

# Studium povrchové energie tuhých látek

## Libor Kvítek

### Nanometal

Budování výzkumného a vzdělávacího týmu  
regionálního centra pokročilých technologií a  
materiálů.

**Reg. č.: CZ.1.07/2.3.00/20.0056**



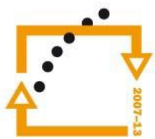
evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

# Povrchy - termodynamický pohled

**povrch** = fázové rozhraní kondenzovaná fáze – plyn

**heterogenní** = vícefázová soustava

**rovnováha v heterogenní soustavě ( $\Delta G = 0$ ) :**

a) tepelná:  $T^\alpha = T^\beta$

b) mechanická:  $p^\alpha = p^\beta$

c) chemická:  $\mu^\alpha = \mu^\beta$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

**Gibbsova rovnice:**

$$v + f = s + 2$$

# Povrchy – mezimolekulární interakce

„povrchové“ molekuly  $\neq$  „objemové“ molekuly

energie soustavy - přitažlivé interakce snižují E

- odpuzivé interakce zvyšují E

**disperzní (Londonovy) interakce:**

Lennard-Jonesův potenciál (12/6)

$$V = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{A}{r} \right)^{12} - \left( \frac{B}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

# Definice povrchové energie

**povrchová energie** - důsledek chybějících přitažlivých interakcí povrchových molekul  $\longrightarrow$  zvýšení energie soustavy

$$\sigma = \left( \frac{dA}{dS} \right)_{T,V} \quad [J \cdot m^{-2}] \quad (2)$$

**zvýšení energie soustavy díky existenci povrchu:**

$$A_S = \frac{dA}{dS} \cdot S = \sigma \cdot S \quad (3)$$

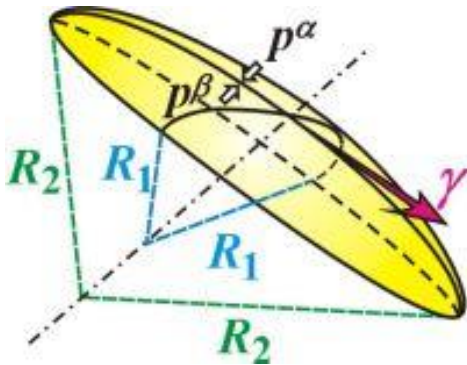
# Rovnováha v soustavě se zakřiveným fázovým rozhraním

**Laplaceova rovnice** - důsledek zakřivení povrchu – kapilární tlak

$$\Delta p = p_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r} \quad (4)$$

pro nesférický povrch komplikace popisu jeho asymetrie:

Obrázek: geometrie povrchu



$$p_{\sigma} = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

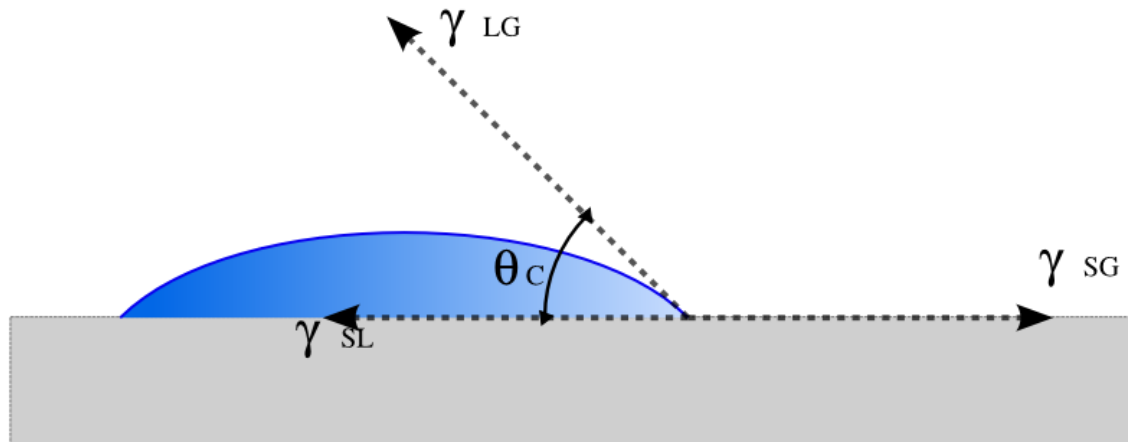
(L. Bartovská, M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT Praha, 2005)

# Rovnováha v třífázové soustavě

**Youngova rovnice** (rovnováha sil na fázovém rozhraní)

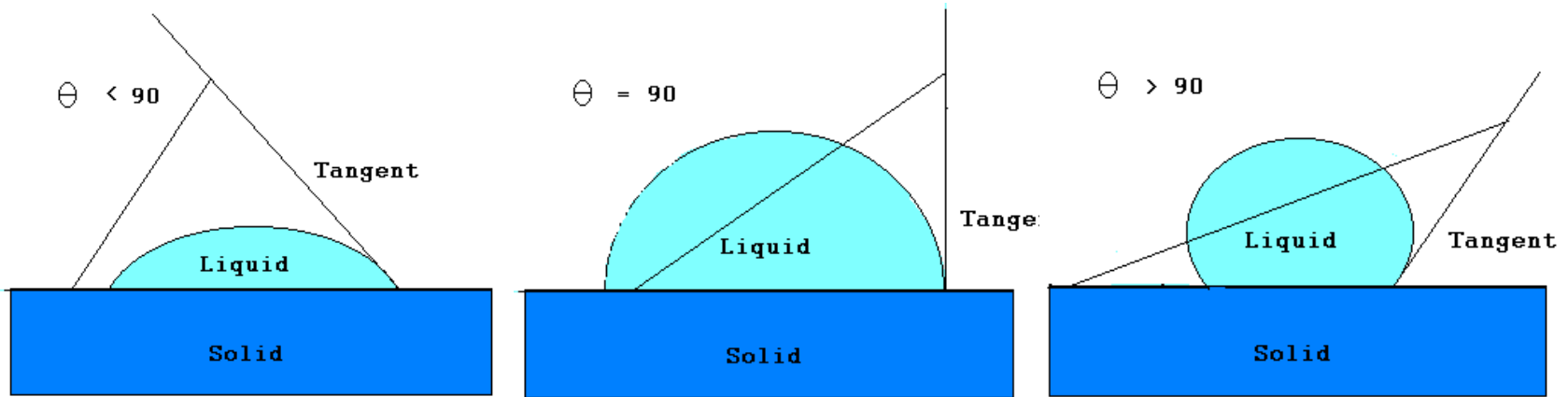
$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cdot \cos \nu \quad (10)$$

$$\cos \nu = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (11)$$



# Smáčení – kontaktní úhel

kontaktní úhel  $\theta$



**smáčí**

**nesmáčí**

# Smáčení – vliv nehomogenity povrchu

## a) fyzikální (drsnost) – Wenzelova rovnice

$$\cos \nu_W = \frac{r(\sigma_{sg} - \sigma_{sl})}{\sigma_{lg}} = r \cdot \cos \nu_Y \quad (12)$$

$r$  = koeficient drsnosti

## b) chemická – Cassieho rovnice

$$\cos \nu_C = f_1 \cdot \cos \nu_1 + f_2 \cdot \cos \nu_2 \quad (13)$$

$f_1, f_2$  = frakce povrchu o různém chemickém složení

$\cos \nu_C = f_1 \cdot \cos \nu_1 - f_2$  pro drsný povrch ( $f_2$  představuje vzduch)



# Stanovení povrchové energie

## 1. Přímé metody

- a) metoda nulového tečení
- b) metoda štěpení krystalu

## 2. Nepřímé metody

- a) ze závislosti rozpustnosti částic na jejich velikosti  
viz rovnice 7 (Kelvinova rovnice)
- b) měření smáčivosti pevného povrchu kapalinou
  - goniometricky (sedící či visící kapka)
  - Wilhelmyho metoda vyvažování destičky

# Stanovení povrchové energie

## Aproximativní metody využívající kontaktní úhel

Zismanova metoda – určení  $\gamma_{lg.krit}$

$$\cos \Theta = f(\gamma_{lg})$$

pouze disperzní interakce (hydrofobní povrchy)

## Fowkesova aproximace

$\gamma_{sg}$  se počítá jako geometrický průměr:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}$$

měří se pouze s nepolárními kapalinami za podmínky  $\gamma_{lg} = \gamma_l^d$

graf závislosti  $\cos \Theta$  na  $\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lg}}$  dává přímku se směrnici  $2\sqrt{\gamma_s^d}$

# Stanovení povrchové energie

## Aproximace podle Owense-Wendta-Kaelbleho (OWK)

oproti Fowkesovi je uvažována i polární komponenta:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}$$

měří se s dvěma kapalinami – pár polární a nepolární kapalina

nepolární kapalina má mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota  $\gamma_{sg}$

(methylenjodid,  $\gamma_{lg} = 50,8$  mN/m; 1-bromnaftalen,  $\gamma_{lg} = 44,4$  mN/m)

$$\gamma_{lg} (\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}$$

metoda je citlivá na výběr páru kapalin