

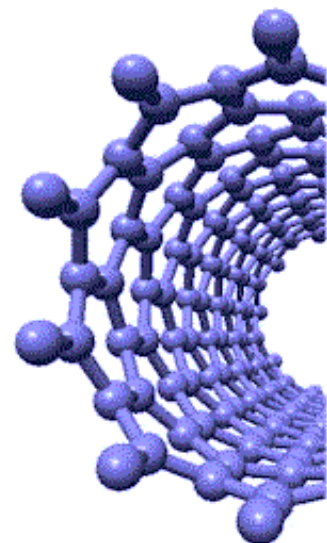


TECHNICKÁ  
UNIVERZITA  
V LIBERCI

## Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

[nano.tul.cz](http://nano.tul.cz)

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu  
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů  
na Technické univerzitě v Liberci



## Termodynamika fázových rozhraní

**Mezifázové (povrchové) napětí** ( $\gamma$ ) je práce ( $w$ ), potřebná k jednotkovému zvětšení plochy mezifázového rozhraní ( $S$ )

$$\gamma = \frac{dw}{dS} \quad \Rightarrow \quad dw = \gamma dS$$

Odhadové metody: Pro odhad povrchového napětí organických kapalin se používá **parachor**

$$[P] = \frac{M\gamma^{1/4}}{\rho^l - \rho^g}$$

kde  $M$  je molární hmotnost,  $\rho$  hustota v příslušné fázi (hustotu v plynné fázi je dostatečně daleko od kritického bodu možné zanedbat). Pro parachor byly vypracovány tabulky funkčních příspěvků, např. Vogel A.I.: J. Chem. Soc. 1833, 1948.

Zdroje dat: Cdata

Jasper, J.J.: The Surface Tension of Pure Liquid Compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 841, 1972.

Hodnoty parachoru tabelovali např.

Escobedo J., Mansoori G.A.: Surface Tension Prediction for Pure Fluids, AIChE J., 42, 1425-1433, 1996.

**Teplotní závislost** povrchového napětí je možné určit z parachoru, přesnější vystižení poskytuje **Eötvösova rovnice**

$$\gamma(V^l)^{2/3} = k(T_c - T - \delta)$$

kde  $V^l$  je molární objem kapalné fáze,  $T_c$  kritická teplota a konstanta  $\delta$  má pro většinu látek hodnotu 6 K.

**Povrchové napětí směsí** lze také odhadnout na základě parachoru

$$\gamma^{1/4} = \rho^l \sum_{i=1}^k \frac{x_i \gamma_i^{1/4}}{\rho_i^l}$$

$\rho_i^l$  je hustota kapalné složky a  $\rho^l$  hustota směsi. Pro zředěné roztoky se ke korelaci dat o povrchovém napětí používá **Szyszkowského rovnice**

$$\gamma = \gamma^\circ - a \ln(1 + bc)$$

kde  $\gamma^\circ$  je povrchové napětí čistého rozpouštědla,  $a$ ,  $b$  jsou parametry a  $c$  koncentrace.

Vliv **zakřiveného mezifázového rozhraní** se projeví v rozdílu tlaků na obou stranách rozhraní (ve fázích  $\alpha$  a  $\beta$ )

$$\gamma dS = dw^\alpha - dw^\beta = p^\beta dV - p^\alpha dV \quad \Rightarrow \quad p^\beta - p^\alpha = \gamma \kappa$$

kde  $\kappa = dS/dV$  je střední křivost povrchu, charakterizovaná dvěma hlavními poloměry křivosti  $R_1$  a  $R_2$ ,  $\kappa = 1/R_1 + 1/R_2$ . Vztah pro rozdíl tlaků (**Laplaceovu-Youngovu rovnici**) je možné použít např. při popisu kapilární elevace/deprese (pro kulovité rozhraní s poloměrem  $r$  platí  $\kappa = 2/r$  – kulovité rozhraní je ovšem vhodnou aproximací pouze pro nesmáčivé kapaliny). Termodynamická podmínka rovnováhy vyžaduje kromě rovnosti teplot i rovnost molární Gibbsovy energie ve fázích  $\alpha$  a  $\beta$ ,  $G^\alpha = G^\beta$

$$\begin{aligned} dG^\alpha &= -S^\alpha dT + V^\alpha dp^\alpha & dG^\beta &= -S^\beta dT + V^\beta dp^\beta = -S^\beta dT + V^\beta (dp^\alpha + \gamma d\kappa) \\ dG^\alpha &= dG^\beta & \Rightarrow & (S^\beta - S^\alpha) dT - (V^\beta - V^\alpha) dp^\alpha = V^\beta \gamma d\kappa \end{aligned}$$

Při konstantní teplotě platí např. v systému kapalina – pára (kapičky v parní fázi)

$$-(V^l - V^g) dp^\circ = V^l \gamma d\kappa$$

kde  $p^\circ$  je tlak nasycených par. Po integraci s použitím stavové rovnice ideálního plynu v parní fázi dostaneme **Kelvinovu rovnici**, podle které je tlak nad kapkou  $p_r^\circ$  vyšší než nad rovnou hladinou  $p_\infty^\circ$  (nekonečný poloměr křivosti)

$$RT \ln \frac{p_r^\circ}{p_\infty^\circ} = V^l \gamma \kappa$$

Malé kapičky se proto snáze vypařují a velké dále rostou na jejich úkor. Stejný závěr vyplývá i pro malé krystalky v disperzních systémech. Ve vícesložkových systémech (roztocích) je možné použít ekvivalent Kelvinovy rovnice, kde místo tenzí vystupují aktivity složek: aktivity lze ve většině případů nahradit koncentracemi.

**Kohezní práce** je práce potřebná na roztržení sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu,  $w_k = 2\gamma = 2\gamma^{lg}$ .

**Adhezní práce** je práce potřebná k odtržení jednotkové plochy kapaliny od pevné fáze,  $w_a = \gamma^{lg} + \gamma^{sg} - \gamma^{sl}$ . Rozdíl mezi adhezní a kohezní prací (**rozestírací koeficient**  $S_R = \gamma^{sg} - \gamma^{lg} - \gamma^{sl}$ ) rozhoduje o tom, jestli kapalina smáčí nebo nesmáčí příslušnou pevnou fázi. Pokud je rozestírací koeficient záporný, vytvoří kapalina na tuhém povrchu kapku, jejichž tvar je určen z bilance mezipovrchových napětí (**Youngova rovnice**)  $\gamma^{sg} = \gamma^{lg} \cos \vartheta + \gamma^{sl}$ , kde  $\vartheta$  je úhel smáčení.

### Adsorpce na fázovém rozhraní

Příčinou značného ovlivnění mezifázového napětí je preferenční shromáždění částic rozpuštěné látky v tenké povrchové vrstvě – **adsorpce**. Příslušná změna mezifázového napětí se označuje jako povrchový tlak

$$\pi = \gamma - \gamma^o$$

Adsorpci je možné charakterizovat relativním přebytkem rozpuštěné látky (podílem látkového množství rozpuštěné látky v povrchové vrstvě a v objemu rozpouštědla). Aby byla povrchová vrstva přesně určena, volí se její rozměr tak, aby rozpouštědlo (látka v přebytku) měla tento poměr jednotkový. Mezi relativní adsorpcí  $\Gamma_{i,1}$  a mezifázovým napětím platí **Gibbsova adsorpční izoterma**

$$\Gamma_{i,1} = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_T = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial (RT \ln a_i)} \right)_T \approx - \frac{c_i}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_i} \right)_T$$

Experimentální data o adsorpci jsou zpravidla vyjadřována ve formě adsorpční izotermy: závislosti adsorbovaného množství  $a$  na tlaku (v případě adsorpce z plynné fáze) nebo na koncentraci (v případě roztoků).

**Freundlichova izoterma**

$$a = kp^{1/n}$$

kde  $k, n$  jsou konstanty klesající s teplotou,

**Langmuirova izoterma**

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp}$$

kde  $a_m$  je maximální adsorbované množství a  $b$  konstanta,

**Izoterma BET**

$$a = a_m \frac{Cp_{rel}}{(1 - p_{rel})[1 + (C - 1)p_{rel}]}$$

kde  $p_{rel} = p/p^o$  a  $C$  je konstanta. Izoterma BET předpokládá adsorpci ve více vrstvách.

Důsledkem adsorpce na elektricky nabitým povrchu pevné látky je rozdíl potenciálů povrchu a objemu roztoku – **elektrická dvojvrstva**. Tato adsorpce je vždy vícevrstvá, protože kromě adsorpčních sil se při ní uplatňují dlouhodobé elektrostatické síly, které rozhodují o velikosti difúzní části elektrické dvojvrstvy.

### Úkol 9:

Látka A je odstraňována z vodného roztoku adsorpcí na aktivním uhlí. Ve dvou pokusech byly k 250 ml roztoku přidány 3 g adsorbentu

- původní koncentrace  $c_A^o = 0,5$  mol/l, po adsorpci  $c_A = 0,35$  mol/l
- původní koncentrace  $c_A^o = 1$  mol/l, po adsorpci  $c_A = 0,8$  mol/l

Určete konstanty Langmuirovy adsorpční izotermy (pozor na správné jednotky).