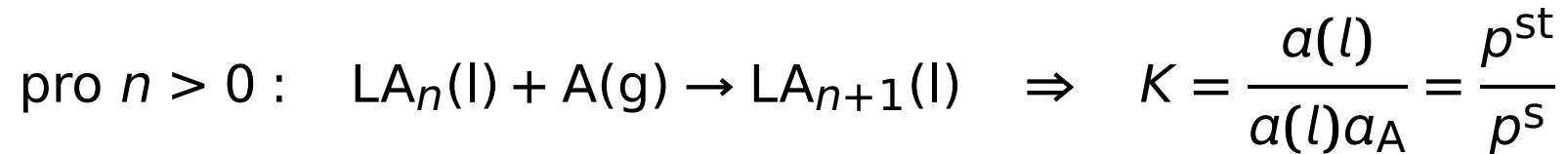
Pokrytí: $\theta = \frac{1}{c_{L0}} \sum_{n=0}^{\infty} n[LA_n] = \frac{1}{c_{L0}} K_{ad}a_A[L] [1 + 2Ka_A + 3(Ka_A)^2 + \dots] = \frac{K_{ad}a_A[L]}{c_{L0}(1 - Ka_A)^2}$

$$S_1 = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1 + x(1 + x + x^2 + \dots) = 1 + xS_1 \Rightarrow S_1 = 1/(1 - x)$$

$$S_2 = 1 + 2x + 3x^2 + \dots = S_1 + xS_2 \Rightarrow S_2 = 1/(1 - x)^2 \text{ nebo } S_2 = dS_1/dx$$

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

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



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

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

Pro C platí:

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

kde $\Delta_{ad,n} = -\Delta_{výp}$

$C \gg 1$: 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)

Freundlichova izoterma

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

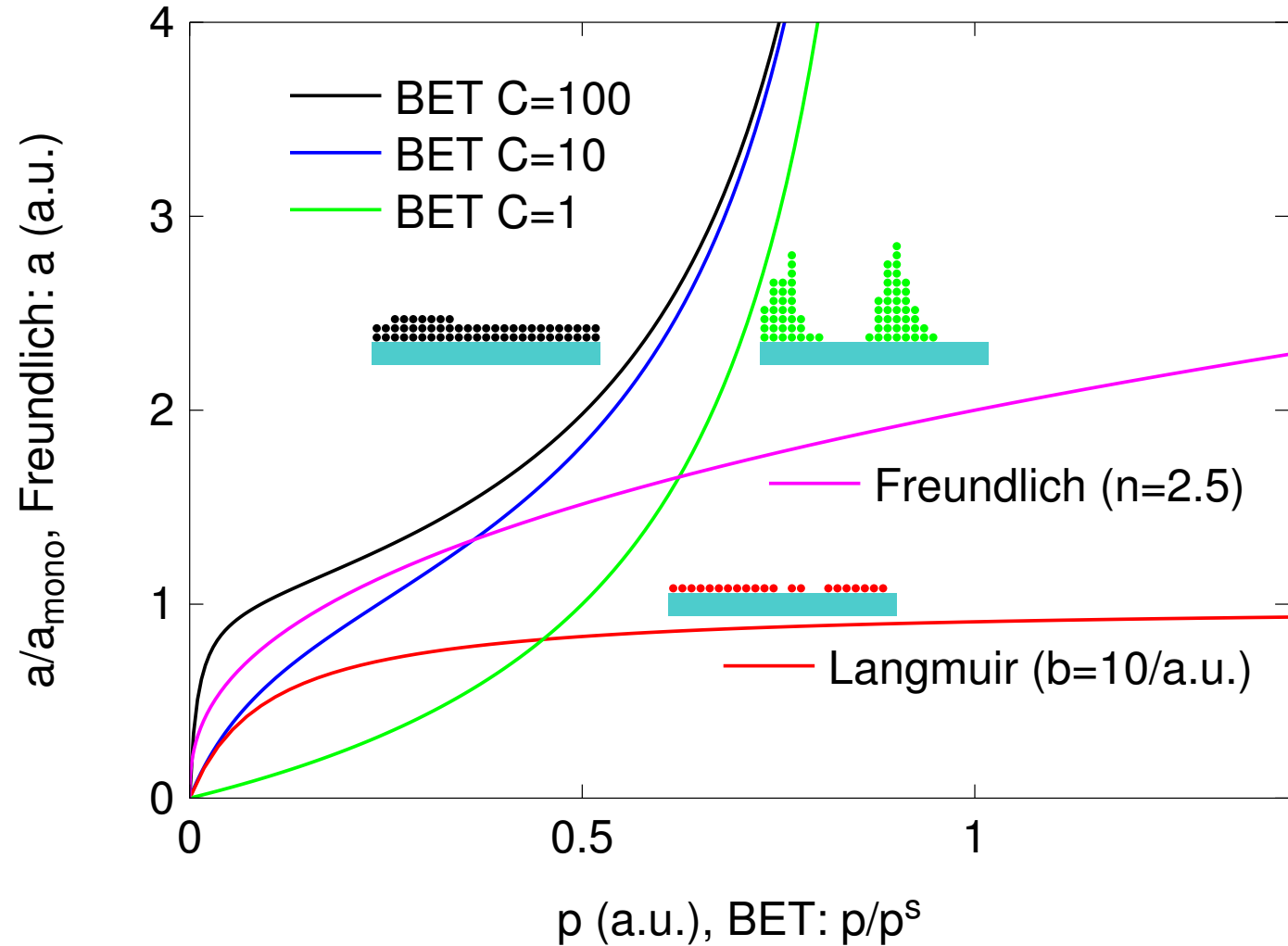
$$a = k p^{1/n}$$

a = adsorbované množství

k = konstanta (klesá s rostoucí teplotou)

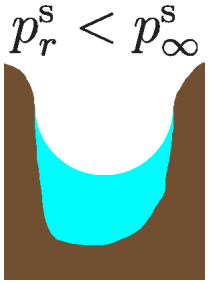
n = konstanta, $n > 1$ ($n \approx 1$ pro velké T)

Srovnání izoterem

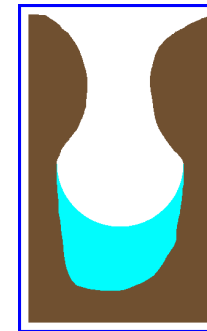
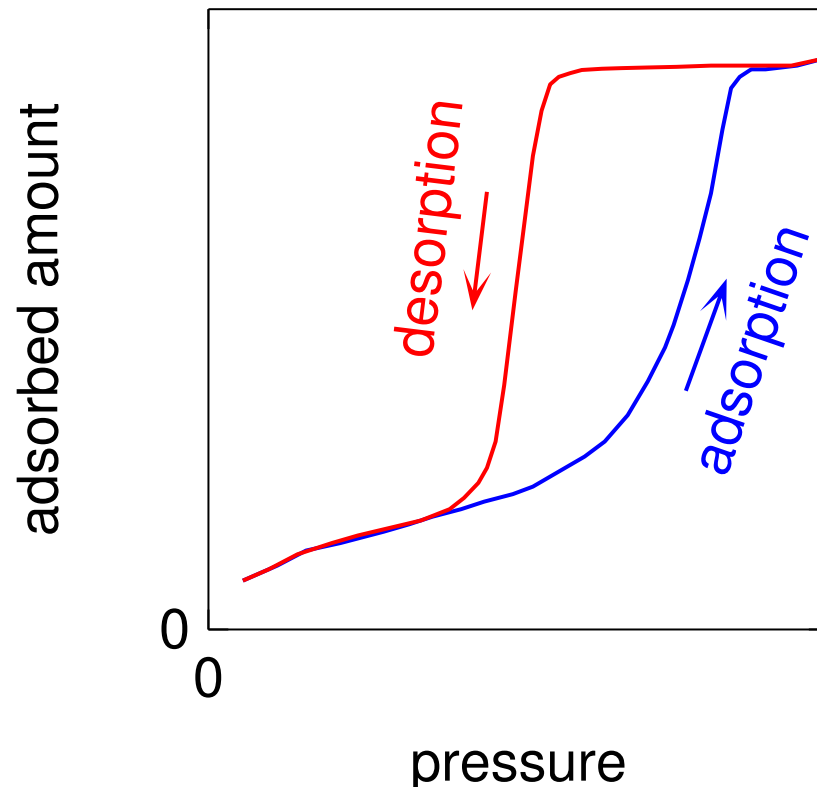
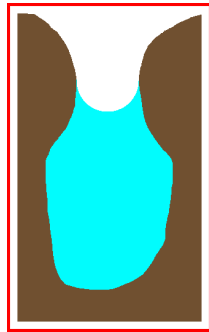


Kapilární kondenzace a hystereze

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 lahvovitě póry:



Příklad

Experimentálně byla sledována adsorpce ethylenu na aktivním uhlí při 273 K. V tabulce je uvedena zjištěná hmotnost naadsorbovaného ethylenu v gramech na jednom gramu uhlí (α) v závislosti na změřeném 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:

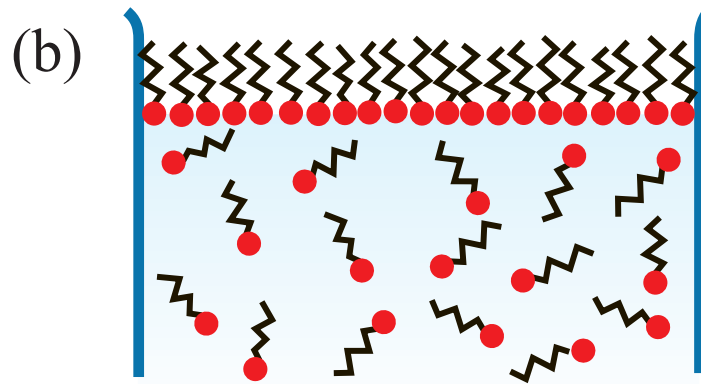
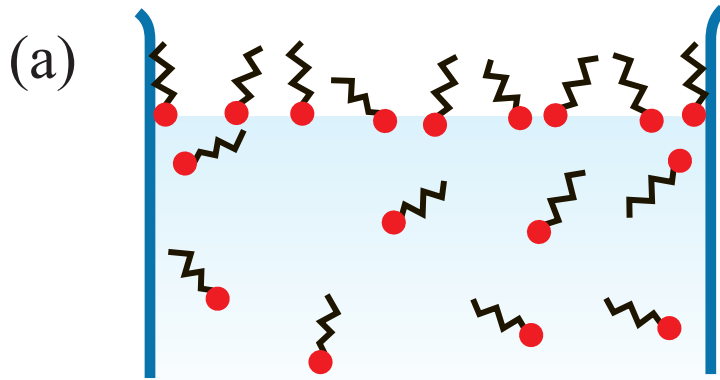
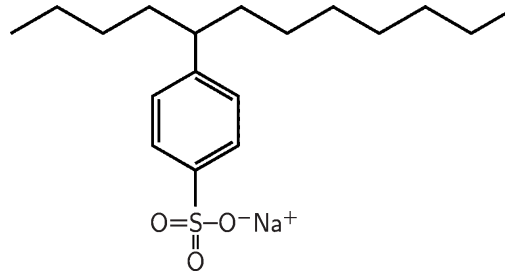
$\frac{p}{\text{MPa}}$	0.1	0.2	0.28	0.41	0.98	1.39	1.93	2.75	3.01	3.51
α	0.089	0.127	0.144	0.163	0.189	0.198	0.206	0.208	0.209	0.210

$$a_{\max} = 0.219, b = 6.84 \text{ MPa}^{-1}, A_{\text{spec}} = 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

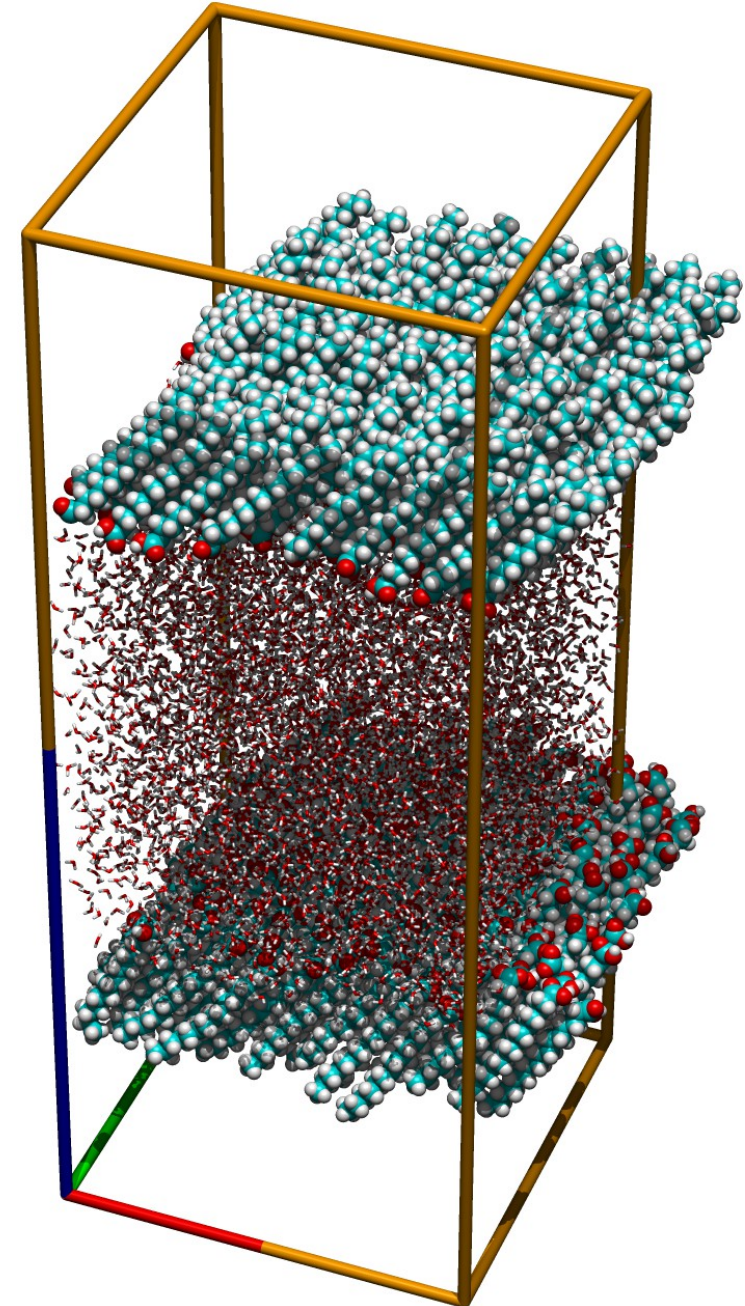
Povrchově aktivní látky (surfaktanty)

surface active (acting) agent

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

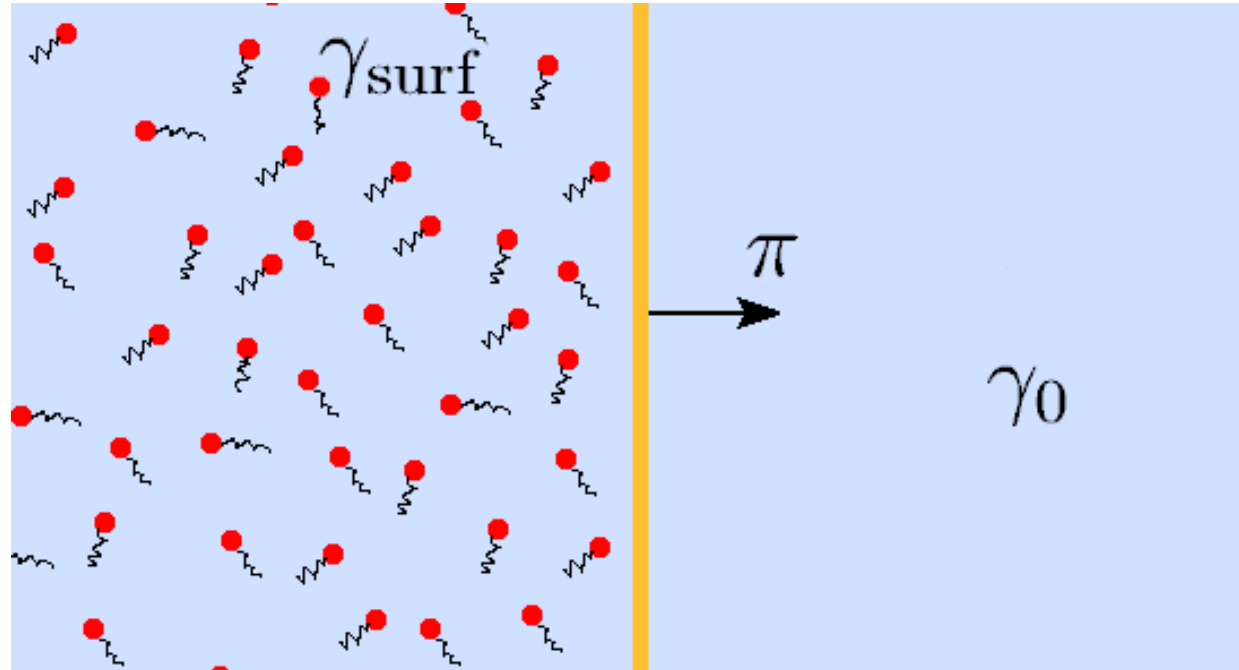


- delší molekuly se již (téměř) nerozpouštějí a jsou pouze na povrchu (filmy):
 - „košaté“ hydrofobní řetězce (fosfolipidy) ⇒ 2D kapalina
 - „rovné“ hydrofobní řetězce (palmitát) ⇒ 2D krystal



Povrchový tlak

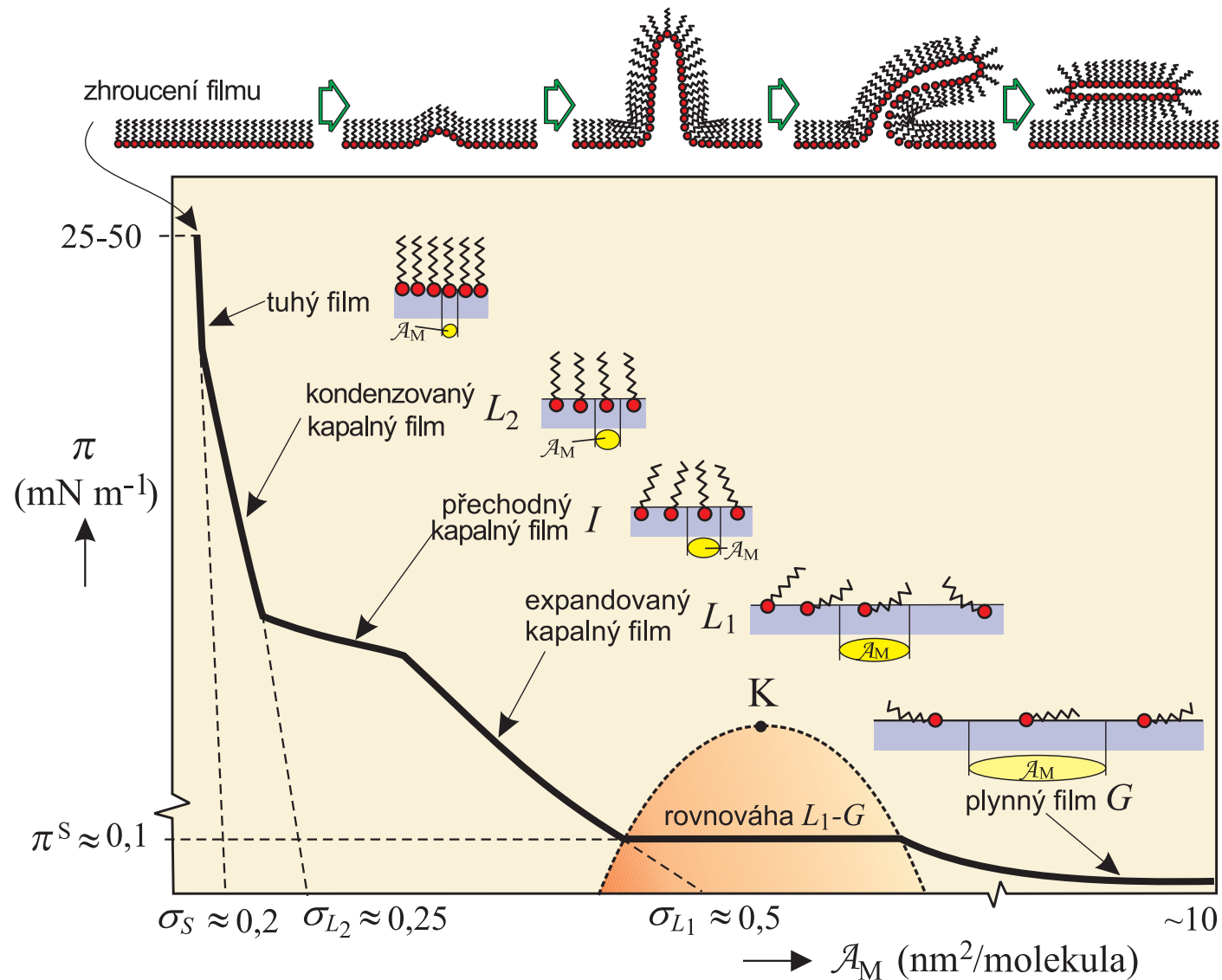
Pokus. Vhodíme sirky do vody v čistém talíři a dotkneme se povrchu mýdlem, prstem s malou kapkou prostředku na mytí nádobí apod. Sirky se rozutečou.



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

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

Jednotka: N/m



credit: L. Bartovská

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

1 = rozpouštědlo

2 = povrchově aktivní látka

Povrchový přebytek (*surface excess*),

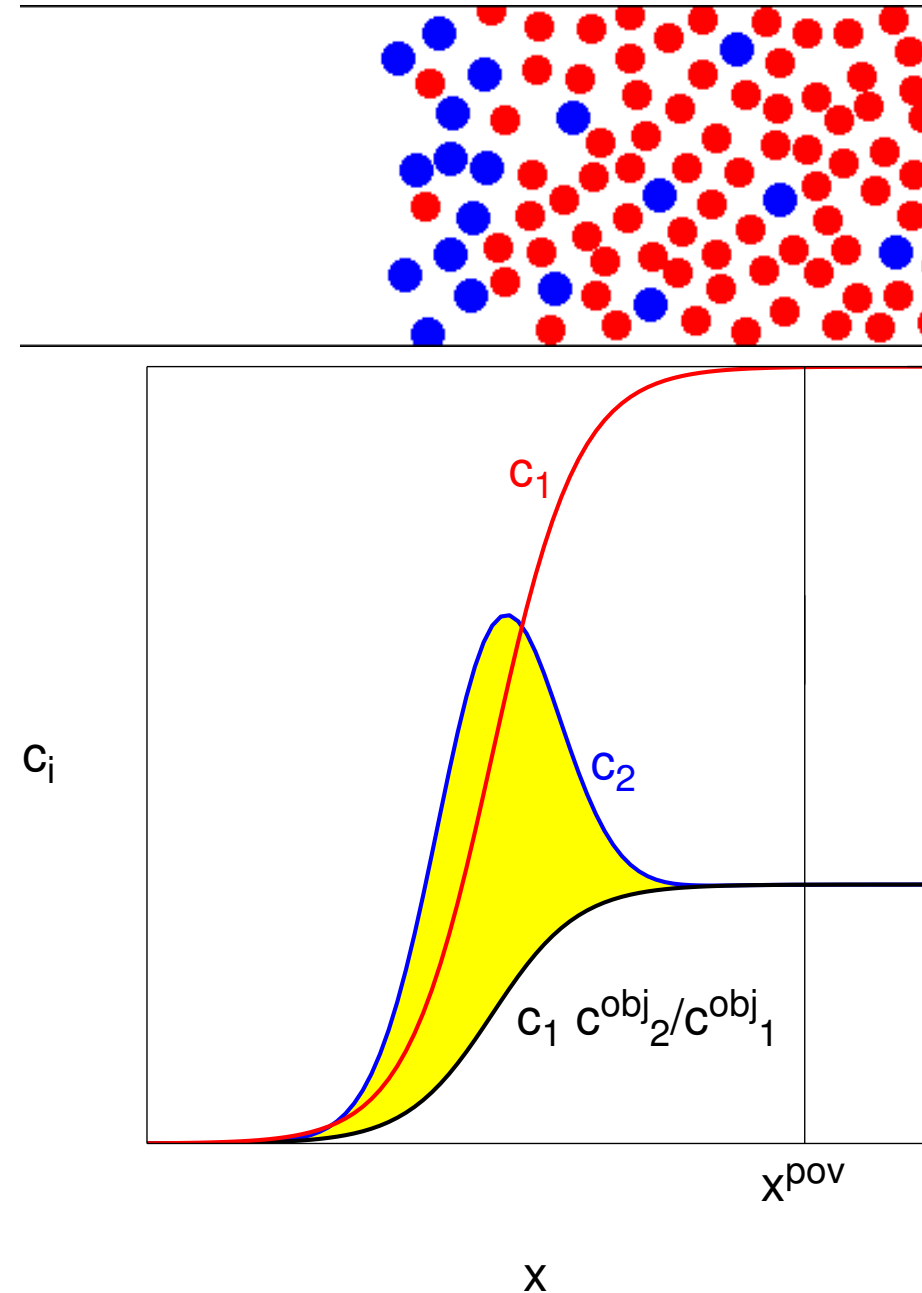
ve fyzice někdy jen „adsorpce“:

$$\Gamma_{2,1} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_2(x) - \frac{c_2^{\text{obj}}}{c_1^{\text{obj}}} c_1(x) \right] dx$$
$$= \frac{1}{\mathcal{A}} \left[n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right]$$

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

c_i^{obj} = koncentrace i v objemové fázi

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



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

$$\begin{aligned}dG^{\text{obj}} &= \mu_1 dn_1^{\text{obj}} + \mu_2 dn_2^{\text{obj}} = d(\mu_1 n_1^{\text{obj}} + \mu_2 n_2^{\text{obj}}) \\ \Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{obj}} + d\mu_2 n_2^{\text{obj}} &= 0 \Rightarrow d\mu_1 = -d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}}\end{aligned}\quad (1)$$

Podobně pro povrch (do x^{pov}):

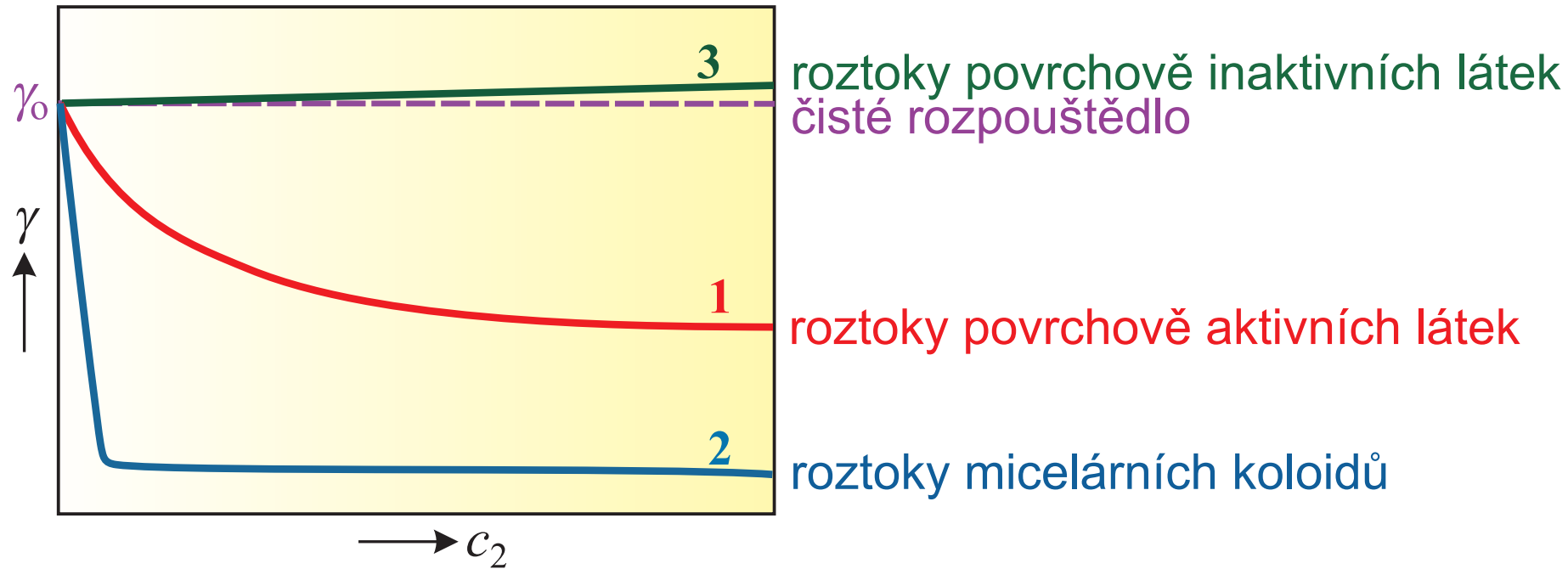
$$\begin{aligned}dG^{\text{pov}} &= \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \gamma d\mathcal{A} = d(\mu_1 n_1^{\text{pov}} + \mu_2 n_2^{\text{pov}} + \gamma \mathcal{A}) \\ \Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma \mathcal{A} &= 0\end{aligned}\quad (2)$$

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

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

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

Povrchový přebytek vzniká u látky, která snižuje povrchovou energii



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.