

Heterogenní systémy

1. Povrchové jevy a struktura fázového rozhraní v jednosložkových soustavách

Pod pojmem heterogenní systémy se v této přednášce zaměříme na tu oblast jejich vlastností, které jsou zajímavé z hlediska mikroheterogenních systémů – tedy systémů koloidních. V heterogenních systémech existují minimálně dvě rozdílné fáze, oddělené fázovým rozhraním, jehož vlastnosti výrazně ovlivňují chování celé soustavy a to především u již zmíněných koloidních soustav. Proto nedílnou součástí koloidní chemie je rovněž nauka o vlastnostech povrchů látek – povrchová chemie. Tato oblast chemie bude vlastním obsahem naší přednášky. Její název by měl tedy spíše znít Povrchová chemie nebo také Chemie povrchů. Protože se ale na celý problém budeme dívat z širšího hlediska vlivu povrchu na chování celé heterogenní soustavy, zůstaneme u názvu původního. Proč hrají povrchy různých fází u mikroheterogenních soustav tak důležitou roli? Je třeba si uvědomit, že v případě rozptýlení jedné fáze v objemu druhé ve formě velmi malých částic, narůstá výrazně poměr molekul v povrchových vrstvách ku molekulám v objemu dané fáze výrazně ve prospěch těchto tzv. povrchových molekul. Vzhledem k interakcím těchto molekul s molekulami sousedící fáze je zřejmé, že „povrchové“ molekuly budou mít odlišné vlastnosti od molekul „objemových“. Tyto odlišnosti se pak projevují ve specifickém chování samotných mikroheterogenních systémů, jejichž význam strmě narůstá s průnikem vědy do niterního významu živého světa ale i s pokračujícím rozvojem technologií výroby základních potřeb člověka – potravin, oděvů, energie, stavebních a konstrukčních materiálů.

Různorodost stýkajících se fází je příčinou specifického chování molekul v oblasti styku těchto fází – tedy na fázovém rozhraní. Díky vznikajícím mezimolekulárním interakcím, které nemají obdobu v obou stýkajících se fázích, dochází v této oblasti k významné změně hodnot termodynamických veličin, charakterizujících stav stýkajících se fází. Zjednodušeně se dá říci, že hustota energie v mezifázi je mnohonásobně vyšší, než v objemu stýkajících se fází. Základní podmínkou rovnováhy ve vícefázové soustavě je existence stabilního fázového rozhraní mezi stýkajícími se fázemi.

Z termodynamiky již víme, že stabilní (rovnovážný) stav je určen minimem některé z termodynamických stavových veličin, určujících energii studované soustavy. Z hlediska studia fázových rozhraní je výhodné využití veličiny Helmholtzovy energie A , neboť procesy spojené se změnou velikosti plochy fázového rozhraní jsou procesy obdobnými konání objemové práce systémem. Základním kritériem stability fázového rozhraní pak bude při $T = \text{konst.}$ růst A s růstem plochy fázového rozhraní S (A je v rovnováze minimální):

$$dA/dS > 0$$

Z praktického hlediska se ukazuje výhodné zavést veličinu vyjadřující hodnotu energie připadající na jednotku plochy fázového rozhraní – **povrchovou energii** σ :

$$\sigma = dA/dS \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]$$

s jejíž pomocí lze určit celkovou energii spojenou s tvorbou fázového rozhraní

Povrchová energie σ je tedy veličina vyjadřující množství práce nutné na vratné izotermické vytvoření jednotkové plochy povrchu fázového rozhraní.

Známý Duprého pokus s rámečkem tvaru U s pohyblivou přepážkou umožnil názornou ilustraci existence síly, zabraňující zvětšování povrchu (viz Obr.1). Při posunu pohyblivé přepážky o Δl dojde ke zvětšení plochy filmu o velikost $\Delta l \cdot d$ a Helmholtzova energie se přitom zvětší o $\Delta A_s = 2\sigma \Delta l \cdot d$ (dvakrát proto, že film je oboustranný). Síla F působící na přepážku ze strany filmu (to je ta, která brání zvětšování plochy) se odtud snadno určí jako $F \cdot \Delta l = \Delta A_s = 2\sigma \Delta l \cdot d$, po úpravě $F/2d = \sigma \equiv \gamma$.

Z uvedené rovnice je zřejmé, že σ nemá význam jen povrchové energie, ale lze ji současně považovat za sílu, která působí na jednotku délky obvodu ohraničujícího povrch a působící směrem dovnitř tohoto povrchu ve směru kolmém k jeho obvodu. Tato síla se nazývá povrchové napětí γ a měří se v jednotkách $N \cdot m^{-1}$. Pro kapaliny je povrchové napětí číselně rovno povrchové energii, u pevných látek je situace komplikována existencí mechanických napětí v povrchových vrstvách.

Příčinu existence jakési dodatečné povrchové Helmholtzovy energie je jistá nevykompenzovanost mezimolekulárních přitažlivých sil u molekul na povrchu dané fáze oproti molekulám uvnitř fáze. Díky tomu je tvorba nového povrchu podmíněna vynaložením určité práce na vyzdvižení molekul z vnitřku fáze na její povrch. Budeme-li studovat povrchovou energii v kontextu fázového rozhraní – tedy styku dvou různorodých fází, musíme vzít v úvahu, že v oblasti fázového rozhraní dochází v rozměru několika molekulárních vrstev k postupnému přechodu od vlastností jedné fáze k vlastnostem fáze druhé. Fázové rozhraní (rovněž mezifázi) je tedy z hlediska své stavby nestejnorodý útvar, což je třeba při termodynamických úvahách brát v potaz. Abychom mohli v termodynamických termínech vystihnout tuto nestejnorodost, budeme pracovat se změnou hustoty Helmholtzovy energie \mathcal{A} na průřezu fázového rozhraní mezi dvěma fázemi o hustotě Helmholtzovy energie \mathcal{A}' a \mathcal{A}'' :

$$\mathcal{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial V} (G - pV) \right]_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial n}{\partial V} \right)_{T,p} - p$$

kde n je počet molů látky obsažený v objemu V soustavy při tlaku p . Protože

$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu$ je chemický potenciál a $\left(\frac{\partial n}{\partial V} \right)_{T,p} = c$ je koncentrace, pak lze psát

$$\mathcal{A} = \mu c - p$$

Protože jsou ale stýkající se fáze v rovnováze, platí $p' = p''$, $\mu' = \mu''$ a současně $\mathcal{A}' \neq \mathcal{A}''$, pak odtud plyne, že $c' \neq c''$.

Bude-li se tedy stýkat kapalina a její pára, pak vzhledem k uvedenému vztahu bude hustota Helmholtzovy energie \mathcal{A} v páře výrazně nižší než v kapalině (viz Obr.2).

Vrstva vymezená vzdálenostmi δ' a δ'' představuje fázové rozhraní. Vlivem specifických interakcí ve fázovém rozhraní není celková Helmholtzova energie této soustavy dána prostým součtem Helmholtzových energií jednotlivých fází:

$$A > A' + A'' = \mathcal{A}'V' + \mathcal{A}''V''$$

a přebytek Helmholtzovy energie soustavy oproti ideálnímu nekomplikovanému případu je pak totožný s hodnotou A_S :

$$\mathbf{A}_S = \mathbf{A} - (\mathcal{A}'\mathbf{V}' + \mathcal{A}''\mathbf{V}'') = \sigma\mathbf{S}$$

Díky přímé souvislosti A_S a σ můžeme problém určení σ na fázovém rozhraní převést na problém změny A při průchodu mezifázím - v ideálním systému bude celková Helmholtzova energie dána vztahem:

$$A^{id.} = A' + A'' = \left(\int_{-\infty}^0 \mathcal{A}' dz + \int_0^{+\infty} \mathcal{A}'' dz \right) S$$

(dělicí plocha rozhraní má souřadnici $z = 0$). V reálném systému je ale celková Helmholtzova energie dána vztahem:

$$A = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{A}(z) \cdot dz \right) S$$

Přebytek Helmholtzovy energie A_S vztahený na jednotku plochy, tedy σ , lze pak snadno získat jako rozdíl reálné a ideální hodnoty celkové Helmholtzovy energie soustavy:

$$\sigma = \frac{A - (A' + A'')}{S} = \int_{-\infty}^0 [\mathcal{A}(z) - \mathcal{A}'] dz + \int_0^{+\infty} [\mathcal{A}(z) - \mathcal{A}''] dz$$

Odchytky hustoty Helmholtzovy energie od aktuálních hodnot v objemu dané fáze jsou významné jen v oblasti mezifází omezeného souřadnicemi $-\delta'$ a δ'' , proto se můžeme při výpočtu povrchové energie omezit jen na tuto oblast fázového rozhraní (vyšrafovaná plocha na Obr.2):

$$\sigma = \frac{A - (A' + A'')}{S} = \int_{-\delta'}^0 [\mathcal{A}(z) - \mathcal{A}'] dz + \int_0^{+\delta''} [\mathcal{A}(z) - \mathcal{A}'] dz$$

Z Obr. 2 je vidět, že velikost σ závisí na volbě polohy dělicí plochy rozhraní – to neodpovídá realitě (experimentu). Důvodem je, že mimo mechanické práce, spojené se změnou velikosti povrchu, byla do výpočtu zahrnuta i chemická práce spojená s průběhem funkce $\mu c(z)$ v oblasti fázového rozhraní – ta právě závisí na poloze dělicí plochy rozhraní, takže pro správnou hodnotu σ je třeba sledovat změnu rozdílu $\mathcal{A}(z) - \mu c(z)$ v mezifázích (viz Obr.3). Tento rozdíl má rozměr tlaku (označíme jej p_T), ale skutečnému tlaku je roven jen v objemu obou fází, uvnitř mezifází tento význam tlaku nemá, zde neplatí Pascalův zákon – tlak se zde chová jako tenzor a má zápornou hodnotu.

Nyní postupujeme stejně jako v předchozím případě, kde jsme neuvažovali změnu členu $\mu c(z)$

$$\begin{aligned}\sigma &= \int_{-\infty}^0 \{[\mathcal{A}(z) - \mu c(z)] - [\mathcal{A}' - \mu c']\} dz + \int_0^{+\infty} \{[\mathcal{A}(z) - \mu c(z)] - [\mathcal{A}'' - \mu c'']\} dz = \\ &= \int_{-\infty}^0 [-p_T(z) - (-p)] dz + \int_0^{+\infty} [-p_T(z) - (-p)] dz\end{aligned}$$

Odtud rezultuje tzv. **Bakkerova rovnice**:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [p - p_T(z)] dz$$

Veličinu p_T lze považovat za tzv. **vnitřní tlak**, který se snaží zmenšit plochu mezifází (drží objem kapaliny na několiknásobně menší hodnotě, než je za stejných podmínek u plynů). Protože $p_T \neq p$ pouze v oblasti fázového rozhraní, lze Bakkerovu rovnici psát zjednodušeně

$$\sigma = \int_{-\delta'}^{+\delta''} [p - p_T(z)] dz$$

Protože fázové rozhraní má tloušťku pouze několik molekulárních vrstev (cca 10^{-9} m) a $\sigma \approx 10$ až 10^3 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, pak rozdíl $p - p_T$ vychází přibližně v hodnotách 10^7 až 10^9 Pa. Vnitřní tlak p_T je tedy v povrchové vrstvě záporný a velmi vysoký ve srovnání s hydrostatickým tlakem. Toto záporné znaménko p_T odráží rovněž snahu povrchu zmenšit svou plochu. Protože nyní je hodnota σ určena pouze křivkou $p_T(z)$ a přímkou p , nezávisí na poloze dělicí plochy rozhraní. Toto ovšem neplatí pro zakřivené povrchy, kde existuje mezi fázemi rozdíl tlaků – pak způsob popisu povrchových jevů závisí na volbě dělicí plochy rozhraní již z principu.

Obdobně jako Helmholtzovu energii povrchu σ lze zavést **povrchovou vnitřní energii** ε a **povrchovou entropii** η :

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{U} - \mathcal{U}'V' - \mathcal{U}''V''}{S_{\text{povrch}}}$$

$$\eta = \frac{\mathcal{S} - \mathcal{S}'V' - \mathcal{S}''V''}{S_{\text{povrch}}}$$

kde \mathcal{U} je hustota vnitřní energie soustavy a \mathcal{S} hustota entropie soustavy. Protože pro veličiny charakterizující změnu termodynamických funkcí na mezifází platí běžné termodynamické vztahy, tedy např. $\mathcal{A} = \mathcal{U} - \mathcal{S}\cdot T$ a $\mathcal{S} = -\partial\mathcal{A}/\partial T$, lze psát rovněž $\sigma = \varepsilon - \eta\cdot T$.

Z experimentálně zjištěné závislosti σ na T byla získána rovnice (přibližně přímka mimo oblast T_k , viz Obr. 4)

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha (T - T_0)$$

kde α je empirická konstanta podle předchozího vztahu rovna prakticky η a T_0 je zvolená std. teplota (vyšší než T_t dané látky). Dále se dá odvodit vztah pro povrchovou vnitřní energii

$$\varepsilon = \sigma_0 - \alpha (T - T_0) + \alpha T = \sigma_0 + \alpha T_0 = \text{konst.}$$

Povrchová entropie η tedy příliš nezávisí na povaze látky a je cca $0,2 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ a svědčí o vyšší pohyblivosti molekul v mezifázi oproti vnitřku dané fáze a přebytek hustoty vnitřní energie ε na mezifázi je pro změnu charakteristický pro daný povrch kapalné fáze. V blízkosti T_k (kritická teplota) pak mizí rozdíly mezi fázemi a tudíž i povrchové přebytky termodynamických funkcí.

2. Vliv zakřivení povrchu na rovnováhu v jednosložkové soustavě

Zakřivení plochy fázového rozhraní způsobuje podstatné změny termodynamických vlastností soustavy a způsobuje tzv. kapilární jevy. Zakřivení povrchu mezifázi je obzvláště významné u mikrodisperzních soustav (koloidů).

Laplaceův zákon

Přejde-li část molekul z plynné fáze (páry) do kapky kapaliny o poloměru r , dojde ke zvětšení poloměru kapky o dr , celý systém je po celou dobu v rovnováze za T , p konstantní – koná se jen mechanická práce:

$$dA = 0 = -\Delta p dV + d(\sigma \cdot S) = -\Delta p \cdot dV + \sigma dS + S d\sigma$$

kde $\Delta p = p' - p''$ je rozdíl v tlaku mezi oběma fázemi. Pro určitou polohu dělicí plochy rozhraní mezi kapalinou a párou je $d\sigma = 0$ - **plocha působení napětí**, pak lze psát:

$$\Delta p = \sigma \cdot dS/dV$$

a protože změna povrchu koule je dána výrazem $dS = 8\pi r dr$ a změna jejího objemu výrazem $dV = 4\pi r^2 dr$ ($S = 4\pi r^2$, $V = 4/3\pi r^3$) po dosazení do předchozí rovnice získáme **Laplaceovu (Youngovu) rovnici**:

$$\Delta p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$$

Pro nekulový tvar povrchu (dva poloměry zakřivení) r_1 , $r_2 = f (dz/dx)^2$ (viz Obr. 5) má Laplaceova rovnice pozměněný tvar:

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

Veličina p_σ se nazývá **kapilární tlak** a v závislosti na znaménku zakřivení zvětšuje či zmenšuje vnitřní tlak (záporný poloměr zakřivení – konvexní meniskus \rightarrow snížení tlaku):

$$p_T = p_T^0 \pm |p_\sigma| \quad p_T^0 - \text{vnitřní tlak pro rovinné rozhraní}$$

Tato změna vnitřního tlaku kapaliny uzavřené zakřiveným povrchem je pak hnací silou existence tzv. **kapilárních jevů** – **kapilární elevace** (snížení tlaku v kapalině pod zakřiveným povrchem s $-r$ oproti rovinnému rozhraní) a **kapilární deprese** (zvýšení tlaku v kapalině pod zakřiveným povrchem s $+r$ oproti rovinnému rozhraní), případně **kapilární kondenzace**

(v pórech velmi malých rozměrů má smáčející kapalina konvexní povrch a tudíž i nižší tlak, při kterém dochází ke kondenzaci jejích par – viz následující podkapitola).

Thompsonova (Kelvinova) rovnice

S růstem tlaku v kapalně fázi na zakřiveném rozhraní s její párou, dochází k růstu chemického potenciálu kapaliny μ^l o hodnotu $d\mu^l$. Protože $(\partial G / \partial T)_T = V_m$ lze pro tuto změnu chemického potenciálu psát

$$d\mu^l = V_m^l \cdot dp$$

Stejně se ale z podmínky chemické rovnováhy musí změnit chemický potenciál páry

$$d\mu^g = V_m^g \cdot dp \Rightarrow d\mu^g = RT(dp/p)$$

takže z podmínky zachování rovnováhy $d\mu^l = d\mu^g$ lze odvodit následující vztah,

$$RT(dp/p) = V_m^l \cdot dp$$

po integraci od p^0 do $p^0 + \Delta p$ (p^0 – rovinný povrch pro $r = \infty$) získáme

$$RT \cdot \ln[p(r)/p] = V_m^l \cdot \Delta p$$

a po dosazení z Laplaceovy rovnice za $\Delta p = 2\sigma/r$:

$$p(r) = p^0 \exp\left[\frac{2\sigma V_m^l}{rRT}\right]$$

Tento výsledný tvar, nazývaný **Thompsonova (Kelvinova) rovnice**, lze dále zjednodušit rozvinutím exponenciely do řady a zanedbání všech členů řady mimo prvý:

$$p(r) \approx p^0 \left(1 + \frac{2\sigma V_m^l}{rRT}\right)$$

po úpravě pak

$$\frac{p(r) - p^0}{p^0} \approx \frac{2\sigma V_m^l}{r RT}$$

Rovnovážný tlak páry nad kapkou roste se zmenšováním jejího poloměru \rightarrow menší kapky se vypařují rychleji než větší. Obdobně závisí rozpustnost malých krystalů na jejich velikosti podle rovnice nazývané **Gibbsova – Freundlichova – Ostwaldova**:

$$c(r) = c^0 \exp\left[\frac{2\sigma V_m^s}{rRT}\right]$$

Zvýšení chemického potenciálu se zmenšováním objemu sledované fáze ovlivňuje i tvar krystalů tuhých látek, kde platí Curieho – Wulffův zákon:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = konst$$

kde σ_i je povrchová energie plochy o vzdálenosti h_i od středu krystalu. Proto plochy, které nesou nejmenší energii, jsou rozmístěny nejbližší středu krystalu a mají největší plochu. Vzdálenější plošky pak mají vyšší povrchovou energii a jsou méně vyvinuté.

Kelvinův zákon vysvětluje existenci jevu tzv. kapilární kondenzace a procesy vzniku zárodků nové fáze, jak o tom budeme mluvit později.

Kapilární kondenzace – kondenzace páry v pórech adsorbentů nastává při nižších tlacích, než je tlak páry nad rovinným povrchem (smáčí-li vznikající kapalina adsorbent).

3. Metody měření povrchové energie

Povrchovou energii, resp. povrchové napětí, lze snadno měřit u pohyblivých fázových rozhraní kapalina - plyn resp. kapalina – tuhá látka. Pro tyto případy je k dispozici řada metod, které lze rozdělit z hlediska dosažení stavu rovnováhy při měření na statické, semistatické a dynamické.

Statické metody měření povrchové energie

Při těchto metodách je dosaženo při měření rovnovážného stavu, získáváme tedy rovnovážné (termodynamicky definované) hodnoty povrchové energie. Do této skupiny patří metoda kapilární elevace, metoda sedící či visící kapky (bubliny), metoda vyvažování destičky a metoda rotující kapky. Všechny zde uváděné metody jsou velmi citlivé na mechanické rušení, proto je při přesných měřeních důležité odizolování měřicí soustavy od okolí, zejména mechanických podmětů (speciální odpružené stoly s hmotnou základnou).

Metoda kapilární elevace (deprese)

Pod zakřiveným povrchem kapaliny v kapiláře dochází při elevaci k vzestupu její hladiny nad okolní rovinnou hladinu (při depresi k poklesu) – viz Obr. 6. V rovnováze dojde k vyrovnání kapilárního tlaku p_σ s tlakem hydrostatickým, daným výškou sloupce kapaliny v kapiláře (u přesných měření je nutno provést korekci na hustotu plynné fáze ρ^g):

$$\begin{aligned} h(\rho^l - \rho^g)g &= p_\sigma \\ h(\rho^l - \rho^g)g &= 2\sigma/r_o \end{aligned}$$

V případě, že kapalina dokonale nesmáčí povrch kapiláry (o vnitřním poloměru r_o), není meniskus hladiny v kapiláře přesně polokulovitý a je třeba provést korekci na odklon síly spojené s povrchovým napětím od vertikály, ve které působí hydrostatický tlak (viz Obr. 7) – tuto korekci spojujeme s kontaktním úhlem ν (úhel smáčení), resp. jeho kosinem:

$$\sigma = \frac{h(\rho^l - \rho^g)gr_o}{2 \cos \nu}$$

Tato metoda je spíše využívána pro demonstrační účely než pro přesná měření (nelze ji snadno automatizovat).

Metoda studia tvaru kapky (bubliny) v gravitačním poli

Protože v gravitačním poli není tvar kapky nikdy kulově symetrický, je třeba v těchto případech řešit obecnou Laplaceovu rovnici, popisují tvar kapky dvěma poloměry:

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

Oba poloměry jsou definovány diferenciální funkcí závislosti zakřivení na výšce kapky (podle souřadnice z):

$$r_1 = \frac{[1 + (dz/dx)^2]^{3/2}}{d^2z/dx^2} \qquad r_2 = \frac{[1 + (dz/dx)^2]^{1/2}}{dz/dx}$$

Protože se jedná o diferenciální rovnice vyšších řádů, nejsou řešitelné analyticky a je nutno použít numerické metody podporované počítačem. S rozvojem digitální zobrazovací techniky a počítačů se tyto, tzv. **goniometrické metody**, staly nejpoužívanějšími metodami pro přesné měření povrchové energie, resp. povrchového napětí, ve variantách sedící i visící kapky (viz Obr. 8). Běžně je lze využít pro měření povrchového napětí kapalin v rozsahu $0,01$ až $2000 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ s přesností až $\pm 0,05 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Výhodou je i snadná temperace zařízení i na vyšší teploty, takže je používána např. pro měření povrchového napětí tavenin polymerů.

Wilhelmyho metoda vyvažování destičky

Tato metoda je založena na měření změny hmotnosti destičky (velmi tenké ve srovnání s její šířkou) způsobené kapalinou vzlínající po povrchu destičky díky jejímu smáčení po doteku s hladinou kapaliny (viz Obr. 9). Povrchové napětí se jednoduše určí ze změny hodnoty hmotnosti destičky dané dodatečnou silou F , nutnou na opětné vyvážení přesných vah (nutné váhy s přesností 10^{-6} g). Mimo potřeby přesných vah je problémem této metody určení přesného bodu dotyku dolní hrany destičky z inertního materiálu s vysokou povrchovou energií (Pt, sklo) s hladinou kapaliny. Metoda je použitelná v rozsahu povrchových napětí od 1 do $1000 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ s dosažitelnou přesností až $\pm 0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Metoda rotující kapky

Tato metoda je vhodná obzvláště pro měření mezifázového napětí dvou nemísitelných kapalin. Kapka kapaliny je vpravena do válce naplněného druhou kapalinou a válec je uveden do rotace o takové rychlosti, aby se kapka druhé kapaliny roztáhla do válečku, jehož poloměr r je mnohonásobně menší než jeho délka d (viz Obr. 10). Při konstantní rychlosti otáčení dojde k ustavení rovnováhy, přičemž poloměr roztažené kapky je v této rovnováze úměrný mezifázové energii kapalin podle vztahu:

$$\sigma = \frac{\omega^2(\rho_1 - \rho_2)r^3}{4}$$

Metoda je vhodná pro měření mezifázových napětí v rozsahu od 10^{-4} až $500 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Semistatické metody měření povrchové energie

Při těchto metodách pracujeme za podmínek blížících se rovnovážným, takže získané hodnoty povrchové energie, resp. povrchového napětí, jsou velmi blízké (prakticky totožné) hodnotám

rovnovážným. Z nejběžněji používaných metod jsou to metoda nejvyššího tlaku bubliny, metoda odtrhávání prstence a stalagmometrická metoda. Při všech těchto metodách se určují podmínky, za jakých soustava vypadává ze stacionárního stavu (blízkého rovnovážnému).

Metoda nejvyššího tlaku bubliny

Při této metodě je rostoucím přetlakem vytlačována bublina plynu na ústí kapiláry ponořené ve studované kapalině. S růstem bubliny se zmenšuje poloměr zakřivení a roste tak kapilární tlak, který musí být překonáván přetlakem. V okamžiku dosažení maxima přetlaku má bublina tvar polokoule a tudíž i minimální poloměr zakřivení, rovný vnitřnímu poloměru kapiláry r_0 (viz Obr. 11). Aktuálně určený maximální tlak je pak roven kapilárnímu tlaku pro příslušné zakřivení povrchu:

$$p_{\max} = p_{\sigma} = 2\sigma/r_0$$

Metodu lze použít i pro měření mezifázových napětí kapalin (vytlačuje se jedna kapalina do druhé). Měřitelný rozsah povrchového napětí je $10\text{-}100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ s dosažitelnou přesností až $\pm 0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

deNoüyho metoda odtrhávání prstence

Jedná se o modifikaci Wilhelmyho metody vyvažování destičky, v tomto případě má měřicí tělíčko tvar prstence o poloměru r_p (ze slitiny Pt-Ir), přičemž je měřena maximální síla nutná na odtržení prstence od hladiny měřené kapaliny (viz Obr. 12). Po ponoření prstence do kapaliny je tento pomalu z kapaliny vyzdvihován a díky kapilárním silám spolu s ním stoupá i sloupec kapaliny až do chvíle, kdy jeho hmotnost přesně odpovídá gravitační síle – to je max. síla F měřená na přených vahách. Odtud lze z rovnováhy mezi silou povrchového napětí a gravitační silou určit hodnotu povrchové energie:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r_p} \cdot k$$

Metoda vyžaduje pro přesné měření zavedení korekce k , určené experimentálně měřením se standardem. Rozsah měřených hodnot povrchových napětí je obdobný jako u Wilhelmyho metody od 1 do $1000 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, přesnost je poněkud nižší asi $\pm 0,05 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Metoda odtrhávání prstence ovšem nevyžaduje tak přesné váhy jako Wilhelmyho metoda a není zde ani problém s přesnou pozicí měřicího tělíčka vůči hladině kapaliny.

Stalagmometrická metoda

Stalagmometrie, jinak metoda vážení kapek, představuje velmi jednoduchou metodu měření povrchové energie na základě vykapávání měřené kapaliny z měrné kapiláry. Po odkápnutí několika kapek se učí jejich hmotnost a z ní hmotnost jediné kapky m , kterou kapilární síly právě udrží na ústí kapiláry o vnějším poloměru r_v (viz Obr. 13). Z rovnováhy gravitační síly a síly povrchového napětí se snadno určí hodnota povrchového napětí, pro přesná měření je opět nutné zavést empirické korekce k (nepravidelnosti vznikající v okamžiku odtržení kapky od ústí kapiláry):

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r_v \cdot \gamma / k$$

Metoda je použitelná v rozsahu povrchových napětí $0,1$ až $100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ s dosažitelnou relativní přesností až $\pm 0,5\%$.

Dynamické metody měření povrchové energie

Tyto metody umožňují studium nerovnovážných stavů ve vícefázových soustavách, které více odpovídají reálným technologickým procesům jako je mytí či praní nebo mazání pohybujících se součástí, provádění nátěrů apod. Základní úlohou těchto metod je spíše než měření povrchové energie či povrchového napětí určení smáčení tuhého povrchu kapalinou za dynamických podmínek – dynamický kontaktní (smáčecí) úhel, odtud zkratka DCA metody. V praxi jsou nejpoužívanější dynamické provedení goniometrických metod a dynamická Wilhelmyho metoda. Jisté specifikum představuje metoda oscilujícího paprsku, důležitá např. z hlediska nanášení nátěrových hmot stříkáním.

Důležitým výsledkem dynamického provedení měření je objevení se hystereze kontaktního úhlu (viz Obr. 14), kdy kontaktní úhel při vzestupu hladiny po tuhém povrchu (vzestupný, resp. advanced, kontaktní úhel) a zpětném poklesu (sestupný či receded kontaktní úhel) jsou odlišné. Tato hystereze je obvykle projevem chemické a fyzikální nehomogenity povrchu (studium čistoty povrchů, jejich drsnosti apod.), ovšem jednoznačné vztahy mezi hysterezí a stavem povrchu nebyly nalezeny a jsou stále předmětem studia v oblasti fyzikální chemie povrchů.

DCA – sedící či visící kapka

Dynamické provedení této metody spočívá v tom, že ve vzestupné fázi je kapalina dávkována do měřicího systému – kapka narůstá. V následném stadiu je kapka odsávána (zmenšuje se) a z hodnot obou kontaktních úhlů se pak usuzuje na stav studovaného povrchu či kapaliny.

DCA – dynamická Wilhelmyho metoda

V této úpravě klasické metody je destička zavěšena na vahách a proti ní se posouvá stolek s nádobkou s měřenou kapalinou – kapalina stoupá po povrchu destičky – měří se vzestupný (advanced) kontaktní úhel. Při obrácení děje se obrátí i meniskus kapaliny a kontaktní úhel se ustaví na hodnotě sestupného (receding) kontaktního úhlu (viz Obr. 15).

Metoda oscilujícího paprsku

Přes eliptický otvor je pod vysokým tlakem vytlačována kapalina v proudu ve tvaru daném šterbinou. Kapilární síly ovšem mění tvar paprsku kapaliny na výhodnější z hlediska minimalizace povrchové energie (válcový s kruhovým průřezem) – ovšem vlivem setrvačných sil dochází ke vzniku oscilací s charakteristickou frekvencí – na povrchu paprsku kapaliny se objevuje vlna (viz Obr. 16), jejíž délka je závislá na hodnotě nerovnovážného povrchového napětí.

Měření povrchové energie tuhých látek

U tuhých látek nelze termodynamicky vratně měnit velikost povrchu díky nevyhnutelné plastické deformaci a vznikajícím poruchám krystalické mřížky. Proto nelze v tomto případě použít výše uvedené metody (pouze nepřímo pomocí studia smáčení povrchu tuhé látky sadou standardních kapalin) a je nutno použít specifické metody.

Metoda nulového tečení

Tato metoda je vhodná pro měření plastických pevných látek v blízkosti teploty tání (např. kovy). Na proužky o šířce d významně větší než je jejich tloušťka se zavěsí odstupňovaně sada závaží a delší dobu se proužky temperují. Pouze ten proužek, na němž je zavěšeno závaží, jehož tíha se rovná přesně povrchovému napětí $F_g = \gamma \cdot d$, zachovává svou délku, ostatní se podle hmotnosti závaží buď zkracují či prodlužují (viz. Obr. 17).

Metoda štěpení

Tato metoda je naopak vhodná pro studium povrchové energie křehkých pevných látek, které se snadno štěpí, jako je např. slída. V látce se vytvoří trhlinka a měří se síla potřebná na její rozevření (viz Obr. 18).

Metoda rozpustnosti

Povrchovou energii tuhých látek lze rovněž odhadovat ze závislosti jejich rozpustnosti na velikosti krystalu podle Kelvinovy rovnice:

$$p(r) = p^o \exp \left[\frac{2\sigma V_m^l}{rRT} \right]$$

4. Adsorpční jevy

Změna koncentrace některých látek na fázovém rozhraní oproti objemu fáze se nazývá adsorpce. Adsorpce mění zejména povrchové napětí, ale např. u koloidních systémů mohou změny způsobené existencí adsorpčních vrstev (obzvláště nabitých adsorpčních vrstev) výrazně měnit chování celého systému.

Základy termodynamiky adsorpce – Gibbsova rovnice

Na rozhraní se koncentrují zejména ty látky, které snižují Helmholtzovu energii soustavy, tento děj se tedy nazývá **adsorpce**, přičemž adsorbované množství i -té složky soustavy na rozhraní oproti objemu fáze se vyjadřuje pomocí tzv. specifické adsorpce Γ_i

$$\Gamma_i = \frac{n_i - n_i' - n_i''}{S}$$

a označuje přebytek hmoty sledované složky na jednotku plochy fázového rozhraní. V uvedené rovnici n_i označuje celkové množství dané složky v soustavě a n_i' , n_i'' látková množství této látky v jednotlivých fázích.

Pro názornost budeme nyní studovat systém voda + alkohol + páry obou (' bude značit kapalnou fázi a '' plynnou fázi). Koncentrace vody v oblasti mezifází monotónně klesá z hodnoty c_1' na c_1'' (viz Obr. 19). Koncentrace alkoholu ve fázovém rozhraní prudce vzrůstá ve srovnání s koncentracemi v obou stýkajících se fázích – dochází k adsorpci alkoholu. Velikost adsorpce alkoholu lze vyjádřit veličinou jejího povrchového přebytku Γ_2 (na Obr. 19 odpovídá vyšrafované ploše):

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^0 [c_2(z) - c_2'] dz + \int_0^{+\delta''} [c_2(z) - c_2''] dz$$

Pro vodu jakožto rozpouštědlo jsou oba obdobné integrály až na znaménko totožné, takže výsledný povrchový přebytek Γ_1 je nulový - voda se na fázovém rozhraní neadsorbuje:

$$\Gamma_1 = \int_{-\delta'}^0 [c_1(z) - c_1'] dz + \int_0^{+\delta''} [c_1(z) - c_1''] dz$$

Protože velikost adsorpce na rozdíl od povrchové energie závisí na volbě dělicí plochy rozhraní, volí se tato situace jako definice vhodné dělicí plochy rozhraní - tedy tak, aby adsorpce rozpouštědla vycházela vždy nulová. Tato dělicí plocha se pak nazývá ekvimolární povrch vzhledem k první složce (rozpouštědlu).

Další výpočet Γ_2 lze zjednodušit předpokladem malé těkavosti složky 2 (vyšší alkohol), takže $c_2'' \sim 0$, tedy dělicí plochu rozhraní zvolíme navíc tak, aby příspěvek integrálu přes plynnou fázi do celkového povrchového přebytku byl zanedbatelný (viz Obr. 20). Pak celý výpočet povrchového přebytku přechází na jednoduchý vztah

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta}^0 [c_2(z) - c_2'] dz$$

Podle teorému o střední hodnotě integrálu lze tento výraz přepsat na tvar

$$\Gamma_2 = (c_2^{(s)} - c_2') \cdot \delta$$

kde $c_2^{(s)}$ je střední koncentrace složky 2 v povrchové vrstvě a $\delta \approx \delta'$ je efektivní tloušťka povrchové vrstvy. Pokud je adsorpce silná (a rozpustnost malá), tedy $c_2^{(s)} \gg c_2'$ pak lze velmi snadno povrchový přebytek určit ze vztahu

$$\Gamma_2 \approx c_2^{(s)} \cdot \delta$$

Složka 2 je tedy prakticky přítomna jen v povrchové vrstvě. Potom se rozdílnost ve složení objemu fází a povrchových vrstev projeví při změně velikosti povrchu tím, že se koná nejen mechanická, ale i chemická práce (se změnou velikosti povrchu se mění i koncentrace zde adsorbované látky). Obecně lze pak práci ψ nutnou ke změně velikosti povrchu o jednotku vyjádřit součtem obou příspěvků

$$\psi = \sigma + \sum \mu_i \Gamma_i$$

Pro uvedenou dvousložkovou soustavu, kdy se adsorbuje v mezifázi pouze jedna složka lze pak tuto rovnici psát zjednodušeně (index 2 pro adsorbující se složku je pro názornost vynechán)

$$\psi = \sigma + \mu \Gamma$$

Jedinou nezávisle proměnnou v tomto vztahu představuje chemický potenciál adsorbující se složky (resp. její koncentrace), takže derivací podle μ získáme

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma$$

protože práce spojená se změnou adsorpce souvisí se změnou chemického potenciálu

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\psi}{d\Gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{d\mu} = \mu \frac{d\Gamma}{d\mu}$$

Ize uvedenou diferenciální rovnicí upravit

$$\mu \frac{d\Gamma}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma$$

až na následující tvar vyjadřující závislost povrchové energie na adsorpci v povrchové vrstvě - **Gibbsova rovnice:**

$$d\sigma = -\Gamma \cdot d\mu$$

Zjednodušeně tato rovnice říká, že přebytek složky 2 v povrchové vrstvě (tedy její adsorpce, vyjádřená povrchovým přebytkem Γ) je směrnici poklesu povrchové energie při vzrůstu chemického potenciálu (tedy koncentrace) adsorbující se látky. Protože závislost chemického potenciálu na koncentraci v ideálně se chovajících soustavách vyjadřuje známý vztah

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln c_i$$

pak diferenciál chemického potenciálu adsorbující se složky bude

$$d\mu = RT \cdot d(\ln c) = RT \cdot dc/c$$

a po dosazení do Gibbsovy rovnice získáme závislost změny povrchové energie na koncentraci adsorbující se složky v roztoku

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{a protože} \quad \Gamma = (c^{(s)} - c) \cdot \delta$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta \frac{c^{(s)} - c}{c}$$

Z hlediska závislosti σ na c mohou nastat tři případy (viz Obr. 21):

1. $d\sigma/dc < 0$ pak se při adsorpci jedná o povrchově aktivní látku (PAL, tenzid), u které je adsorpce kladná. Povrchové napětí významně klesá, mnohdy až k 1/4 původní hodnoty. Povrchově aktivní látky jsou nejčastěji organické molekuly difilní povahy (molekula má lyofobní i lyofilní část).
2. $d\sigma/dc > 0$ pak dochází k tzv. negativní adsorpci - elektrolyty se snaží z povrchové vrstvy uniknout (vliv solvatace) a tak jejich koncentrace v povrchové vrstvě klesá a tím i roste mírně povrchové napětí (změna σ ovšem pouze okolo 1-2%).
3. $d\sigma/dc = 0$ nedochází k adsorpci ani ke změně povrchové energie (např. sacharosa) - povrchově inaktivní látky (pod tento název se zařazuje i předchozí případ).

Zde je nutno upozornit, že aktivita či inaktivita není vlastností dané látky, ale celé soustavy a především závisí na povaze fázového rozhraní. Obvykle se projevuje jako povrchově aktivní ta látka, která má nižší povrchové napětí.- viz Obr. 22, demonstrující, že voda, která klasicky hraje úlohu rozpouštědla, jehož povrchová energie je snižována povrchově aktivními látkami (např. kys. máselná) může za určité situace být sama povrchově aktivní látkou (pro taveniny anorganických solí).

Struktura a vlastnosti adsorpčních vrstev na rozhraní voda-vzduch

Zředěné adsorpční vrstvy

Pokud je adsorpce nízká (povrchový přebytek menší než $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$), chovají se ideálně jak objemy sledovaných fází, tak i povrchové vrstvy. Z podmínky rovnováhy pro ideálně se chovající systém (rovnost chemických potenciálů složek v objemu i v povrchu)

$$\mu_o^{(s)} + RT \cdot \ln c^{(s)} = \mu_o + RT \cdot \ln c$$

Ize odvodit vztah

$$c^{(s)}/c = \exp[(\mu_o - \mu_o^{(s)})/RT]$$

Tento vztah je obdobou Henryho rovnice, neboť výraz v exponenciále je pro konstantní teplotu rovněž konstantou. Pro případ, že adsorpce bude velmi silná, kdy platí $c^{(s)} \gg c$, lze přepsat Gibbsovu rovnici do tvaru:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma}{c} RT = \frac{c^{(s)}}{c} \delta RT = \text{konst.}$$

Povrchová energie je tedy v tomto případě lineární funkcí koncentrace c adsorbující se látky - s jejím vzrůstem klesá povrchová energie. Směrnicí této závislosti je pak hodnota výrazu $G = -d\sigma/dc$, pro svůj význam v povrchové chemii nazývaný **povrchová aktivita**. Tato skutečnost byla potvrzena i experimentálně a je zakotvena v empirickém **Traubeho pravidle**, které říká, že v homologické řadě organických látek vyvolá nárůstek řetězce o jeden uhlík 3 až 3,5 násobnou změnu G (viz Obr. 23).

Budeme-li adsorpční vrstvu považovat svým chováním za dvourozměrný plyn a jako tlak adsorpční vrstvy π zavedeme rozdíl povrchové energie kapaliny bez adsorpce a s adsorpcí ($\pi = \sigma_o - \sigma(I)$), pak tento tlak je v případě zředěných adsorpčních vrstev jednoznačnou funkcí povrchového přebytku Γ :

$$\pi = \Gamma \cdot RT$$

Zavedením veličiny plochy připadající na 1 mol látky v adsorpční vrstvě $S_m = 1/\Gamma$ výše uvedenou rovnici převedeme do tvaru stavové rovnice ideálního dvourozměrného plynu:

$$\pi S_m = RT$$

resp. po převodu na jednu molekulu (S_M je plocha zabraná v adsorpční vrstvě jednou molekulou)

$$\pi S_M = kT$$

Experimentální studium těchto filmů se provádí za pomoci tzv. Langmuirových povrchových vah (viz Obr. 24). Z experimentů bylo zjištěno, že pro většinu látek se při $\Gamma \rightarrow 0$ součin $\pi \cdot S_M$ blíží hodnotě $k \cdot T$ nezávisle na stavbě molekul studovaných látek. Tedy π není příliš závislé na kvalitě látky, zato Γ je na typu látky závislé silně. Z toho plyne, že rozhodujícím pro adsorpci není chování látek v povrchové vrstvě (tam je prakticky uniformní), ale chování látek v objemu roztoku - v rozdílu $\mu_o - \mu_o^{(s)}$ je určující μ_o . Opravdu u homologů bylo zjištěno, že jejich rozpustnost klesá v řadě vždy 3 až 3,5x a adekvátně vzrůstá adsorpce (viz Traubeho pravidlo).

Obecný popis adsorpčních vrstev - Szyszkowského rovnice

Szyszkowski na základě výsledků měření povrchového napětí roztoků karboxylových kyselin sestavil empirickou rovnici závislosti povrchového napětí na koncentraci látky v roztoku:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) = b \cdot \ln(A \cdot c + 1)$$

kde b je konstanta pro danou homologickou řadu látek (rovna $RT \cdot \Gamma_{\max}$ podle Gibbsovy rovnice), A je konstanta charakterizující konkrétní látku (zvětšuje se v homologické řadě 3 až 3,5x s každým dalším uhlíkem) a nazývá se **adsorpční aktivita**. Szyszkowského rovnice potvrzuje jak lineární závislost σ na c v oblasti nízkých koncentrací (Henryho oblast) a dále limitaci hodnoty povrchového napětí pro dostatečně vysoké hodnoty koncentrace adsorbující se látky. Při dostatečně nízkých koncentracích ($c \ll 1/A$) lze rozvést logaritmus do řady ($\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 + \dots$) a zanedbat všechny členy mimo prvního

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) \sim A \cdot b \cdot c$$

a po derivaci této rovnice podle koncentrace získáme již uvedenou Henryho rovnici pro povrchovou aktivitu

$$-\frac{d\sigma}{dc} = Ab \left(= \frac{\Gamma}{c} RT \right) \Rightarrow \Gamma = \frac{Ab}{RT} c$$

tedy lineární závislosti σ na c odpovídá i lineární závislost Γ na c .

Naopak pro dostatečně vysoké koncentrace ($c \gg 1/A$) se Szyszkowského rovnice zjednoduší na tvar

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) \sim b \cdot \ln(Ac) = b \cdot \ln A + b \cdot \ln c$$

Z Gibbsovy rovnice lze zjistit, že hodnota konstanty b odpovídá součinu $RT \cdot \Gamma_{\max}$. Protože b je pro danou homologickou řadu konstanta, plyne z toho, že plocha připadající na 1 molekulu v hustě zaplněné adsorpční vrstvě (označovaná jako S_l) nezávisí na délce řetězce molekuly - ty jsou tedy umístěny v rozhraní vertikálně a plocha S_l udává průřez uhlovodíkového řetězce. Pro karboxylové kyseliny byla tato hodnota určena z měření Γ_{\max} jako 0,21 nm² a tato hodnoty byla později potvrzena i rtg. difrakcí.

Univerzální tvar závislosti povrchového přebytku Γ na c v širokém rozsahu koncentrací lze získat derivací Szyszkowského rovnice

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{Ab}{Ac+1} = -RT \cdot \Gamma_{\max} \frac{A}{Ac+1}$$

spojením tohoto výrazu s Gibbsovou rovnicí ve tvaru

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{RT \cdot \Gamma}{c}$$

Lze získat důvěrně známý vztah pro jednovrstvou adsorpci, nazývaný Langmuirova izoterma:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{A}{Ac + 1}$$

Určení základních parametrů Langmuirovy rovnice z experimentálně získaného průběhu závislosti povrchového přebytku Γ na c ilustruje Obr. 25. V Szyszkowského rovnici lze koncentraci c nahradit povrchovým přebytkem Γ z Langmuirovy rovnice a výsledný vztah

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) = -RT \cdot \Gamma_{\max} \ln \frac{\Gamma_{\max}}{\Gamma_{\max} - \Gamma}$$

ukazuje, že pro $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\max}$ musí nutně povrchový tlak π neomezeně růst. To ovšem neodpovídá realitě, povrchový tlak dosahuje limity π_{\max} , při kterém dochází při dalším zmenšování plochy ke zborcení povrchového filmu a nasouvání jednotlivých vrstev přes sebe (viz Obr. 26). Pokud se mezi molekulami v adsorpčním filmu uplatňuje hlavně odpuzování, pak závislost povrchového tlaku π na ploše pro 1 molekulu popisuje Volmerova rovnice:

$$\pi(S_M - S_1) = kT$$

kteřá je dvourozměrnou obdobou stavové rovnice ideálního plynu s korekcí na vlastní objem molekul. Ze závislosti součinu $\pi \cdot S_M$ na π (viz Obr. 27) lze současně stanovit molekulovou hmotnost M a strukturu (plochu průřezu řetězce S_1) biologicky významných molekul v adsorpční vrstvě (aminokyseliny, bílkoviny apod.):

$$\pi \cdot S = S_1 \frac{m}{M} N_{Av} \pi + \frac{m}{M} RT$$

U aminokyselin byla určena hodnota plochy S_1 rovna $0,17 \text{ nm}^2$.

Typy povrchových filmů (adsorpčních vrstev)

Plynné filmy (G)

Řídí se již uvedenou stavovou rovnicí dvojrozměrného plynu, typickým příkladem jsou zředěné roztoky PAL.

Kapalné expandované filmy (L₂)

Plocha připadající na 1 molekulu je větší než plocha průřezu uhlovodíkového řetězce (S_M se pohybuje v rozmezí $0,5$ až $0,22 \text{ nm}^2$, povrchový tlak 10^{-2} až $10^0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$). Chovají se tlak hlavně uhlovodíky s rozvětveným řetězcem za nepříliš vysokých koncentrací.

Kapalné filmy (L₁)

Při vyšších koncentracích se již molekuly značně přibližují, S_M se blíží hodnotě S_1 (průřez uhlovodíkového řetězce). Snižuje se volnost pohybu molekul.

Pevné filmy (S)

Plocha pro jednu molekulu S_M dosahuje hodnoty S_1 , ztrácí se volnost pohybu molekul v adsorpční vrstvě. Filmy jsou schopné snášet velká napětí ve stříhu bez trvalé deformace, vytváří prakticky nepropustnou blanku na povrchu kapaliny (snížení vypařování prakticky na nulu). Pevný film od kapalného se snadno pozná tak, že se povrch kapaliny popráší jemným nesmáčivým práškem (mstek) a do poprášku se foukne. Kapalný film umožní prášku pohyb, pevný ne (maximálně dojde k rozlomení filmu a tvorbě „ker“).

Klasifikace povrchově aktivních látek (PAL)

Povrchově aktivní látky (surfaktanty, tenzidy) tvoří širokou skupinu různorodých látek, jejichž jediným pojítkem je snížení povrchové energie na fázovém rozhraní vlivem jejich adsorpce v této části soustavy. Nejobvyklejší způsob dělení vychází ze základní chemické povahy těchto látek - dělíme je na anorganické, organické a organosilikátové PAL. Vzhledem k aplikačnímu významu se dále budeme podrobněji věnovat skupině organických PAL.

Organické PAL jsou charakteristické tím, že jejich molekula má dipolní charakter. To znamená, že část molekuly je lyofilní a část lyofobní. Protože nejčastěji se tyto PAL používají v soustavách obsahujících vodu (procesy čištění a praní), lze říci že tyto molekuly obsahují hydrofilní část (polární funkční skupina, např. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) a hydrofobní část (uhlíkatý řetězec o vhodné délce), často nazývanou jako oleofilní část molekuly.

Protože i samotná skupina organických PAL je nesmírně široká, dělí se dále tyto látky podle vztahu k elektrolytické disociaci na **ionické** a **neionické** organické PAL. Ionické PAL se dále dělí podle povahy povrchově aktivního iontu na **anionické**, **kationické** a **amfionické** PAL. V praxi nejrozšířeni používanou skupinou organických PAL jsou dnes neionické PAL (cca 50% světové produkce PAL), dále v pořadí jsou anionické PAL (40% světové produkce), které byly ještě donedávna nejdříve používanými PAL, kationické tenzidy jsou díky své ceně používány podstatně méně (cca 8%) a amfionické pak mají hlavní oblast použití v kosmetice (cca 2% celosvětové produkce PAL).

Anionické PAL

Tato skupina PAL je charakteristická tím, že v roztoku jejich molekuly disociují za vzniku objemného organického aniontu, který je nositelem povrchové aktivity. Kationtem je obvykle některý z alkalických kovů či amonný kation.

- solí karboxylových kyselin=mýdla*, RCOO^-Me^+ tvoří nejdéle používanou skupinu PAL. Uhlíkový řetězec má obvykle délku 8-20 uhlíků. Jedná se o PAL se středně vysokou povrchovou aktivitou, které špatně pracují v kyselém prostředí (potlačení disociace organické kyseliny) a v silně tvrdé vodě (vznikají nerozpustné vápenaté soli).
- alkylarylsulfonany*, $\text{RArSO}_3^-\text{Me}^+$ představují nejvíce průmyslově využívanou skupinu anionických PAL. Díky své jednoduché výrobě jsou velmi levné a na rozdíl od mýdel mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí. Největší problém tak představuje jejich nízká biologická odbouratelnost.
- alkylsulfáty*, $\text{ROSO}_3^-\text{Me}^+$ jsou vlastně estery kyseliny sírové. Díky tomu mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí a na rozdíl od předchozí skupiny jsou i šetrnější vůči životnímu prostředí, ale jsou ovšem výrobně nákladnější. Do této skupiny patří jedna z nejznámějších PAL - dodecylsulfát sodný (SDS) se sumárním vzorcem $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$. Jinak obvyklá délka uhlíkového řetězce se v této skupině pohybuje od 10 do 18 uhlíků.
- alkylsulfonany*, $\text{RSO}_3^-\text{Me}^+$ mají obdobně dobrou biologickou odbouratelnost, jsou ovšem ještě nákladnější na výrobu než alkylsulfáty.
- fosfáty a estery kyseliny fosforečné* mají hlavní význam v pracích prostředcích, protože nejsou tak citlivé jako předchozí skupiny na tvrdou vodu (nevytváří nerozpustné vápenaté soli). Díky obsahu fosforu však jsou biologicky závadné - zvyšují eutrofizaci vod (růst sinic a řas) a proto se od jejich použití v pracích prostředcích ustupuje.

Kationické PAL

Obecně jak již bylo řečeno mají kationické PAL vysokou cenu a proto se používají na specifické účely jako např. inhibitory koroze, v dezinfekčních prostředcích, aviváže kondicionery v kosmetice.

- alkylaminy*, RNH_2 tvoří skupinu PAL s nízkou povrchovou aktivitou navíc silně omezenou v alkalickém prostředí (nízká disociace aminoskupiny).
- soli kvartérních amoniových zásad*, $(RNR_3')^+X^-$ tvoří nejpoužívanější skupinu těchto PAL, hlavní uhlovodíkový řetězec bývá délky 12 až 18 uhlíků, zbývající tři jsou buď methylové nebo ethylové skupiny. Jako anion se zde uplatňuje obvykle halogenidový anion. Nejznámější PAL této skupiny představuje cetyltrimethylammonium bromid (CTAB) se sumárním vzorcem $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$.
- soli pyridiniových zásad*, $RC_5H_5N^+X^-$ resp. $(RCHR')C_5H_5N^+X^-$ obdobně jako předchozí skupina vykazují dostatečně vysokou povrchovou aktivitu i v alkalickém prostředí a navíc při vhodné délce uhlovodíkového řetězce mohou mít i baktericidní účinky.

Amfoterní PAL

Molekula těchto PAL obsahuje i bazickou i kyselou funkční skupinu, takže podle pH prostředí může být nabita kladně či záporně. Typickým příkladem takových molekul a současně i povrchově aktivních látek jsou aminokyseliny, které se používají ve funkci PAL buď získané z přírodních materiálů nebo uměle syntetizované. Jako PAL tohoto typu účinkují i bílkoviny a z dalších přírodních molekul betainy. Vzhledem k jejich vysoké výrobní ceně jsou používány prakticky výhradně v kosmetice – šampony, tekutá mýdla, pěny do koupele.

Neionické PAL

Dnes nejrozšířenější skupina PAL je představována širokou škálou sloučenin, z nichž historicky nejstarší představují adiční produkty ethylenoxidu na různé organické molekuly (alifatické alkoholy, alkylfenoly, estery mastných kyselin či polymery).

- oxyethylenáty vyšších (mastných) alkoholů*, $RO(CH_2CH_2O)_nH$ představují jedny z prvních neionických PAL používaných v praxi, jejichž problémem je vysoká cena a špatná biologická odbouratelnost.
- oxyethylenáty esterů mastných kyselin*, $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$ mají podobné aplikační možnosti i nevýhody jako předchozí skupina.
- oxyethylenáty alkylfenolů*, $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ se staly díky své ceně nejrozšířenějšími průmyslovými PAL, ovšem obdobně jako předchozí skupiny trpí špatnou biologickou odbouratelností. Označení (průmyslový název) těchto tenzidů je Triton, doplněné dalšími údaji (zejména molekulová hmotnost, počet oxyethylenových jednotek apod).
- kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu* umožňují změnou poměru obou stavebních jednotek regulovat povrchovou aktivitu.
- oxyethylenáty sorbitolových esterů s mastnými kyselinami* představují další velkou skupinu průmyslově využívaných tenzidů s vlastnostmi řízenými počtem oxyethylenových jednotek v molekule – mezi nejznámější PAL z této skupiny patří Tweeny.
- alkypolyglykosidy*, APG představují nejprudčeji se rozvíjející skupinu PAL díky jejich příznivým povrchově aktivním i biologickým vlastnostem a v neposlední řadě i výrobní ceně, neboť jsou vyráběny z přírodního materiálu nepříliš složitými postupy.
- přírodní molekuly – glyceridy, glykosidy, sacharidy* jsou často využívány i přes svou vyšší cenu díky svým vlastnostem hlavně v kosmetice.

Tvorba micel

Micely jsou typem lyofilních koloidně disperzních soustav, kde koloidní částice (micela) vzniká jako asociát molekul PAL. Ve vodě vznikají primárně kulové micely tak, že vlivem odpuzivých interakcí hydrofobní části molekuly PAL s molekulami vody dojde k jejich uschování do kompaktního jádra, chráněného před vodným prostředím hydrofilními funkčními skupinami (viz Obr. 28). Optimální poloměr kulové micely odpovídá obvykle délce uhlovodíkového řetězce a **asociační číslo** (počet molekul PAL v micelle) desítkám až několik málo stovkám molekul PAL.

Schopnost vytvářet micely mají jen některé PAL, které mají vhodně vyvážené vlastnosti mezi hydrofobní a hydrofilní částí molekuly – jedná se PAL s tzv. pracími účinky, např. soli mastných kyselin C₁₂ až C₂₀, alkylsulfáty, alkylbenzensulfonáty, kvartérní amoniové soli. Rozpustnost těchto PAL není příliš vysoká (1 až 10 mM, u neionických i nižší). Vztah mezi hydrofobní a hydrofilní částí molekuly PAL vzhledem ke schopnosti vytvářet micely vyjadřuje tzv. hydrofilně-hydrofobní rovnováha (HLB), empiricky kvantifikovaná pomocí tzv. skupinových čísel B_i: $HLB = \sum B_i + 7$

Čím vyšší hodnoty HLB dosahuje, tím snadněji daná PAL tvoří micely. Vysoké hodnoty B_i dosahuje např. skupina –OSO₃Na (38,7), nízkou pak karboxylová skupina –COOH (2,1). Uhlovodíková část řetězce hodnotu HLB snižuje (každý uhlík o cca 0,475). SDS má tak HLB rovno 40, oleát sodný 20, ale samotná kyselina olejová pouze 1,0 a tudíž netvoří micely.

Micely vznikají v roztoku PAL až od určité koncentrace – **kritická micelární koncentrace** (CMC), přičemž samotný vznik micel je doprovázen výraznou změnou některých vlastností systému – povrchového napětí, vodivosti (u ionických tenzidů), viskozity, rozptylu světla atd. (viz Obr. 29). U běžných PAL jsou CMC i jejich závislosti na složení roztoku poměrně dobře prostudovány, např. SDS má hodnotu CMC při 25°C 8,1 mM a asociační číslo 80, CTAB pak má CMC při 30°C 15 mM a asociační číslo 50.

U ionických PAL závisí CMC rovněž na typu a koncentraci protiiontu c_i, jak vyjadřuje empirická rovnice

$$\log CMC = k_1 - k_2 \cdot \log c_i$$

Další přidavek PAL na CMC přechází rovněž do micel, v roztoku zůstává jen koncentrace volné PAL odpovídající CMC, nedochází tak ani např. k dalšímu poklesu povrchové energie. Protože tvorba micel závisí na teplotě (rozpustnost PAL je silně závislá na teplotě a micely mohou vznikat jedině tehdy, když je rozpustnost vyšší než CMC), vznikají micely jen při teplotě vyšší než je tzv. Krafftův bod T_K (viz Obr. 30), tedy teplota, při níž je rozpustnost PAL právě rovna CMC – u již zmíněného CTAB je např. Krafftův bod při cca 27°C. U neionických PAL existuje ještě další fázový přechod závislý na teplotě – tzv. „cloud point“ (bod zamlžení roztoku PAL), kdy při dostatečně vysoké teplotě naopak PAL začíná z roztoku vypadávat.

S rostoucí koncentrací PAL dochází ke změně geometrie micel, ty se protahují do tvaru elipsoidů až válců a nakonec přechází v plošné útvary, tzv. laminární (páskové) micely, tvořené dvěma vrstvami PAL orientovaných k sobě hydrofobní částí řetězce.

V prostředí o vlastnostech „oleje“ vznikají inverzní (obrácené) micely, jejichž vznik je založen na silné interakci mezi polárními skupinami – inverzní micely tak vznikají prakticky již od nejmenších koncentrací PAL v systému, neexistuje zde žádná CMC.

Solubilizace v micelách

Uhlovodíkové části molekul PAL v jádře micely vytvářejí prostředí obdobné kapalnému uhlovodíku – mají schopnost v sobě rozpouštět látky nerozpustné ve vodě. Např. oktan má

rozpustnost ve vodě jen 0,0015 hm.%, ale v 10%ním roztoku oleátu sodného jeho rozpustnost vzrůstá až na 2 hm.% - tento efekt je nazýván **solubilizace**. Největší schopnost solubilizace mají anizotropické micely, které solubilizací přechází na kulové, ale většího průměru než je čistá micela. Na solubilizaci je založen i prací efekt PAL – ve vodě nerozpustné nečistoty (tuky apod.) se solubilizují v micelách a jsou odnášeny ze systému společně s pracím roztokem. Solubilizace v micelách mění významně kinetiku chemických reakcí solubilizovaných molekul mezi sebou – **micelární katalýza** (např. emulzní polymerace). Pomocí micel lze do vodného reakčního systému dodat zde nerozpustný nepolární reaktant a na povrchu micely se pak reaktanty setkávají a dochází k vlastní reakci (micely nejsou statický, ale dynamický útvar – neustále se vyměňují molekuly PAL v roztoku a v micelách – dynamická rovnováha).

PAL netvořící micely mohou podobně jako např. polymerní látky pronikat do micel a vytvářet tzv. **smíšené micely**, obdobně jako v případě solubilizace nepolárních látek.

4. Rozhraní kondenzovaných fází

Na rozdíl od předchozích úvah o fázových rozhraních s plynnou složkou je v případě fázového rozhraní mezi kondenzovanými fázemi nutno uvážit, že mezimolekulové interakce v rozhraní jsou částečně vykompenzovány a to tím více, čím více jsou si stýkající se fáze podobné. Adsorpce PAL na fázových rozhraních tohoto typu může snižovat povrchovou energii podstatně výrazněji než v dříve diskutovaných případech, což má zásadní význam v řadě aplikací (smáčení, praní apod.).

S rostoucí rozpustností složek stýkajících se fází dochází k výraznému poklesu povrchové energie na fázovém rozhraní, přičemž v oblasti neomezené mísitelnosti povrchová energie klesá k nule – vymizení fázového rozhraní. Z uvedeného důvodu můžeme v případě fázových rozhraní mezi kondenzovanými fázemi pozorovat nejen pokles povrchové energie s teplotou (jako u fázových rozhraní s plynnou fází), ale i její vzrůst či existenci složitějších závislostí povrchové energie na teplotě. Tvar závislosti σ na T je v případě dvou omezeně mísitelných kapalin závislý i na tom, zda má daný systém horní či dolní kritickou rozpouštěcí teplotu (viz. Obr. 31).

Pro vyjádření závislosti energie fázového rozhraní na charakteru interakcí molekul složek stýkajících se fází byla zavedena veličina **adhezní energie** W_a , definovaná jako práce izotermního rozdělení dvou kondenzovaných fází podél mezifázového povrchu s jednotkovou plochou. Protože při tomto rozdělení vzniknou nová fázová rozhraní obou fází s plynnou složkou, lze adhezní práci vyjádřit

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$$

kde σ_{12} představuje povrchovou energii původního fázového rozhraní, které bylo zrušeno. Veličina adhezní energie tak vyjadřuje příbuznost stýkajících se fází, nebo též stupeň vykompenzování mezimolekulových interakcí na styku obou fází. Pro obtížně získatelnou veličinu σ_{12} existuje možnost jejího odhadu pro rozhraní mezi dvěma kapalinami (polární s povrchovou energií σ_1 a méně polární s povrchovou energií σ_2) na základě empirického Antonova pravidla:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$$

Použijeme-li Antonovo pravidlo pro výpočet adhezní energie, získáme vztah

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = 2 \sigma_2 = W_k(2)$$

tj. adhezní energie je pro tento případ rovna kohezní energii méně polární kapaliny $W_k(2)$ – při vytvoření nového povrchu vzniká tento povrch ne přesně na rozhraní obou kapalin, ale v méně polární fázi, na polární fázi pak zůstává adsorbovaná vrstva méně polární fáze.

Kohezní energie je tak podle předešlého rovna práci izotermního rozdělení dané fáze na dvě části s jednotkovými plochami fázového rozhraní s plynnou fází – tedy práce na vytvoření dvou nových povrchů dané fáze (práce na přerušení mezimolekulových interakcí v místě rozdělení) – vyjadřuje tedy míru interakce mezi molekulami jedné fáze.

Adsorpce na rozhraní kondenzovaných fází

V případě těchto fázových rozhraní vystupují jako PAL látky, které jsou schopné vyrovnat na rozhraní rozdíl v polaritě stýkajících se fází. Z tohoto úhlu pohledu je tedy opět preferována adsorpce difilních molekul, schopných vyrovnávat rozdíl polárnosti mezi vodou a libovolnou uhlovodíkovou fází („olejem“). Molekuly PAL se při tom orientují polární skupinou směrem do vodné fáze a uhlovodíkovým řetězcem na stranu „oleje“. Vzniklá adsorpční vrstva pak při dostatečné koncentraci PAL prakticky úplně stírá rozdíly v polaritě mezi oběma fázemi (viz Obr. 31).

Při adsorpci PAL rozpustných ve vodě lze pozorovat na rozhraní vody a „oleje“ obdobné závislosti jakona rozhraní voda - vzduch (Traubeho pravidlo, Szyszkowského rovnice), rovněž poklesy povrchové energie σ_{12} jsou obdobné (viz Obr. 32). Tyto závěry ale neplatí pro PAL rozpustné v „oleji“, u nichž je jejich vliv na hodnotu σ_{12} podstatně nižší. Naopak k ještě výraznějším snížením hodnoty σ_{12} dochází při použití PAL rozpustných v obou fázích. Mimo adsorpce se potom uplatní i snížení rozdílu polarity mezi stýkajícími se fázemi. takového snížení nelze dosáhnout ani na rozhraních typu voda - vzduch ani na rozhraních typu tuhá látka - kapalina. S poklesem rozdílu polarity tak vzrůstá vzájemná rozpustnost obou kapalin až do jejich úplného smísení.

V případě rozhraní tuhá látka – kapalina se orientují molekuly adsorbované PAL podle vlastností obou fází (viz Obr. 33). Při dostatečně vysoké koncentraci PAL vznikají „husté“ adsorpční vrstvy, které radikálně mění vlastnosti povrchů (praní, výroba vodou ředitelných barev apod.). Někdy se mimo fyzikální adsorpce může uplatnit i chemisorpce (specifické interakce na pomezí chemické vazby). Chemisorpce pak může obrátit i způsob adsorpce PAL podle její polarity – např. uhlovodíkové zbytky jsou obráceny do vodné fáze (specifická adsorpce polárních skupin na křemičitanech, sulfidech apod.) – dochází k „naolejování“ částice a ta se snaží minimalizovat kontakt s vodnou fází (přechází např. do pěny), čehož se používá např. při flotaci.

Smáčení a rozestírání

V třífázové soustavě je problematika popisu ustavující se fázové rovnováhy komplikována tvarem a počtem vyskytujících se fázových rozhraní, charakterizovaných z hlediska mezimolekulových interakcí hodnotami povrchových energií jednotlivých typů vyskytujících se fázových rozhraní. Pro zjednodušení budeme uvažovat, že složky, tvořící stýkající se tři fáze, jsou vzájemně nerozpustné (v praxi neexistující případ). Vhodnou soustavou takového typu je kapka kapaliny na pevné podložce za přítomnosti vzduchu (plynné fáze). Tvar kapky kapaliny (a tím i tvar fázového rozhraní) je obvykle blízký kulovému tvaru, platí-li podmínka

$$p_\sigma = 2\sigma/r \gg r(\rho' - \rho'')g$$

kap. tlak \gg hydrost. tlak

V tomto vztahu stejně jako v následujících bude dodržována konvence, že čárkované veličiny náležejí kapalině a dvojčárkované plynu.

Neplatí-li uvedená podmínka, deformuje se kulový tvar kapky (to bohužel platí prakticky pro všechny kapaliny v gravitačním poli Země), i když obecně kapka zůstává symetrická vůči svislé ose (viz Obr. 34), jak již bylo zmíněno v případě diskuze zakřiveného fázového rozhraní - obecný tvar Laplaceovy rovnice:

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

kde oba poloměry jsou definovány diferenciální funkcí závislosti zakřivení na výšce kapky (podle souřadnice z):

$$r_1 = \frac{\left[1 + (dz/dx)^2 \right]^{3/2}}{d^2 z / dx^2} \qquad r_2 = \frac{\left[1 + (dz/dx)^2 \right]^{1/2}}{dz/dx}$$

Současně je třeba uvažovat i vliv hydrostatického tlaku na tlak kapilární:

$$dp_p = (\rho' - \rho'')g \cdot dz$$

Z hlediska rovnováhy na existujících fázových rozhraních v diskutované soustavě je třeba uvážit tři různé plochy a jejich povrchové energie – σ_{sg} , σ_{lg} , σ_{sl} (viz Obr. 35). Základní charakteristikou této rovnováhy je pak úhel ν , který svírá tečna k povrchu l-g v místě jeho kontaktu s rozhraním s-l (místo, kde se stýkají všechny tři fáze) – **úhel smáčení** (kontaktní úhel). Podmínku rovnováhy pak kvantifikuje **Youngova rovnice**:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \nu$$

možná častěji uváděná ve tvaru:

$$\cos \nu = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$$

V závislosti na hodnotě úhlu smáčení ν mohou nastat tři případy smáčení:

1. $\nu < 90^\circ$ smáčení povrchu kapalinou; nastává, když $\sigma_{sg} > \sigma_{sl}$
2. $\nu > 90^\circ$ nesmáčení povrchu kapalinou; nastává, když $\sigma_{sg} < \sigma_{sl}$
3. rovnovážný úhel smáčení se neustavuje, kapka se roztéká na tenký film – úplné smáčení (rozestírání) nastává, když $\sigma_{sg} > \sigma_{sl} + \sigma_{lg}$

Změna energie soustavy spojená s pokrytím jednotkového povrchu tuhé látky rovinnou vrstvou kapaliny se nazývá práce rozestírání W_s , resp. rozestírací koeficient.

Do Youngovy rovnice lze za povrchové energie pro kondenzovaná fázová rozhraní dosadit z výrazu pro adhezni práci $W_a = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl}$

$$\cos \nu = \frac{W_a - \sigma_{lg}}{\sigma_{lg}}$$

Tento vztah umožňuje experimentálně určit adhezní práci W_a na rozhraní pevná a kapalná fáze. Protože $W_k = 2 \sigma_{lg}$, lze Youngovu rovnici dále přepsat do tvaru

$$\cos \nu = \frac{2W_a - W_k}{W_k}$$

a obdobně vyjádřit i rozestírací koeficient $W_s = W_a - W_k$. Odtud lze odvodit, že kapaliny s nízkou povrchovou energií dobře smáčí tuhé povrchy – to jsou například alifatické uhlovodíky. Většina kapalných kovů má naopak vysokou povrchovou energii a tedy špatně smáčí jiné než čistě kovové povrchy. Voda má povrchovou energii cca $72 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ díky polaritě svých molekul a proto dobře smáčí jen chemicky příbuzné látky (oxidy, silikáty) a ne organické látky.

Pro rozhodnutí, zda daný povrch lépe smáčí voda nebo „olej“ lze použít jednoduchou metodu selektivního smáčení. Při ní do soustavy s tuhým povrchem pokrytým „olejem“ přidáme kapku vody – pokud má kapka tendenci se roztékat, je povrch hydrofilní, pokud se ale snaží udržet kulový tvar, je povrch hydrofobní (viz Obr. 36).

Na závěr této kapitoly je třeba poznamenat, že Youngova rovnice platí pouze pro idealizovaný případ chemicky a fyzikálně homogenního povrchu, jaký v praxi vůbec neexistuje.

Drsnost povrchu

Drsnost povrchu významně ovlivňuje smáčivost povrchu tuhých látek. Drsnost se kvantitativně vyjadřuje koeficientem drsnosti k_d

$$k_d = \frac{S_{skut}}{S_{id}} = \frac{1}{\cos \chi}$$

kde χ je úhel, který svírá hrana nerovnosti s povrchem tuhé látky (viz Obr. 37).

Drsnost povrchu zesiluje jev smáčení – pokud kapalina smáčí povrch, pak jeho drsnost toto smáčení zvyšuje, pokud ale kapalina daný typ povrchu nesmáčí, pak drsnost povrchu nesmáčivost dále zvyšuje, což je kvantitativně interpretováno vlivem drsnosti na úhel smáčení

$$\cos \nu_{ef} = \frac{\cos \nu}{\cos \chi}$$

5. Adsorpce na rozhraní plyn – tuhá fáze

V této prakticky významné oblasti povrchových jevů (význam pro katalýzu) se omezíme pouze na případ fyzikální adsorpce do více vrstev, která je teoreticky poměrně dobře zpracovaná a i experimentálně dobře studovatelná.

Pro jednovrstvou adsorpci je použitelná již vícekrát zmíněná Langmuirova adsorpční izoterma, nejčastěji uváděná ve tvaru pro závislost stupně pokrytí povrchu θ na tlaku adsorbovaného plynu p adsorpčním koeficientu ω

$$\Theta = \frac{\omega p}{1 + \omega p}$$

Tato adsorpční izoterma poměrně často vyhovuje i pro nekomplikované případy chemisorpce, ale naopak pro popis fyzikální adsorpce není příliš vhodná, protože ta obvykle probíhá do více vrstev adsorbovaných molekul. V takovém případě je třeba použít jiný model adsorpční izotermy – izoterma BET (podle jmen autorů: Brunauer, Emmet a Teller). Při jejím odvození je nutno brát v úvahu několik současně se ustavujících rovnováh mezi jednotlivými adsorpčními vrstvami.

Model vícevrstvé adsorpce – izoterma BET

První adsorpční vrstva A_1 vzniká adsorpcí molekul plynu na volný povrch adsorbentu A_0 (povrch tuhé látky) pouze v úplném počátku adsorpce

$$k_1 p A_0 = k_{-1} A_1$$

Později ale zároveň i desorpcí molekul z následně se vytvářející druhé adsorpční vrstvy A_2 . Rychlost tvorby této první adsorpční vrstvy je pak v adsorpční rovnováze vyrovnána s rychlostí jejího zániku (v následujících vztazích jsou rychlostní konstanty indexovány podle příslušných adsorpčních vrstev a znaménko mínus zároveň označuje desorpci)

$$k_1 p A_0 + k_{-2} A_2 = k_{-1} A_1 + k_2 p A_1$$

Dokud se nezačne vytvářet třetí adsorpční vrstva, bude současně pro druhou platit

$$k_2 p A_1 = k_{-2} A_2$$

Odtud lze odvodit vztah pro stupeň pokrytá v druhé adsorpční vrstvě A_2

$$A_2 = (k_2/k_{-2}) p A_1$$

a protože nutně bude obdobný vztah platit i pro další adsorpční vrstvy, lze jej zobecnit

$$A_i = (k_i/k_{-i}) p A_{i-1}$$

Poměr obsazenosti dvou sousedních ploch je v rovnováze charakteristickou konstantou β (adsorpční koeficient) pro daný systém

$$\beta = A_i/A_{i-1} \Rightarrow \beta = (k_i/k_{-i}) \cdot p$$

Protože první vrstva je vždy vázána adsorpčními silami nejsilněji, zvýšíme adsorpční koeficient β násobením charakteristickou konstantou C :

$$C \cdot \beta = (k_1/k_{-1}) \cdot p$$

Pro jednotlivé obsazenosti povrchu lze pak psát vztahy

$$\begin{aligned} A_1 &= C \cdot \beta \cdot A_0 \\ A_2 &= \beta \cdot A_1 = C \cdot \beta^2 \cdot A_0 \\ &\vdots \\ A_i &= \beta \cdot A_{i-1} = C \cdot \beta^i \cdot A_0 \end{aligned}$$

Protože ale ani relativní velikosti povrchů A_0, A_1, \dots, A_i nelze přímo zjistit, určuje se jejich velikost na základě poměru hmotnosti molekul v úplné adsorpční vrstvě x_m (maximální naadsorbovatelné množství do všech možných vrstev) a aktuálně adsorbovaného množství x :

$$x/x_m = 1A_1 + 2A_2 + 3A_3 + \dots + iA_i$$

protože $(k_i/k_{-i})=1/p_0$ (p_0 je kondenzační tlak plynu za dané teploty), lze adsorpční koeficient vyjádřit pomocí tlaku adsorbujícího se plynu $p/p_0 = \beta$. Spojením všech těchto dílčích vztahů získáme konečný tvar izotermy BET – základní izotermy pro vícevrstvou adsorpci:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{C \cdot p}{(p_0 - p)[1 + (p/p_0)(C - 1)]}$$

Konstanta C (závislá na adsorpčním teple) určuje, jak silná bude adsorpce do první vrstvy. Pro velké hodnoty C vznikají další adsorpční vrstvy až po zaplnění prvé – na adsorpční izotermě se objeví „schod“. U velmi silných adsorpčních interakcí zasahujících i do dalších vrstev dochází k postupnému vzniku jednotlivých vrstev až po úplném zaplnění předchozí vrstvy – schodovitý průběh adsorpční izotermy (viz Obr. 38). Studium adsorpce plynů na povrchu tuhé fáze mimo jiné umožňuje určovat z hodnoty x_m skutečný povrch tuhé fáze.

Adsorpce na pórovitých površích – hystereze adsorpční křivky

Výše uvedený model vícevrstvé adsorpce, stejně jako dříve zmíněná Langmuirova adsorpční izoterma, jsou použitelné pro popis adsorpce pouze pro kompaktní povrchy. V případě pórovitých látek díky zadržování adsorbované látky v pórech dochází k výrazným odchylkám od těchto modelových adsorpčních izoterm. Nejvýraznějším jevem je, že se díky zadržení adsorbované látky v pórech nekryje křivka závislosti adsorpce na tlaku plynu pro případ, kdy je tlak zvyšován a následně snižován zpět k původní hodnotě – **hystereze adsorpční křivky** (viz Obr. 39).

Protože povrch kapaliny je v pórech zakřiven konkávně (viz Obr. 40), dochází ke snížení tlaku nasycené páry nad tímto povrchem podle Laplaceovy rovnice – k desorpci je tedy třeba větší snížení tlaku, než odpovídalo adsorpci. Z této změny lze pak z Kelvinovy rovnice určit velikost pórů. K tomu se experimentálně využívá studium adsorpce inertních plynů (N_2, Ar, Kr, n -butan, benzen), přičemž podle molekulové hmotnosti plynu má každý z nich limit maximální velikosti pórů, které lze z jeho adsorpce zjistit (u dusíku je to asi 20 nm). Pro studium větších pórů se používá rtuťová porozimetrie. Protože rtuť díky svému vysokému povrchovému napětí špatně smáčí většinu materiálů, vytváří se v pórech konvexní vydutí povrchu a aby se rtuť do pórů dostala, musí být přetlakem překonán kapilární tlak daný Laplaceovou rovnicí. Pro nejmenší přetlaky okolo 10^5 Pa se poloměr zaplňovaných pórů pohybuje okolo 7 μm , pro největší tlaky okolo 200 MPa pak 4 nm. Dochází tak k překryvu rozsahů rtuťové porozimetrie a plynové adsorpční porozimetrie, což umožňuje verifikaci výsledků obou metod. Podle fyzického tvaru pórů navíc dochází i k odlišným průběhům hystereze u adsorpčních křivek (viz Obr. 41), takže lze navíc odhadovat i tvar pórů i jejich zastoupení.

6. Teorie vzniku nové fáze

I když termodynamický náhled na proces vzniku tvorby nové fáze umožňuje pouze hrubý popis dějů, které v této situaci probíhají, základní principy tohoto pohledu umožňují snadné kvalitativní pochopení vlivu jednotlivých charakteristik systému jak na konečný výsledek, tak i na celkový průběh fázových přeměn. Proto se budeme v tomto úvodu do popisu fázových přeměn věnovat pouze jejich termodynamickému popisu, protože přesnější mechanistický popis vycházející z principů statistické termodynamiky a kvantové chemie má podstatně náročnější matematický aparát a dosud se intenzivně vyvíjí.

Homogenní nukleace

Aby mohla vůbec v nějaké homogenní soustavě vzniknout nová fáze, musí být nejprve vytvořen stabilní zárodek této nové fáze – **kritické nukleum**. Vznik tohoto nuklea je podmíněn vynaložením práce nutné jak na přenos hmoty z původní fáze do této nové fáze, tak i na vytvoření povrchu (fázového rozhraní) tohoto zárodku. Pro kulovou částici je tato práce snadno určitelná podle vztahu:

$$W(r) = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m^{\text{II}}} (\mu_{\text{II}} - \mu_{\text{I}})$$

První člen v této rovnici, související s tvorbou nového povrchu, je vždy kladný. Druhý člen, chemická práce spojená s přenosem hmoty mezi matečnou fází a nukleem může být i záporný v případě, že bude záporný rozdíl chemických potenciálů původní fáze μ_{I} a fáze nové μ_{II} . Tento rozdíl lze ovlivnit **přesycením** $\Delta\mu$, tzn. že koncentrace látky v matečné fázi je vyšší než odpovídá rovnovážnému stavu. Podle Laplaceovy rovnice je potenciál látky ve fázi pod zakřiveným fázovým rozhraním závislý na poloměru zakřivení - μ_r . Spojením jedné z Gibbs-Helmholtzových rovnic a Laplaceovy rovnice lze získat vztah pro závislost přesycení $\Delta\mu$ na velikosti zárodku nové fáze:

$$\frac{\Delta G}{V} = -p_{\sigma} = -\frac{2\sigma}{r}$$

a protože parciální molární Gibbsova energie je vlastně chemický potenciál, dostáváme se ke konečnému vztahu pro výše hledanou závislost:

$$\Delta G_m = \Delta\mu = -\frac{2\sigma}{r} V_m^{\text{II}}$$

resp. pro hledanou kritickou velikost r_c zárodku nové fáze (zárodek, který má stejnou pravděpodobnost růstu jako rozpadu):

$$r_c = \frac{2\sigma V_m^{\text{II}}}{|\Delta\mu|}$$

Protože práce na vytvoření zárodku o poloměru r je dána právě nutností vytvoření jeho povrchu

$$W(r) = 1/3 \sigma S$$

pak pro kritické nukleum bude tato práce (energetická bariéra pro vytvoření zárodku) rovna

$$W_c = \frac{16\pi\sigma(V_m^{\text{II}})^2}{3|\Delta\mu|^2}$$

Všechny zárodky, které jsou menší než kritický, jsou nestabilní, všechny, které jsou větší naopak dále rostou – **kondenzační (krystalizační) centra**. Zůstává zde otázka, jak vlastně může nukleum dosáhnout kritické velikosti, když, dříve než do ní doroste, rozpadne se. To je právě problém termodynamického pohledu, který neřeší jak nastává určitý stav v soustavě, pouze rozhoduje o energetické výhodnosti takového stavu. A už víme, že klasická termodynamika je vlastně věda o uplatnění těch nejpravděpodobnějších stavech a ty méně pravděpodobné jsou zde opomíjeny. Ovšem bez nich by nemohlo docházet k fázovým přechodům. Takže i když pravděpodobnost růstu podkritického nuklea je menší, než pravděpodobnost jeho rozpadu, není v žádném případě nulová a tak i podkritické nukleum může určitý časový interval růst – a to až na kritickou velikost, kdy se jeho šance na další růst výrazně zvětšuje. Nutno podotknout, že čím větší přesycení v soustavě nastává, tím větší šanci dosáhnout kritické velikosti má toto uvažované podkritické nukleum. Vlastní kinetika vzniku zárodků se řídí obdobnými vztahy jako kinetika chemických reakcí, rychlost je exponenciální funkcí výšky aktivační bariéry (práce na vytvoření kritického nuklea). Pro četnost J vzniku kritických zárodků tak platí

$$J = J_0 \exp(-W_c/kT)$$

kde konstanta J_0 je závislá na mechanismu tvorby zárodků a obvykle se vyjadřuje jako

$$J_0 = N_0/t_c$$

kde N_0 je počet molekul v objemové jednotce nově vznikající fáze a t_c doba života kritického zárodku.

Jakým způsobem se vlastně dosahuje přesycení ?

U fázového přechodu plyn \rightarrow kapalina (kondenzace par) je přesycení par dosažitelné zvýšením jejich tlaku, protože chemický potenciál je u ideálního plynu závislý na jeho tlaku:

$$\Delta\mu = RT \ln(p/p_0)$$

kde p je aktuální tlak par a p_0 je rovnovážná hodnota pro dané podmínky.

U fázového přechodu kapalina \rightarrow tuhá látka (krystalizace z taveniny) je přesycení dosažitelné podchlazením taveniny na základě závislosti Gibbsovy energie na teplotě podle vztahu

$$\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

odkud lze pro přesycení odvodit

$$\Delta\mu = -\Delta H_t \frac{\Delta T}{T_t}$$

kde veličiny s indexem t , jsou hodnoty pro tání dané látky za daných podmínek.

U krystalizace z roztoku, pro chemika významného fázového přechodu, je přesycení dáno zvýšenou koncentrací rozpuštěné látky oproti hodnotě odpovídající její rozpustnosti za daných podmínek (pro ideální soustavu):

$$\Delta\mu = RT \ln(c/c_0)$$

Tohoto stavu lze dosáhnout mnoha způsoby - ochlazením, pokud rozpustnost závisí významně na teplotě, změnou rozpouštědla, chemickou reakcí tvořící málo rozpustné sloučeniny apod.

Heterogenní nukleace

Pokud zůstaneme u posledního příkladu fázového přechodu – krystalizace z roztoku, víme už z laboratoře, že mnohdy i při vysokém přesycení nedochází k samovolnému fázovému přechodu, i když je termodynamicky uskutečnitelný. A což teprve, když přesycení je jen nízké? V takových případech obvykle fázový přechod velmi usnadní tzv. naočkování roztoku, tedy přidání krystalků látky, která má z roztoku vykristalovat. To je případ tzv. **heterogenní nukleace**, tedy situace, kdy zárodek nové fáze nemusí vznikat homogenním mechanismem (z matečné fáze), ale je od počátku v soustavě přítomen. Za takové situace neexistuje tak vysoká energetická bariéra pro přechod látky do nové fáze – heterogenní nukleace je energeticky výhodnější a proto mnohdy probíhá i na nečistotách přítomných v systému či dokonce na stěnách nádoby. Z hlediska usnadnění tvorby nové fáze je důležité, zda nově vznikající fáze smáčí povrch již existujícího zárodku. Pokud nesmáčí, nukleace probíhá klasicky homogenním mechanismem, pokud smáčí vytváří se podstatně menší zárodek pro další růst na již existujícím povrchu (viz Obr. 42). Z energetického hlediska je výška H nově vznikajícího zárodku na povrchu existujícího nuklea – ta totiž určuje objem zárodku nově vznikající fáze a ten čím je menší, tím je třeba méně energie na jeho vytvoření. Výška tohoto heterogenně vznikajícího zárodku je v přímém vztahu k jeho poloměru r :

$$H = r(1 - \cos \nu)$$

Objem příslušné kulové úseče je pak

$$V = 1/3 \pi H^2(3r-H) = 1/3 \pi r^3 (1 - \cos \nu)^2 (2 + \cos \nu) = 4/3 \pi r^3 f(\nu)$$

kde $f(\nu)$ představuje poměr objemu kulové úseče k objemu koule o stejném zakřivení povrchu. ve stejném poměru je pak i práce na heterogenní nukleaci vůči práci na kompletní tvorbu zárodku homogenní nukleací:

$$W_c^{\text{het}} = f(\nu) W_c^{\text{hom}}$$

Drsnost povrchu může dále zvyšovat smáčení a tím i usnadňovat nukleaci – proto je např. jako varné kamínky lépe používat porcelánové střepey (drsný povrch na lomu) než dokonalé skleněné kuličky.

Průmyslová výroba monokrystalů

Monokrystaly se průmyslově vyrábí z tavenin či roztoků, v případě tenkých vrstev kondenzací par (napařováním). Zonální tavba se používá zejména pro přечиšťování a odstranění poruch

v monokrystalech. Monokrystal je protahován úzkou pecí, která zahřívá pouze jeho část k teplotě tání – v této zóně se hromadí nečistoty, po průchodu monokrystalu pecí dochází opět k vychladnutí a rekrytalizaci obvykle s menším počtem poruch.

Výroba z tavenin

- 1) *Izotermické metody* – zárodečný krystal se ponoří do taveniny o teplotě tání a nechá se samovolně růst. Růst je pomalý (malá výtěžnost), ale krystal má málo poruch.
- 2) *Metody s teplotním gradientem* – zárodek se dotkne povrchu taveniny a pomalu je vytahován do výšky – Teplo se odvádí přes zárodečný krystal. tavenina se ochlazuje a krystalizuje. Růst krystalu je v tomto případě rychlejší, ale zároveň se objevuje více poruch.

Výroba z roztoků

- 1) *Nízkotlaké metody* – využívá se dvou spojených nádob s různou teplotou, v té chladnější je umístěn rostoucí monokrystal. Roztok nasycený při teplotě teplejší nádoby cirkuluje mezi nimi.
- 2) *Vysokotlaké metody* – používá se pro špatně rozpustné látky. Pracuje se v jediné nádobě, která má vyhřívané dno, horní část kam stoupá nasycený horký roztok je chladnější a dochází zde ke krystalizaci na zárodku.

Topochemické reakce

S fázovými přechody úzce souvisí i heterogenní reakce, jejichž specifickým případem jsou **topochemické reakce**. Při těchto reakcích je reakční zónou ne objem fáze, ale pouze fázové rozhraní., přičemž při reakci dochází současně k fázové (krystalografické) přeměně. Tyto reakce obvykle probíhají za vysokých teplot – rozklad anorganických látek (uhličitany, tvorba oxidů).

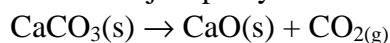
Topochemická reakce je vždy zahájena tvorbou zárodků nové fáze v omezených oblastech fáze původní – to je energeticky nejnáročnější a tudíž kineticky nejpomalejší reakční krok. Následující stadia jsou již rychlejší, protože vzniklé zárodky nové fáze (resp. vznikající fázové rozhraní) působí jako katalyzátor.

Celý průběh reakce rozdělujeme na tři stadia:

- 1) *inkubační perioda* – tvorba zárodků, nízká rychlost
- 2) *autokatalytická perioda* – rychlý růst mezifázového rozhraní katalyzujícího další průběh
- 3) *perioda usměrněné fronty reakce* – po dosažení max. rychlosti se začíná mezifázové rozhraní vlivem velkého úbytku původní fáze opět zmenšovat a tím klesá i rychlost reakce

Podle těchto tří stadií má i kinetická křivka topochemické reakce svůj charakteristický tvar (viz Obr. 43). Rychlost limitující kroky mohou být různé – obvykle to bývá vlastní chemická reakce, adsorpce, difúze či změny krystalové mřížky.

Typickým příkladem topochemické reakce je tepelný rozklad uhličitanu vápenatého:



která probíhá tímto mechanismem:

