

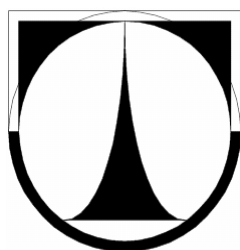
30. Setkání kateder mechaniky tekutin a termomechaniky



22.-24.6. 2011

Špindlerův Mlýn

Jednotlivý příspěvek ze sborníku



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Závislost povrchového napětí na geometrickém tvaru fázového rozhraní

Jana KALOVÁ¹, Radim MAREŠ²

¹ RNDr. Ing. Jana Kalová, KKE FST ZČU v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, jana.kalova@gmail.com

² Prof. Ing. Radim Mareš, CSc., KKE FST ZČU v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, maresr@kkezcu.cz

Abstrakt: *Zkoumání rozměrové závislosti povrchového napětí nabývá na významu s rozvojem nanotechnologií nebo při zkoumání vzniku zárodků nové fáze. Obecně je přijímán poloempirický vztah pro závislost povrchového napětí na poloměru, který používá tzv. Tolmanovu délku. Nedávno byla publikována analytická řešení diferenciální rovnice pro rozměrovou závislost povrchového napětí. V tomto článku rekapitulujeme dosažené výsledky, které porovnáme s přibližným řešením podle Tolmanova vztahu.*

1. Úvod

Povrchové napětí vody je důležité v chemii, biologii, při zkoumání jevů v atmosféře. Hraje zásadní roli při zkoumání kapilárních jevů, úhlu smáčení, adsorpce, tlaku sytých par. V současnosti dostalo zkoumání povrchového napětí látek nový impuls v souvislosti s prudkým rozvojem nanotechnologií, objevila se potřeba detailnějšího zkoumání závislosti povrchového napětí na rozměrech a tvaru povrchového rozhraní.

Systematické sledování povrchového napětí začalo v polovině devatenáctého století. V této době byla vytvořena teorie kapilárních jevů (Laplace, Young, Gauss, Poisson, Kelvin) a vznikly metody pro měření povrchového napětí.

Fáze látek, a tedy i vody, ve vzájemném kontaktu, jsou odděleny tenkou přechodovou vrstvou o tloušťce pouze několika molekul. Proto je vhodnou abstrakcí nahradit toto rozhraní geometrickou plochou. Povrchové napětí závisí na křivosti plochy rozhraní – povrchové napětí na zakřiveném rozhraní se oproti rozhraní plochému zmenší. Pro funkční popis vlivu křivosti plochy na povrchové napětí se používá tzv. Tolmanova délka.

Předpokládá se, že Tolmanova délka je rostoucí funkcí teploty a její typické hodnoty leží v intervalu od 0.1 do 10 nm. Korekce povrchového napětí pro kapičku kapaliny nebo

bubliny páry v závislosti na poloměru r se popíše vztahem:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{2\delta}{r} + \dots \right) \quad (1)$$

V tomto výrazu je r poloměr kapičky, σ_{∞} je povrchové napětí rovinného rozhraní. Jedná se o poloempirický vztah, přesná závislost $\sigma(r)$ není známa. Tento vztah se používá, pokud $\frac{\delta}{r} \ll 1$. Parametr δ je empirický parametr a řádově odpovídá tloušťce mezifázové přechodové vrstvy. Pro nejmenší kapičky, kdy $r \approx \delta$, spíše platí lineární přiblížení $\sigma(r) = ar$. Vzhledem k dosahu přitažlivých sil mezi molekulami blízko povrchové vrstvy se dá očekávat, že závislost povrchového napětí na rozměru bude platit pouze pro malé kapičky skládající se z několika desítek nebo stovek molekul vody. Tolman [1] odhadl, že pro kapičku, která se skládá ze 13 molekul (což odpovídá kapičce o poloměru $4.6 \cdot 10^{-8}$ cm), je σ o 40% menší než povrchové napětí rovinného rozhraní. Benson a Shuttleworth [2] odhadli, že v tomto případě bude povrchové napětí jen o 15 % menší.

U statistických modelů hodně závisí na parametrech a na popisu struktury vody, takže výsledky je třeba interpretovat také velmi opatrně. Neexistuje měření, které by závislost povrchového napětí na rozměru potvrdilo. Pouze experimenty s olovem ukázaly, že pro

závislost povrchového napětí na poloměru se v každém případě musí uvažovat o kapičkách s poloměrem menším než $5 \cdot 10^{-7}$ cm [3].

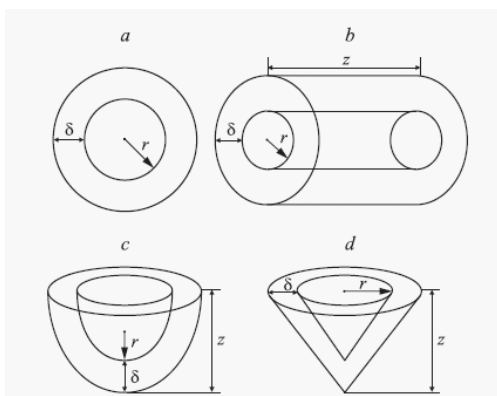
Na základě kvazi-termodynamického postupu je v [4] a [5] odvozena diferenciální rovnice pro povrchové napětí:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{g f'}{fg+1} dr, \quad (2)$$

kde

$$f = \frac{\Omega'(r)}{V'(r)}, \quad g = \frac{\Delta V}{\Omega}. \quad (3)$$

Funkce f a g se nazývají charakteristickými funkcemi fázového rozhraní, $\Omega(r)$ je plocha rozhraní v závislosti na poloměru r , $V(r)$ je objem fáze s větší hustotou, v závislosti na parametru r , ΔV je objem mezifázové vrstvy o tloušťce δ - viz obr. 1:



Obrázek 1: Volba r pro různé povrchy [5]

2. Kulová plocha

Pro sférickou plochu snadno odvodíme:

$$\Omega = 4\pi r^2, \quad V = \frac{4\pi r^3}{3}, \quad f = \frac{2}{r}, \quad f' = -\frac{2}{r^2}.$$

$$g = \frac{\Delta V}{\Omega} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r+\delta)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} =$$

$$\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right).$$

Vztah (2) nejprve přepíšeme do tvaru

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{g f' r dr}{fg+1}$$

a po dosazení výše uvedených vztahů a jednoduchých úpravách získáme diferenciální rovnici pro povrchové napětí kulové plochy:

$$\frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln r)} = \frac{\frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right)}. \quad (4)$$

Rovnice (4) je také nazývána Gibbsova-Tolmanova – Koenigova - Buffova rovnice - GTKB rovnice ([1], [5]). Dlouhou dobu se předpokládalo, že rovnici (4) nejde integrovat. Tolman [1] našel pro $r \gg \delta$ asymptotické řešení:

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta}{r}}. \quad (5)$$

Tento vztah se dále dá upravit – za předpokladu, že $r \gg \delta$, lze pomocí Taylorova rozvoje snadno odvodit, že

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r} + \dots \right). \quad (6)$$

Tento vztah se velice často používá, viz např. [7]. Rechviášvili a kol. v [5] rovnici (4) řešili separací proměnných a následně metodou parciálních zlomků a získali řešení:

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty r}{\delta} \exp \left(2 \cdot \left(A \cdot \ln \left(\frac{r}{\delta} - s_1 \right) + B \cdot \ln \left(\frac{r}{\delta} - s_2 \right) + C \cdot \ln \left(\frac{r}{\delta} - s_3 \right) \right) \right) \quad (7)$$

kde

$$A = -0.1393767 - 0.4109755i,$$

$$B = -0.1393767 + 0.4109755i,$$

$$C = -0.2212467,$$

a kde

$$s_1 = -0.7212 + 0.822i$$

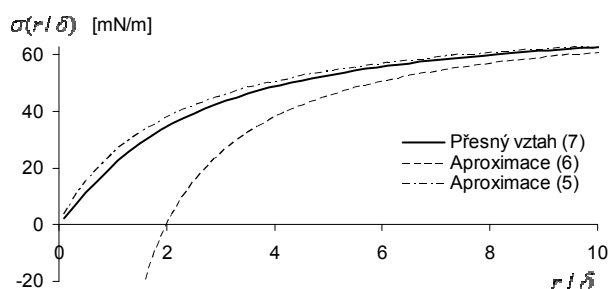
$$s_2 = -0.7212 - 0.822i$$

$$s_3 = -0.5575$$

I když konstanty jsou komplexní, řešení je reálné.

Nyní můžeme porovnat závislost povrchového napětí pro vodu v závislosti na r podle různých aproximací – viz (5) – (7) (obr. 2). Zvolíme $\sigma_\infty = 76 \text{ mN/m}$, $\delta = 10^{-9} \text{ m}$. Pro malé hodnoty r srovnatelné s δ je vztah (6) nepoužitelný – vychází záporné povrchové

napětí. Je otázkou, nakolik je použitelný „přesný“ vztah (7), protože byl odvozen na základě termodynamických úvah a je otázkou, zda je tento postup přijatelný pro „nano“ kapičky skládající se z několika málo molekul. Jiný vztah ale k dispozici není a vztah (6) se běžně používá k popisu tvorby zárodků nové fáze [7]. Podle našeho názoru (viz obr. 2) je vhodnější použití asymptotického vztahu (5), který lze formálně považovat za náhradu „přesného“ vztahu (7). Často používaný vztah (6) je nevhodný pro extrapolaci $r \approx \delta$.

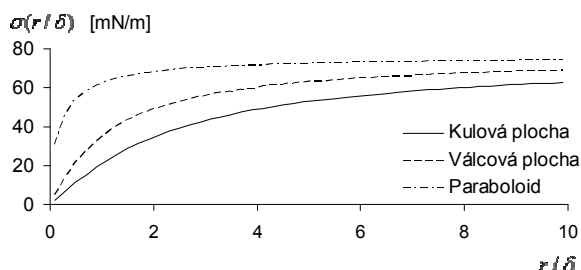


Obrázek 2: Závislost povrchového napětí $\sigma(r/\delta)$ podle vztahů (5 – 7).

Pokud stanovíme požadovanou přesnost určení σ na 0.5 %, začíná se vliv křivosti projevovat (pro výše zvolené konstanty σ_∞ a δ) pro hodnoty $r < 4e^{-7}$. Vztah (6) se začíná lišit o více než 0.5 % od vztahu (7) pro $r < 2.7e^{-8}$, o více jak 10 % pro $r < 5e^{-9}$.

3. Závěr

Na příkladu kulové plochy jsme ukázali, že často používaný vztah pro závislost povrchového napětí na rozměru r (6) je nepřesný pro $r \approx \delta$. I když se dá diskutovat o platnosti přesného řešení odvozeného z diferenciální GTKB rovnice (4) pro tyto velmi malé rozměry, jiné řešení, splňující navíc předpokládanou asymptotickou závislost $\sigma(r) = ar$, nemáme. Vztah (5) je v tomto případě mnohem vhodnější a jak je vidět z průběhu na obr. 2, velmi dobře aproximuje přesné řešení (7).



Obrázek 3: Závislost povrchového napětí na rozměru pro různé typy ploch

Podobným způsobem, kterým jsme řešili kulovou plochu, lze sestavit a řešit diferenciální rovnice pro parabolickou a válcovou plochu – zájemce odkážeme na článek [6] (viz obr. 3). Důležité je, že tyto závislosti mají ještě strmější průběh pro $r \approx \delta$ (viz obr. 3) a tedy vztah (6) bude dávat ještě větší rozdíly oproti „přesnému“ řešení daného GTKB rovnicí. Automatická aplikace „učebnicového“ vztahu (6) může vést k nesprávným závěrům.

Poděkování:

Autoři děkují za poskytnutí finanční podpory v rámci grantu GA AV ČR č. IAA200760905 "Termofyzikální vlastnosti vody v neprobádaných technicky významných oblastech", v jehož rámci byl zpracován tento článek.

4. Literatura

- [1] TOLMAN R. C.: J. CHEM. PHYS., 17, 333, 1949
- [2] BENSON G. C., SHUTTLEWORTH R.: J. CHEM. PHYS., 19, 130, 1951
- [3] SAMBLES, J. R., SKINNER L. M., LISGARTEN, N. D.: PROC. ROY. SOC. LOND. A, 318, 507, 1970
- [4] DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS, A.: SURFACE TENSION AND ADSORPTION, LONDON, LONGMANS, 1966
- [5] RECHVIAŠVILI S. Š., KIŠTIKOVÁ, J. V.: PISMA V ŽTF, TOM 32, VYP. 10, 2006
- [6] RECHVIAŠVILI S. Š., KIŠTIKOVÁ, J. V.: ŽURNAL TECHNIČESKOJ FIZIKI, TOM 81, VYP. 1, 2011
- [7] KISELEV S. B., ELY J. F.: PHYSICA A 299, 2001



30. Setkání kateder **Mechaniky tekutin** a **Termomechaniky**