

## TERMODYNAMICKÝ POPIS NANOSYSTÉMŮ

JINDŘICH LEITNER a MICHAL KAMRÁDEK

*Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Jindrich.Leitner@vscht.cz*

Došlo 7.11.12, přijato 2.4.13.

Klíčová slova: fázová rozhraní, heterogenní rovnováhy, Laplaceova rovnice, Kelvinova rovnice, Gibbsova-Thomsonova rovnice, Ostwaldova-Freundlichova rovnice

### Obsah

1. Úvod
2. Historické kořeny
3. Termodynamický popis povrchů a fázových rozhraní
4. Rovnovážné podmínky v soustavách s významným vlivem fázového rozhraní
  - 4.1. Rovnováha mezi čistou kapalnou látkou a plynnou fází; Kelvinova rovnice
  - 4.2. Rovnováha mezi čistou pevnou látkou a taveninou; Gibbsova-Thomsonova rovnice
  - 4.3. Rovnováha mezi čistou pevnou látkou a kapalným roztokem; Ostwaldova-Freundlichova rovnice
5. Závěr

### 1. Úvod

Heterogenní systémy s výrazným vlivem fázových rozhraní, např. disperzní soustavy (pěny, aerosoly, emulze, suspenze) nebo nanostrukturované materiály (volné nanočástice a nanovlákná, nanozrné, nanokompozitní a nanoporézní materiály), se uplatňují v řadě oborů, počínaje chemií a chemickým inženýrstvím, přes materiálové inženýrství, biochemií a farmacií až po geochemii a chemii životního prostředí. Není proto divu, že takové systémy byly předmětem badatelského zájmu již v 18. století<sup>1</sup>. Rozsáhlé empirické zkušenosti s koloidními soustavami a tzv.

kapilárními jevy (capillary action) byly později zobecněny a na jejich základě pak byly formulovány obecně platné fyzikální zákonitosti, z kterých vycházejí i současné teoretické přístupy.

Cílem tohoto příspěvku je v kondenzované a přehledné formě přiblížit problematiku povrchů/rozhraní a jejich vliv na polohu rovnováhy v jednosložkových systémech. Na základě principů Gibbsova konceptu fázových rozhraní jsou odvozeny rovnovážné podmínky pro rovnováhy kapalina-plyn, pevná látka-tavenina a pevná látka-kapalný roztok, které jsou interpretovány v kontextu s historickými vztahy, a to s Kelvinovou rovnicí, Gibbsovou-Thomsonovou rovnicí a Ostwaldovou-Freundlichovou rovnicí. Vliv fázových rozhraní na polohu rovnováhy je názorně dokumentován zvýšením tenze nasycených par nad nanokapkami, snížením teploty tání pevných nanočástic a zvýšením rozpustnosti pevných nanočástic v kapalných rozpouštědlech.

### 2. Historické kořeny

Jak již bylo v úvodu zmíněno, historie představovaného oboru je bohatá a počátky lze vysledovat již v 18. století<sup>1</sup>. Prvním, skutečně zásadním počinem se zcela fundamentálním dopadem do tehdejší budoucnosti jsou dvě nezávislé studie, jedna anglického fyzika (fyziologa a lingvisty) Thomase Younga<sup>2,3</sup> a druhá francouzského matematika (astronoma) Pierra Simona Laplace<sup>4</sup> z roku 1805 resp. 1806. Na základě kapilárních jevů první z uvedených autorů formuloval koncept povrchového napětí<sup>a</sup> jako výslednice sil působících v povrchové vrstvě kapaliny (povrch kapaliny = elastická membrána), přičemž v důsledku převažujících kohezčních sil dochází ke kontrakci, tedy ke zvýšení tlaku na konkávní straně fázového rozhraní kapalina-plynná fáze. Matematik Laplace současně (a nezávisle) předložil rozsáhlou matematickou analýzu tohoto jevu. Laplaceova (Laplaceova-Youngova resp. Youngova-Laplaceova) rovnice, tak, jak ji pro sférické kapky o poloměru  $r$  známe v současné podobě<sup>5</sup>:

$$\Delta p = 2\gamma_{lg}/r \quad (1)$$

kde  $\Delta p$  je rozdíl tlaků uvnitř a vně kapky a  $\gamma_{lg}$  je povrchová energie kapaliny, v původních pracích<sup>2-4</sup> uvedena není.

<sup>a</sup> Definice a interpretace termínů povrchová práce  $w$  (surface work), povrchová energie  $\gamma$  (surface energy), povrchové napětí  $\sigma$  (surface tension) a povrchový stres  $f$  (surface stress) nejsou v české i anglicky psané literatuře vždy správné a konzistentní a v mnoha případech jsou rozdíly mezi fyzikální podstatou těchto veličin ignorovány. Příčinou je zejména odlišné chování povrchů kapalin a povrchů pevných látek (viz část 3) a ku prospěchu není ani užívání různých, často zcela opačných, symbolů.

Ještě v 19. století navázala na tyto práce řada světoznámých vědců proslavených i v jiných oblastech přírodních věd (např. Gauss, Maxwell, Poisson, Dupré, Thomson – lord Kelvin nebo Strutt – baron Rayleigh). Posledně jmenovaný na základě virtuálního termodynamického cyklu ukázal<sup>6</sup>, že v případě kapalin je isotropní povrchové napětí  $f_{lg}$  (síla působící v povrchu kapaliny) číselně rovno práci nutné k vytvoření nového povrchu  $\gamma_{lg}$  (dnes ne zcela přesně označované jako povrchová energie), a proto lze v rovnici (1) nahradit povrchové napětí z fyzikální podstaty odlišnou povrchovou energií. Toto však neplatí pro povrch pevných látek<sup>7–10</sup>, kde v důsledku anisotropie krystalových rovin je povrchové napětí tensorem 2. řádu a korektní forma Laplaceovy rovnice je značně komplikovaná<sup>10</sup>. Pro isotropní pevné látky ve tvaru koule o poloměru  $r$  platí rovnice (1) s tím, že namísto  $\gamma_{sg}$  uijeme povrchové napětí  $f_{sg} \neq \gamma_{sg}$ .

Výsledky studií Younga a Laplace inspirovaly Williama Thomsona<sup>b</sup> (cit.<sup>11</sup>) k teoretickému odvození rovnovážné podmínky mezi kapalnou a plynnou fází jednosložkového systému, které jsou odděleny zakřiveným rozhraním. Na základě bilance hydrostatických tlaků v rámci jevu kapilární elevace a s využitím Laplaceovy rovnice (1) odvodil vztah, který je v soudobé notaci pro sférické rozhraní o poloměru  $r$  obvykle uváděn ve tvaru<sup>12</sup>:

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\gamma_{lg}}{r} \frac{V_m^{(l)}}{RT} \quad (2)$$

Tento vztah kvantifikuje zvýšení tenze nasycených par nad zakřiveným rozhraním ( $p_r$ ) vzhledem k tenzi nasycených par nad rozhraním rovinným ( $p_\infty$ ). Poznamenejme, že Kelvinova rovnice byla odvozena z rovnice Laplaceovy, což je obecně možné pouze pro rovnováhu (l)-(g) s ohledem na rovnost číselných hodnot  $\gamma_{lg}$  a  $f_{lg}$ . Řada pozdějších prací upozorňuje na významná zjednodušení, které rovnice (2) předjímá (nestlačitelnost kapalně fáze, popis plynné fáze jako ideálního plynu a nezávislost povrchové energie na křivosti povrchu), která však lze, tam kde je to třeba, v rámci odvození snadno implementovat.

V létech 1875–1878 publikoval americký fyzik a matematik Josiah Willard Gibbs své stěžejní dílo<sup>17,18</sup> věnované termodynamice heterogenních systémů *On the Equilibrium on Heterogeneous Substances*. V práci jsou předloženy a matematicky zpracovány základy rovnovážné chemické termodynamiky, které jsou v prakticky nezměněné podobě akceptovány i v současnosti. V rozsáhlé části nazvané *Theory of Capillarity* (více než třetina z celého textu) je předložen Gibbsův koncept fázových rozhraní a odvozeny rovnovážné podmínky pro heterogenní sys-

témy s významným vlivem fázových rozhraní. I když je pevným látkám v Gibbsově práci věnována menší pozornost, je i pro ně zde vytvořen solidní základ (zminěna fyzikální odlišnost a číselná nerovnost povrchové energie a povrchového napětí pevných látek, dokázána nerovnost chemických potenciálů v pevné částici a jí obklopující fluidní fázi atd.). Gibbsův přístup pro rovnováhu mezi pevnou a fluidní fází s účastí fázového rozhraní byl později rozpracován řadou autorů, např.<sup>19–24</sup>, a aplikován pro různé praktické výpočty.

Jistě na počest zcela zásadního Gibbsova příspěvku v oblasti rovnováh s výrazným vlivem fázových rozhraní se v literatuře velice frekventovaně objevují dva termíny: Gibbsova-Thomsonova rovnice resp. Gibbsův-Thomsonův efekt<sup>25–30</sup>. Gibbsova-Thomsonova rovnice je nejčastěji vnímána jako závislost teploty tání na rozměrech volných malých částic (nanočástic), lamelárních krystalů resp. pevných látek omezených v nanopórech<sup>c</sup>. Pro sférickou nanočástici o poloměru  $r$  lze Gibbsovu-Thomsonovu rovnici uvést např. v následujícím tvaru<sup>29</sup>:

$$T_r^F = T_\infty^F - \frac{2\gamma_{sl}V_m^{(s)}}{\Delta S_m^F r} \quad (3)$$

kde  $\gamma_{sl}$  představuje mezifázovou energii na rozhraní mezi pevnou látkou a její vlastní taveninou.

Jednoznačná identifikace druhého jména v označení rovnice je problematická. Někteří autoři se domnívají, že se jedná o Williama Thomsona (lorda Kelvina), který odvodil dříve zminěnou Kelvinovu rovnici postihující vliv velikosti kapky na tenzi nasycených par. Druhým adeptem je Joseph John Thomson, který ve svém díle<sup>31</sup> v paragrafu 130 nazvaném *Effect of surface tension on the freezing point* uvádí: „If a portion of a drop of water freezes, the formation of the ice will cause a diminution in the surface of separation of the water and air if the ice rises to the surface of the drop, to balance this however we have two fresh surfaces formed where the ice meets the water and air; the diminution in the first surface would tend to promote freezing, the formation of the other two would tend to prevent it, but as we do not know the surface tension between ice and water and between ice and air we cannot calculate which of these tendencies would have the upper hand.“.

Vlivem povrchu na rozpustnost částic malých rozměrů (nanočástic) se zabýval již zmiňovaný J. J. Thomson<sup>31</sup>. V literatuře je však obvykle uváděn vztah, který jako první odvodil Ostwald a později korigoval Freundlich. V současné notaci je Ostwaldova-Freundlichova rovnice obvykle uváděna ve tvaru<sup>32</sup>:

<sup>b</sup> Shoda příjmení Thomson vede občas k záměně dvou významných badatelů – Skota Williama Thomsona (později lorda Kelvina) (1824–1907) a objevitele elektronu Angličana Josepha Johna Thomsona (1856–1940).

<sup>c</sup> Někteří autoři chápou Gibbsovu-Thomsonovu rovnici obecněji jako každý vztah, ve kterém jsou rovnovážné hodnoty  $T$ ,  $p$  nebo  $x$  vyjádřeny v závislosti na křivosti fázového rozhraní.

$$x_{A,r} = x_{A,\infty} \exp\left(\frac{2\gamma_{sl} V_{m,A}^{(s)}}{r RT}\right) \quad (4)$$

Rovnice předpokládá ideální chování složky A v roztoku. Poznamenejme, že v tomto případě  $\gamma_{sl}$  představuje mezifázovou energii na rozhraní mezi pevnou látkou a roztokem a obecně závisí na jeho složení. Správný tvar Ostwaldovy-Freundlichovy rovnice a možnosti jejího použití jsou předmětem déle než sto let probíhající diskuze<sup>32–35</sup>.

### 3. Termodynamický popis povrchů a fázových rozhraní

S ohledem na přiměřený rozsah této práce se zde omezíme pouze na dva zásadní koncepty – Gibbsův termodynamický popis fázových rozhraní a energetické funkce spojené s povrchy resp. fázovými rozhraními. Detailní zpracování této problematiky je předmětem řady knih a přehledných článků, např.<sup>7,36–40</sup>.

Gibbsův koncept fázového rozhraní vychází z matematické konstrukce, kdy reálné fázové rozhraní (oblast mezi dvěma objemovými fázemi o konečné tloušťce  $\delta$ ) je nahrazeno hypotetickým dvourozměrným fázovým rozhraním o nulové tloušťce (Gibbs dividing surface). Zatímco se v reálném případě mění intenzivní vlastnosti (např. hustota nebo složení) v oblasti fázového rozhraní spojitě, výše definované Gibbsovo fázové rozhraní vede ke skokovým změnám těchto vlastností. S Gibbsovým fázovým rozhraním jsou spojeny tzv. povrchové termodynamické funkce (původně označené „surface excess“). Označme jako  $Z$  některou z extenzivních termodynamických funkcí ( $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $F$ ,  $G$ ). Pak pro povrchovou termodynamickou funkci  $Z^\sigma$  spojenou s fázovým rozhraním mezi objemovými fázemi ( $\alpha$ ) a ( $\beta$ ) o celkové ploše  $A$  platí vztahy:

$$Z^\sigma = Z - Z^\alpha - Z^\beta \quad (5)$$

$$dZ^\sigma = z^\sigma dA = dZ - dZ^\alpha - dZ^\beta \quad (6)$$

kde  $Z$  je příslušná termodynamická funkce celého heterogenního systému a  $z^\sigma$  je povrchová termodynamická funkce vztahovaná na jednotku plochy. S ohledem na definici Gibbsova fázového rozhraní je  $V^\sigma = 0$  a v jednosložkových systémech lze volbou polohy rozhraní zajistit podmínku  $n^\sigma = 0$ .

Jak již bylo zmíněno v části 2, se změnou velikosti povrchu je spojeno několik energetických veličin, mezi kterými je třeba, zejména v případě pevných látek, rozlišovat. Jako první zde uvedme povrchovou práci  $w^\sigma$  spojenou

s vytvořením nového povrchu/rozhraní (např. dělením stávající pevné látky nebo nukleací pevné látky z taveniny resp. kondenzací kapaliny z plynné fáze). Pro diferenciál  $\delta w^\sigma$  platí:

$$\delta w^\sigma = \gamma dA \quad (7)$$

Symbolem  $\gamma$  je označena vratně vykonaná práce spojená s vytvořením jednotkové plochy nového povrchu a na základě Gibbsova konceptu fázových rozhraní ji lze v jednosložkovém systému vyjádřit jako:

$$\gamma = u^\sigma - T s^\sigma = f^\sigma = g^\sigma \quad (8)$$

Tato práce je obvykle (a ne zcela přesně) označována jako povrchová energie. Její hodnota je vždy kladná, protože vznik nového povrchu vyžaduje dodat (povrchovou) práci, což vede ke zvýšení energie celého systému.

Jinou, koncepčně náročnější, povrchovou energetickou funkcí je povrchové napětí  $f$  (povrchový stres). Jeho podstatu si zjednodušeně vysvětlíme takto: při vytvoření nového povrchu dojde k přerušeni některých vazeb atomů na novém povrchu. Zbylé vazby mezi povrchovými atomy jsou pevnější a to vede u kapalin se značnou pohyblivostí nahodile uspořádaných atomů k spontánnímu zkrácení mezivzrostů vzdáleností atomů v povrchu – tzv. relaxaci povrchu (atomy obsadí nové rovnovážné polohy s nižší celkovou povrchovou energií). Povrchové napětí tak představuje výslednici (kohezních) sil působících v rovině povrchu kapaliny na jednotkovou délku vedoucích ke spontánní relaxaci. Povrchová vrstva se tak chová jako elastická membrána, která v případě zakřivených fázových rozhraní způsobí kompresi kapaliny na konkávní straně rozhraní, kterou kvantitativně popisuje Laplaceova rovnice (1). V případě kapalin je povrchové napětí  $f$  skalární veličinou číselně rovnou povrchové energii  $\gamma$ .

Situace u pevných látek je složitější z těchto důvodů:

(i) S ohledem na anisotropii povrchu pevných látek (některých krystalografických rovin ( $hkl$ ) v některých krystalografických soustavách) může být povrchové napětí směrově závislé a je nutné jej vyjádřit jako tenzor 2. řádu.

(ii) Povrchové napětí (stejně jako povrchové energie) různých krystalografických rovin s různou hustotou atomů se liší.

(iii) Ani v případě isotropních povrchů pevných látek, kde povrchové napětí je skalární veličinou, neplatí číselná rovnost mezi  $f$  a  $\gamma$ .

S ohledem na malou mobilitu atomů v pevném stavu a pravidelné uspořádání atomů v uzlových bodech prostoro-rové mřížky nedochází na povrchu pevných látek ke spontánní rekonstrukci<sup>d</sup>. Povrchové napětí pevných látek tak lze chápat jako (vnější) sílu působící v povrchu na jednot-

<sup>d</sup> Pod pojmem rekonstrukce povrchu pevných látek je myšlena změna meziatomových vzdáleností v povrchové vrstvě. Relaxace povrchu pevných látek, tj. změna meziatomových vzdáleností ve směru kolmém na povrch probíhá spontánně, bezprostředně po vzniku nového povrchu.

kovou délku, která udržuje atomy v původních meziatomových vzdálenostech. Lze je rovněž definovat jako vratně vykonanou práci při vytvoření jednotky povrchu jeho elastickou deformací. Vztah mezi isotropním povrchovým napětím  $f$  a povrchovou energií  $\gamma$  odvodil na základě virtuálního termodynamického cyklu Shuttleworth<sup>41</sup>:

$$f = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} \quad (9)$$

Derivace ( $d\gamma/dA$ ) může být kladná i záporná, a tak povrchové napětí pevných látek může nabývat i záporných hodnot. Kladné hodnoty povrchového napětí odpovídají spontánní snaze povrchu se smršťovat, záporné pak opačné tendenci expandovat.

Na závěr této části uvedme ještě jazykovou (terminologickou) poznámku. Anglický termín „surface tension“ se užívá zejména v souvislosti s povrchem kapalin a zahrnuje jak povrchovou energii, tak (číselně rovné) povrchové napětí. U pevných látek jsou v angličtině užívány dva termíny, a to „surface stress“ a „surface energy“, které jasně rozlišují mezi fyzikální podstatou obou veličin.

#### 4. Rovnovážné podmínky v soustavách s významným vlivem fázového rozhraní

V této části jsou na základě Gibbsovy termodynamiky fázových rozhraní odvozeny relevantní podmínky rovnováhy mezi kondenzovanou sférickou částicí a fluidní fází, která tuto částici spojitě obklopuje. Rozšíření na další systémy s výrazným vlivem fázových rozhraní (např. tenká vlákna, vrstevnaté struktury či porézní materiály) zde není z důvodu přiměřeného rozsahu prezentováno, avšak výsledné vztahy je možné najít v hojně literatuře, např. cit.<sup>42–46</sup>.

Pro odvození obecné podmínky rovnováhy uvažujeme systém dle obr. 1. Systém je tvořen objemovou kondenzovanou fází ( $\alpha$ ) ve tvaru koule o poloměru  $r$ , objemovou fluidní fází ( $\beta$ ) a fázovým rozhraním ( $\sigma$ ), které představuje povrch koule fáze ( $\alpha$ ). Systém je uzavřený a je uvažován při stálé teplotě  $T$ . Tlak  $p^{(\alpha)}$  uvnitř částice závisí dle Laplaceovy rovnice (1) na jejím poloměru  $r$  a dále na tlaku vně částice  $p^{(\beta)}$ . Ten je stálý a rovná se tlaku v okolí systému  $p^{(\beta)}$ .

Pro odvození rovnovážné podmínky lze využít spojených formulací první a druhé věty termodynamické pro vnitřní energii  $U$  nebo Helmholtzovu energii  $F$ . Gibbsova energie není v tomto případě vhodná, neboť diferenciální změna látkového množství  $dn^{(\alpha)}$  vede ke změně tlaku  $p^{(\alpha)}$ . Pro odvození rovnovážných podmínek využíval Gibbs<sup>17,18</sup> a po něm někteří další autoři vnitřní energii, zde bude užitá Helmholtzova energie. Je-li daný systém v rovnováze, pak pro  $[T, n, p^{(\text{ex})}]$  platí:

$$(10)$$

$$dF^{(\text{syst})} + p^{(\text{ex})} dV^{(\text{syst})} = dF^{(\alpha)} + dF^{(\beta)} + \gamma dA + p^{(\text{ex})} dV^{(\text{syst})} = 0$$

Diferenciály Helmholtzovy energie objemových fází vyjádříme ze spojených formulací jako:

$$dF^{(\varphi)} = -p^{(\varphi)} dV^{(\varphi)} + \mu^{(\varphi)} dn^{(\varphi)} \quad (11)$$

Dosazením rovnice (11) do (10) a zohledněním relací  $dn^{(\alpha)} = -dn^{(\beta)}$  a  $dV = dV^{(\alpha)} + dV^{(\beta)}$  získáme vztah:

$$-p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \mu^{(\alpha)} dn^{(\alpha)} - p^{(\beta)} dV^{(\beta)} - \mu^{(\beta)} dn^{(\alpha)} + \gamma dA + p^{(\text{ex})} (dV^{(\alpha)} + dV^{(\beta)}) = 0 \quad (12)$$

ze kterého získáme matematickou úpravou rovnici:

$$-(p^{(\alpha)} - p^{(\beta)}) \frac{dV^{(\alpha)}}{dn^{(\alpha)}} dn^{(\alpha)} + (\mu^{(\alpha)} - \mu^{(\beta)}) dn^{(\alpha)} + \gamma \frac{dA}{dV^{(\alpha)}} \frac{dV^{(\alpha)}}{dn^{(\alpha)}} dn^{(\alpha)} = 0 \quad (13)$$

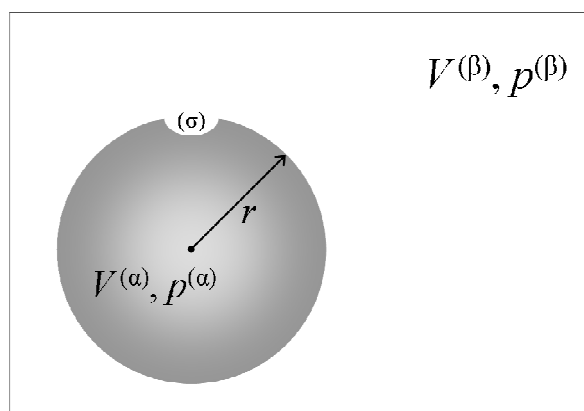
Nyní vyjádříme rozdíl tlaků v prvním členu rovnice pomocí Laplaceovy rovnice  $\Delta p = 2f/r$  a dále podíl  $dV^{(\alpha)}/dn^{(\alpha)} = V_m^{(\alpha)}$ . Dosazením a vydělením diferenciálem  $dn^{(\alpha)} \neq 0$  získáme rovnovážnou podmínku v konečném tvaru:

$$\mu^{(\alpha)} - \mu^{(\beta)} = \frac{2(f - \gamma)V_m^{(\alpha)}}{r} \quad (14)$$

Poznamenejme, že chemický potenciál kondenzované fáze ( $\alpha$ ) zde vystupuje při tlaku uvnitř částice  $p^{(\alpha)}$ , zatímco chemický potenciál fluidní fáze ( $\beta$ ) při tlaku  $p^{(\beta)} \neq p^{(\alpha)}$ . Pro  $r \rightarrow \infty$  (rovinné rozhraní) platí  $p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} = p$  a  $\mu^{(\alpha)}(p) = \mu^{(\beta)}(p)$ . Je-li fáze ( $\alpha$ ) kapalná, pak  $f = \gamma$  a  $\mu^{(\alpha)}(p^{(\alpha)}) = \mu^{(\beta)}(p^{(\beta)})$ .

Vyjádříme-li chemický potenciál fáze ( $\alpha$ ) při tlaku  $p^{(\beta)}$ , pak za předpokladu nestlačitelnosti fáze ( $\alpha$ ) platí:

$$\mu^{(\alpha)}(p^{(\alpha)}) = \mu^{(\alpha)}(p^{(\beta)}) + (p^{(\alpha)} - p^{(\beta)})V_m^{(\alpha)} \quad (15)$$



Obr. 1. Definice systému pro odvození rovnovážných podmínek mezi koexistujícími fázemi ( $\alpha$ ) a ( $\beta$ )

a po dosazení do rovnice (13) a úpravě získáme rovnovážnou podmínku ve tvaru:

$$\mu^{(a)}(p^{(b)}) - \mu^{(b)} = -\frac{2\gamma V_m^{(a)}}{r} \quad (16)$$

ve kterém povrchové napětí explicitně nevystupuje. Rovnovážné podmínky (14) resp. (16) ukazují obecný vliv zakřiveného fázového rozhraní, totiž nižší termodynamickou stabilitu fáze na jeho konkávní straně vzhledem ke stabilitě fáze objemové (bez vlivu povrchu). Analogický závěr platí i pro velmi tenké vrstvy (nanovrstvy) oddělené rovinným fázovým rozhraním, což lze v praxi pozorovat např. při povrchovém tání při teplotách nižších než je teplota tání objemového materiálu nebo při povrchové oxidaci kovů za podmínek, kdy objemový oxid není termodynamicky stabilní. Vztah (16) je dále využit pro odvození rovnovážných podmínek pro koexistenci konkrétních fází.

#### 4.1. Rovnováha mezi čistou kapalnou látkou a plynnou fází; Kelvinova rovnice

Pro rovnováhu (l)-(g) má rovnovážná podmínka (16) tvar:

$$\mu^{(l)}(p^{(g)}) - \mu^{(g)}(p^{(g)}) = -\frac{2\gamma_{lg} V_m^{(l)}}{r} \quad (17)$$

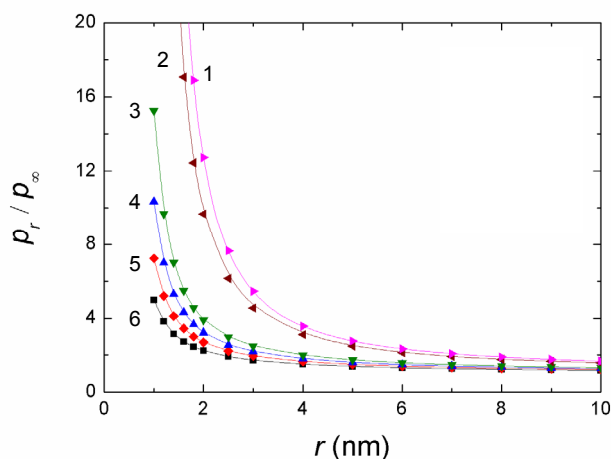
Za předpokladu (i) ideálního chování plynné fáze a (ii) zanedbání molárního objemu kapalně fáze vzhledem k řádově vyššímu molárnímu objemu plynné fáze upravíme výraz na levé straně rovnice takto:

$$\begin{aligned} \mu^{(l)}(p^{(g)}) - \mu^{(g)}(p^{(g)}) &= \mu^{(l)}(p_\infty) + \int_{p_\infty}^{p^{(g)}} V_m^{(l)} dp - \quad (18) \\ -\mu^{(g)}(p_\infty) - \int_{p_\infty}^{p^{(g)}} V_m^{(g)} dp &= \\ &= \int_{p_\infty}^{p^{(g)}} (V_m^{(l)} - V_m^{(g)}) dp - \\ -\int_{p_\infty}^{p^{(g)}} V_m^{(g)} dp &= -RT \ln \frac{p^{(g)}}{p_\infty} \end{aligned}$$

Dosazením do rovnice (17) získáme Kelvinovu rovnici ve tvaru ( $p_r = p^{(g)}$ ):

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\gamma_{lg} V_m^{(l)}}{RT r} \quad (19)$$

Vztah (19) ukazuje zvýšení tenze nasycených par nad zakřiveným fázovým rozhraním, což je ve shodě s dříve uvedeným obecným závěrem o snížení termodynamické stability druhé, v tomto případě kapalně, fáze. Pro ilustraci jsou na obr. 2 ukázány tenze nasycených par vybraných kovových prvků při teplotě normálního bodu varu nad sférickými částicemi v závislosti na jejich poloměru  $r$ . Hustoty



Obr. 2. Tenze nasycených par vybraných kovových prvků při teplotě normálního bodu varu nad sférickými částicemi v závislosti na jejich poloměru  $r$ , 1 – In, 2 – Sn, 3 – Zn, 4 – Au, 5 – Pd, 6 – Cd

kapalných prvků a hodnoty povrchové energie byly převzaty z práce<sup>47</sup>, teploty tání z databáze SGTE (cit.<sup>48</sup>).

#### 4.2. Rovnováha mezi čistou pevnou látkou a taveninou; Gibbsova-Thomsonova rovnice

Pro rovnováhu (s)-(l) má rovnovážná podmínka (16) tvar:

$$\mu^{(s)}(p^{(l)}) - \mu^{(l)}(p^{(l)}) = -\frac{2\gamma_{sl} V_m^{(s)}}{r} \quad (20)$$

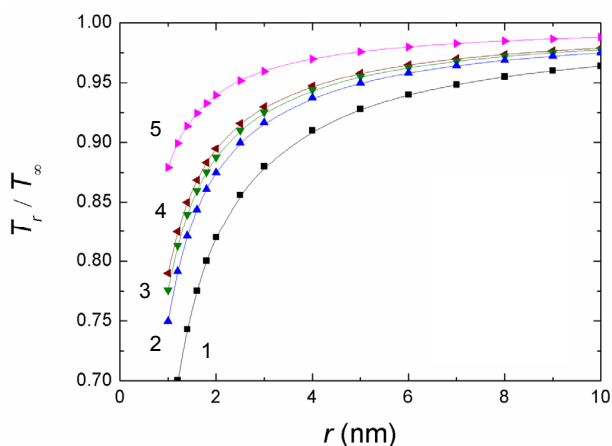
Za předpokladu, že (i) zanedbáme tlakovou závislost  $\Delta G^F$  a (ii) zanedbáme teplotní závislost  $\Delta H^F$ , upravíme výraz na levé straně rovnice takto:

$$\begin{aligned} \mu^{(s)}(p^{(l)}) - \mu^{(l)}(p^{(l)}) &= -\Delta G_m^F(p^{(l)}) = -\Delta G_m^F(p_\infty) = \quad (21) \\ &= -\Delta H_m^F \left( 1 - \frac{T}{T_\infty^F} \right) \end{aligned}$$

Dosazením do rovnice (20) získáme Gibbsovu-Thomsonovu rovnici ve tvaru ( $T_r^F = T$ ):

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - \frac{2\gamma_{sl} V_m^{(s)}}{\Delta H_m^F r} \quad (22)$$

Vztah (22) ukazuje snížení teploty tání volných nanočástic, což je ve shodě s dříve uvedeným obecným závěrem o snížení termodynamické stability druhé, v tomto případě pevně, fáze. Pro ilustraci jsou na obr. 3 ukázány teploty tání nanočástic vybraných kovových prvků v závislosti na jejich poloměru  $r$ . Molární objemy prvků byly převzaty



Obr. 3. Teploty tání nanočástic vybraných kovových prvků v závislosti na jejich poloměru  $r$ , 1 – In, 2 – Ag, 3 – Pd, 4 – Cu, 5 – Cd

z práce<sup>49</sup>, hodnoty povrchové energie z práce<sup>47</sup> a teploty a entalpie tání z databáze SGTE (cit.<sup>48</sup>).

Na závěr této části poznamenejme, že vedle Gibbsovy-Thomsonovy rovnice bylo navrženo několik dalších vztahů pro predikci teploty tání nanočástic<sup>50,51</sup>. Tyto vztahy vycházejí z výše uvedených rovnovážných podmínek, avšak předpokládají jiné prostorové uspořádání koexistujících fází.

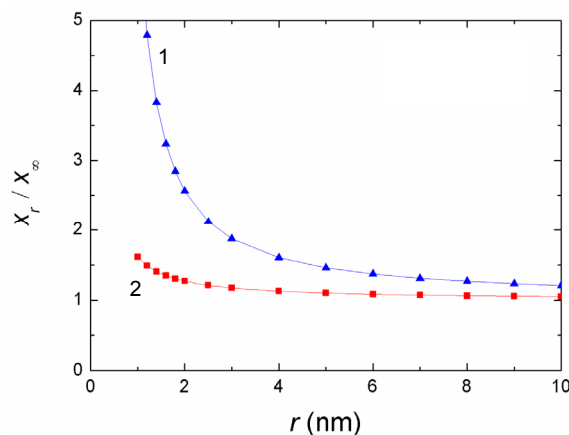
#### 4.3. Rovnováha mezi čistou pevnou látkou a roztokem; Ostwaldova-Freundlichova rovnice

Pro rovnováhu (s)-(ls)<sup>e</sup> má rovnovážná podmínka (16) tvar:

$$\mu_A^{(s)}(p^{(ls)}) - \mu_A^{(ls)}(p^{(ls)}) = -\frac{2\gamma_{\text{sls}}V_{\text{m,A}}^{(s)}}{r} \quad (23)$$

Za předpokladu ideálního chování kapalného roztoku ( $a_A = x_A$ ), upravíme výraz na levé straně rovnice takto:

$$\begin{aligned} \mu_A^{(s)}(p^{(ls)}) - \mu_A^{(ls)}(p^{(ls)}) &= \mu_A^{(s)}(p^{(ls)}) - \mu_A^{(l)}(p^{(ls)}) - RT \ln x_{A,r} = \\ &= RT \ln x_{A,\infty} - RT \ln x_{A,r} = -RT \ln \frac{x_{A,r}}{x_{A,\infty}} \end{aligned} \quad (24)$$



Obr. 4. Závislosti rozpustnosti nanočástic paracetamolu (PAR) a ibuprofenu (IBU) ve vodě při teplotě 20 °C v závislosti na jejich poloměru  $r$ , 1 – IBU, 2 – PAR

Dosažením do rovnice (23) získáme Ostwaldovu-Freundlichovu rovnici ve tvaru:

$$\ln \frac{x_{A,r}}{x_{A,\infty}} = \frac{2\gamma_{\text{sls}}V_{\text{m,A}}^{(s)}}{RT r} \quad (25)$$

Vztah (25) ukazuje zvýšení rozpustnosti pevných nanočástic (čistá látka A) v roztoku, což je ve shodě s dříve uvedeným obecným závěrem o snížení termodynamické stability druhé, v tomto případě pevné, fáze. Připomeňme, že povrchová energie  $\gamma_{\text{sls}}$  přísluší fázovému rozhraní mezi čistou pevnou látkou A a kapalným roztokem, kde je složka A obsažena. Tato veličina obecně závisí na složení roztoku, avšak v případě velmi malých rozpustností lze závislost na složení zanedbat a užít hodnotu povrchové energie  $\gamma_{\text{sr}}$  pro rozhraní mezi čistou pevnou látkou A a čistým rozpouštědlem ( $r$ ). Pro ilustraci jsou na obr. 4 ukázány závislosti rozpustnosti nanočástic paracetamolu a ibuprofenu ve vodě při teplotě 20 °C v závislosti na jejich poloměru  $r$ . Molární objem paracetamolu byl převzat z práce<sup>52</sup> a hodnota mezifázové energie z práce<sup>53</sup>. Data pro ibuprofen (racemická směs) byla převzata z práce<sup>54</sup>.

## 5. Závěr

Předložená práce stručně shrnuje základní aparát Gibbsovy termodynamiky fázových rozhraní, na jehož základě lze popsat řadu experimentálně pozorovaných důsledků zvýšeného vlivu fázových rozhraní v systémech s vysokým poměrem plocha/objem. Odvozené vztahy ukazují, že fázová rozhraní významně ovlivňují stabilitu ko-

<sup>e</sup> Označení stavu (s) platí pro čistou pevnou látku A a (ls) pro kapalnou roztok obsahující složku A.

existujících fází, a tedy i polohu rovnováhy v disperzních a nanostrukturovaných systémech. Obecným principem je pak snižena termodynamická stabilita fáze na konkávní straně fázového rozhraní.

Předložené rovnice byly získány za řady zjednodušujících předpokladů a kromě výše uvedených je to např. i nezávislost povrchové energie na křivosti rozhraní<sup>55</sup> nebo zanedbání vlivu povrchového náboje nanočástic v roztoku<sup>56</sup>. Zpřesnění rovnovážných podmínek zahrnutím dříve neuvažovaných faktorů je jistě možné, avšak v řadě případů jsou výsledné vztahy velmi komplikované a neumožňují sledovanou závislost rovnovážné teploty, tlaku nebo složení na rozměrech systému vyjádřit explicitně.

Uvedené vztahy, ať již ve své historické podobě jako Kelvinova, Gibbsova-Thomsonova a Ostwaldova-Freundlichova rovnice, či jako korektně odvozené podmínky rovnováhy v daných systémech byly mnohokrát využity při studiu různých prakticky významných jevů a procesů, např. při vývoji bezolovnatých pájek nebo stanovení velikosti pórů nanoporézních materiálů metodou termoporometrie (snížení teploty tání), zvyšování biodostupnosti aktivních farmaceutických substancí v léčivech a posuzování toxicity a ekotoxicity nanočástic (zvýšení rozpustnosti) nebo při modelování kondenzace vodní páry v mracích (zvýšení tenze nasycených par).

#### Seznam symbolů

$a_A$	aktivita složky A v roztoku
$A$	plocha
$f_{(\alpha\beta)}$	povrchové (mezifázové) napětí (stress) na rozhraní mezi fázemi $\alpha$ a $\beta$
$f^\sigma$	Helmholtzova energie jednotky povrchu/rozhraní
$F$	Helmholtzova energie
$g^\sigma$	Gibbsova energie jednotky povrchu/rozhraní
$\Delta H_m^F$	molární entalpie tání
$n$	látkové množství
$p$	tlak
$p_r$	tenze nasycených par nad sférickým rozhraním o křivosti $r$
$p_\infty$	tenze nasycených par nad rovinným rozhraním
$p^{(\text{ex})}$	tlak v okolí uvažovaného systému
$r$	poloměr částice
$R$	univerzální plynová konstanta
$s^\sigma$	entropie jednotky povrchu/rozhraní
$\Delta S_m^F$	molární entropie tání
$T$	teplota
$T_r^F$	teplota tání částice o poloměru $r$
$T_\infty^F$	teplota tání objemového materiálu
$u^\sigma$	vnitřní energie jednotky povrchu/rozhraní
$V$	objem
$V_m^{(s)}$	molární objem v pevném stavu
$V_m^{(l)}$	molární objem v kapalném stavu
$w^\sigma$	povrchová práce
$x_{A,r}$	molární zlomek složky A v nasyceném roztoku nad sférickým rozhraním o křivosti $r$
$x_{A,\infty}$	molární zlomek složky A v nasyceném roztoku nad rovinným rozhraním

$\gamma_{(\alpha\beta)}$	povrchová (mezifázová) energie na rozhraní mezi fázemi $\alpha$ a $\beta$
$\mu$	chemický potenciál

*Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky (grant č. P108/12/1168).*

#### LITERATURA

1. Millington E. C.: Ann. Sci. 5, 352 (1947).
2. Young T.: Phil. Trans. Royal Soc. (London) 95, 65 (1805) (dostupné na <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/95/65.full.pdf+html>, staženo 31.10.2012).
3. Young T., v knize: *Miscellaneous Works of Thomas Young*, Vol. I a II. (G. Peacock, ed.), No. XIX, str. 418. London 1885 (dostupné na <http://archive.org/details/miscellaneouswo1youngooq>, staženo 31.10.2012).
4. Laplace P. S., v knize: *Traite de Mécanique Céleste, Tome Quatrième*, Suppl. Livre X, str. 349. Paris 1806 (dostupné na <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k77592z/f383>, staženo 31.10.2012).
5. Pellicer J., Garcia-Morales V., Hernández M. J.: Phys. Educ. 35, 126 (2000).
6. Strutt J. W. (Baron Rayleigh): Phil. Mag. 30, 285, 456 (1890), viz též Scientific Papers by John William Strutt, baron Rayleigh, Vol. III, 1887–1892, str. 397. University Press, Cambridge 1902 (dostupné na <http://archive.org/details/scientificpapers03rayliala>, staženo 31.10.2012).
7. Rusanov A. I.: Surf. Sci. Rep. 23, 173 (1996).
8. Nix W. D., Gao H.: Script. Mater. 12, 1653 (1998).
9. Haiss W.: Rep. Prog. Phys. 64, 591 (2001).
10. Chen T., Chiu M. S., Weng C. N.: J. Appl. Phys. 100, 074308 (2006).
11. Thomson W. W. (Lord Kelvin): Phil. Mag. 42, 448 (1871).
12. Skinner L. M., Sambles J. R.: Aerosol Sci. 3, 199 (1972).
13. Powles J. G.: J. Phys. A: Math. Gen. 18, 1551 (1985).
14. Galvin K. P.: Chem. Eng. Sci. 60, 4659 (2005).
15. Siboni S., Della Volpe C.: Comp. Math. Appl. 55, 51 (2008).
16. Mitropoulos A. Ch.: J. Colloid Interface Sci. 317, 643 (2008).
17. Gibbs J. W.: Trans. Connect. Acad. Art Sci. 111, 108, 343 (1874–1878).
18. Gibbs J. W., v knize: *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Vol. 1 Thermodynamics, str. 55. Ox Bow Press, Woodbridge 1993.
19. Cahn J. W.: Acta Metall. 28, 1333 (1980).
20. Mullins W. W.: J. Chem. Phys. 81, 1436 (1984).
21. Cammarata R. C.: Prog. Surf. Sci. 46, 1 (1994).
22. Sekera R. F., Cahn J. W.: Acta Mater. 52, 1663 (2004).
23. Jesser W. A., Shneck R. Z., Gile W. W.: Phys. Rev. B 69, 144121 (2004).
24. Cammarata R. C.: Phil. Mag. 88, 927 (2008).

25. Johnson C. A.: *Surf. Sci.* 3, 4298 (1965).
26. Höhne G. W. H.: *Polymer* 43, 4689 (2002).
27. Makkonen L.: *Langmuir* 18, 1445 (2002).
28. Perez M.: *Script. Mater.* 52, 709 (2005).
29. Kaptay G.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 2625 (2011).
30. Kaptay G.: *J. Mater. Sci.* 47, 8320 (2012).
31. Thomson J. J.: *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*. MacMillan, London 1888.
32. Kaptay G.: *Int. J. Pharam.* 430, 523 (2012).
33. Wu W., Nancollas G. H.: *J. Sol. Chem.* 27, 521 (1998).
34. Godec A., Gaberšček M., Jamnik J.: *J. Solution Chem.* 38, 135 (2009).
35. Nancollas G. H., Wu W.: *J. Solution Chem.* 38, 147 (2009).
36. Defay R., Prigogine I.: *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London 1966.
37. Linford R.G., v knize: *Solid State Surface Science*, Vol. 2 (M. Green, M. Dekker, ed.) str. 1, Vydavatel, New York 1973.
38. Linford R. G.: *Chem. Rev.* 78, 81 (1978).
39. Rusanov A. I.: *Surf. Sci. Rep.* 58, 111 (2005).
40. Cammarata R. C., v knize: *Solid State Physics*, Vol. 61 (H. Ehrenreich, F. Spaepen, ed.), str. 1, Academic Press, Město 2009.
41. Shuttleworth R.: *Proc. Phys. Soc., A* 63, 445 (1950).
42. Denoyel R., Pellenq R. J. M.: *Langmuir* 18, 2710 (2002).
43. Lu H. M., Han F. Q., Meng X. K.: *J. Phys. Chem., B* 112, 9444 (2008).
44. Guisbiers G., Buchaillot L.: *Phys. Lett., A* 374, 305 (2009).
45. Guisbiers G.: *Nanoscale Res. Lett.* 5, 1132 (2010).
46. Goswami G. K., Nanda K. K.: *J. Phys. Chem., C* 114, 14327 (2010).
47. Vinet B., Magnusson L., Fredriksson H., Desré P. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 255, 363 (2002).
48. Dinsdale A. T.: *Calphad* 4, 317 (1991).
49. Lu X. G., Selleby M., Sundman B.: *Calphad* 29, 68 (2005).
50. Nanda K. K.: *Pramana* 72, 617 (2009).
51. Leitner J.: *Chem. Listy* 105, 174 (2011).
52. Espeau P., Céolin R., Tamarit J. L., Perrin M. A., Gauchi J. P., Leveiller F.: *J. Pharm. Sci.* 94, 524 (2005).
53. Granberg R. A., Ducreux C., Gracin S., Rasmuson A. C.: *Chem. Eng. Sci.* 56, 2305 (2001).
54. Ho R., Heng J. Y. Y., Dilworth S. E., Williams D. R.: *J. Adhesion* 84, 483 (2008).
55. Jiang Q., Lu H. M.: *Surf. Sci. Rep.* 63, 427 (2008).
56. Mühranyan A., Strømme M.: *Surf. Sci.* 601, 315 (2007).

**J. Leitner and M. Kamrádek** (*Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Thermodynamic Description of Nanosystems**

Surfaces and interfaces significantly affect equilibria in dispersion systems and nanostructured materials. The present review follows the milestones in development of the field and the genesis of fundamental relations, specifically the Laplace, Kelvin, Gibbs-Thomson and Ostwald-Freundlich equations. Based on the Gibbs concept of interfaces the general equilibrium conditions in systems of condensed-phase spherical particles surrounded by fluid continuum are derived. Some examples are given showing the influence of particle size on saturated vapor pressure and melting temperature of metallic nanoparticles and solubility of organic solids in water.