

# Povrchové napětí kapalin, povrchová energie pevných látek-teorie, praxe, škola

Vladislav Navrátil  
Pedagogická fakulta MU  
[navratil@ped.muni.cz](mailto:navratil@ped.muni.cz)

## Úvod

Zkušenosti učitelů, vyučujících přírodní vědy na základních a středních školách uvádějí smutný fakt: zájem o fyziku, chemii a též o matematiku je velmi malý a má klesající tendenci. Důvody mohou být různé, počínaje obtížností těchto předmětů a konče společenským nedoceněním povolání, na nich založených. Naštěstí však nejen v naší zemi existují učitelé, kteří se poctivě snaží tento smutný trend zvrátit a zaujmout své žáky tak, aby se věnovali studiu přírodních věd a zvolili si je i jako své budoucí povolání. Metody, podněcující zájem mladé generace mohou být různé, vždy však vyžadují velkou iniciativu, mnoho práce a zaujetí příslušných učitelů. Jednou z těchto metod je metoda projektového vyučování, jejíž velký rozvoj nastal v 60. letech minulého století. I v současné době existují a prosperují university, jejichž hlavní vyučovací metodou je právě projektová výuka studentů. Základním problémem úspěšně prováděné projektové výuky je dobře vybrané téma tak, aby bylo nepřiliš složité a pokud možno mělo své hmatatelné výstupy v praktickém životě, nebo při objasňování přírodních jevů. Podle našeho názoru je takovým tématem „Povrchové napětí kapalin a povrchová energie pevných látek“. Kvalitativní teorie povrchového napětí je názorná, existuje mnoho výborných a jednoduchých pokusů, které tento jev dokumentují a využití jevu povrchového napětí má výstupy snad ve všech oblastech techniky a živé i neživé přírody.

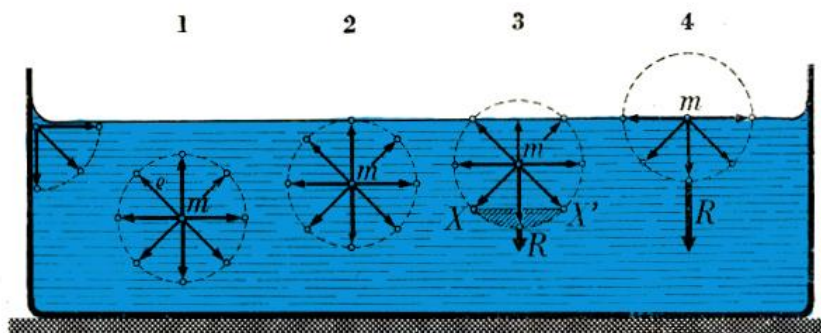
## 1. Základní představy

Základními vlastnostmi kapalin je jejich tvarová nestálost (přizpůsobují se tvaru nádoby) a přitom hustota nepřiliš odlišná od hustoty jejich pevné fáze. Z toho důvodu můžeme usoudit na to, že přitažlivé síly mezi molekulami v kapalinách (tzv. kohezní síly) jsou velké. Experiment ukazuje, že zejména v případě malých množství kapalin (drobné kapičky rtuti na skle, mlha, emulze oleje ve vodě, apod.), nebo ve stavu bez tíže, se kapaliny snaží zaujmout geometrický tvar koule, tj. objektu s minimálním povrchem při daném objemu. Kapaliny se tedy chovají tak, jakoby na jejich povrchu byla tenká blanka, která je stlačuje. Vznik blanky si můžeme názorně představit podle Obr. 1.1 (Laplace): mějme volný povrch kapaliny v nádobce a položme si otázku, jaké síly působí na molekulu částice, nacházející se uvnitř kapaliny. Síly mezi molekulami kapaliny klesají poměrně rychle se vzdáleností, takže na naši vybranou molekulu působí pouze molekuly, nacházející se v malé kouli, opsané kolem ní (tzv. sféra molekulárního působení). V důsledku symetrického rozložení sousedních molekul je výslednice všech sil rovna nule. Jinak je tomu u molekul, které se nachází na povrchu kapaliny, nebo blízko u něho ve vzdálenosti menší, nebo rovné poloměru sféry molekulárního působení. U nich přitažlivé síly mají nenulovou výslednici,

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – **EDUCOLAND**"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

působící směrem do kapaliny (v horní polokouli či vrchlíku koule o poloměru sféry molekulárního působení se nachází velmi málo molekul vzduchu, nebo par kapaliny).



Obr.1.1. Vznik povrchového napětí kapalin [2]



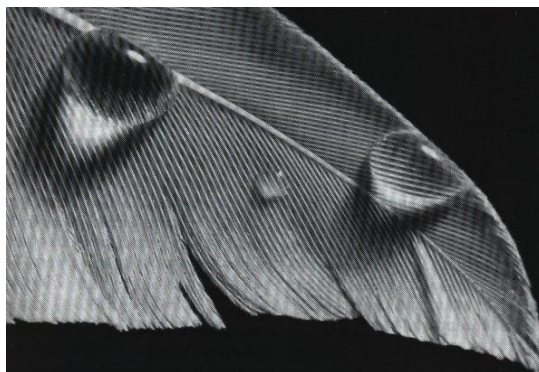
Obr. 1.2



Obr. 1.3.



Obr. 1.4



Obr1.5.

Obr. 1.2 - 1.5. Jevy povrchového napětí kapalin v přírodě. [6,7]

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

Z této jednoduché představy se dá soudit na to, že povrchová vrstva kapaliny bude mít jiné fyzikální vlastnosti, než její objem. Takovou teoretickou představu lze snadno dokázat pomocí mnoha jednoduchých a přitom dostatečně průkazných jevů (Obr. 1.2 -1.5). Na hladině kapaliny „plavou“ tělíska, která mají vyšší hustotu než kapalina (drobné mince, žiletka, jehla), po hladině pobíhají drobní vodní živočichové, apod.

Kvantitativně popisujeme povrchové napětí kapalin pomocí veličiny, zvané koeficient povrchového napětí  $\sigma$ , který definujeme jako sílu  $\Delta F$ , působící kolmo na délkový element  $\Delta l$ , nacházející se na povrchu kapaliny:

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta l} = \frac{\Delta E}{\Delta S}, \quad (1.1)$$

nebo jako povrchovou energii  $\Delta E$  plošné jednotky  $\Delta S$  povrchu kapaliny (pojem „povrchová energie“ upřesníme později).

Pokusme se kvalitativně odhadnout, na kterých parametrech prostředí bude napětí záviset. Zřejmě to bude poměr hustot obou prostředí ( $\rho_2/\rho_1$ ). Růst teploty  $T$  se projeví nejen v poklesu hustoty kapaliny, ale i vzrůstem hustoty par nad ní. Podobně tomu bude i se závislostí na barometrickém tlaku  $b$  vzduchu nad kapalinou a na veličině, kterou můžeme nazvat jako „těkavost“ kapaliny ( $\tau$ ). Lze tedy pro  $\sigma$  psát:

$$\sigma = f\left\{\approx \frac{\rho_2}{\rho_1}, \approx \frac{1}{T}, \approx \frac{1}{b}, \approx \frac{1}{\tau}, \dots\right\} \quad (1.2)$$

Vliv tlaku a „těkavosti“ lze dokázat pomocí jednoduchého pokusu, se kterým se jistě už mnozí mimoděk setkali, v učebnicích však pochopitelně popsán není. Větší nádobu (demižon) pečlivě vymyjeme vodou. Poté upozorujeme, že na jejím vnitřním povrchu zůstaly usazené kapky vody. Protože jsou v klidu, platí rovnováha sil na ně působících, tj. síly tíhové směrem dolů, a síly povrchového napětí spolu s adhezí mezi kapičkami a sklem směrem nahoru (v místě styku kapičky s povrchem nádoby). Na kvalitě prostředí nad kapičkami závisí pouze síla povrchového napětí, takže kápneme-li do nádoby líh (funguje i se slivovicí – tak byl jev pozorován v praxi), zjistíme, že většina kapiček sklouzne ke dnu nádoby, neboť síla povrchového napětí se zmenší (zvýší se hustota plynu nad kapičkami). Dá se očekávat, že podobně se projeví i vzrůst atmosférického tlaku uvnitř nádoby. Zde je však třeba uvážit její mechanickou pevnost, neboť zvýšení tlaku musí být dostatečné. Podobného jevu využívají i skláři při vrtání děr do skla (pečlivě omyté sklo umístí do vody, čímž sníží jeho povrchové napětí a sklo se při vrtání nerozbije).

Pro ilustraci jsou v Tab. 1.1 uvedeny hodnoty koeficientu povrchového napětí pro několik vybraných kapalin [11].

**Tab. 1.1. Povrchové napětí kapalin [11]**

Kapalina	$\sigma \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$	Kapalina	$\sigma \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$
Aceton	23,3	Methylalkohol	22,6
Ethylalkohol	22,3	Olej olivový	33,0
Ethylether	16,96	Petrolej	27,0
Glycerin	65,7	Rtuť	472,0
Chlorbenzen	33,3	Sirouhlík	32,2
Chloroform	27,14	Toluen	28,4
Kyselina octová	27,4	<b>Voda</b>	<b>72,75</b>

Koeficient povrchového napětí  $\sigma$  je tedy veličinou, závislou na různých parametrech. Přesnější kvalitativní rozbor na základě modelu na Obr. 1.1 vede k závěru, že  $\sigma$  bude záviset na rozdílu hustoty kapaliny a plynu nad ní, na teplotě, barometrickém tlaku, čistotě kapaliny, atd.

Závislost na rozdílu hustot studoval již Laplace a dospěl ke vztahu

$$\sigma = C(\rho_{kap} - \rho_{par})^n \quad (1.3)$$

kde  $n = 2$  (Van der Waals uvádí  $n = 3$  a Bačinskij  $n = 4$ )

Teplotní závislosti  $\sigma$  se zabýval např. Eötvös:

$$\sigma = \frac{K}{v^{\frac{2}{3}}}(T_k - T), \quad (1.4)$$

kde  $v$  je měrný objem kapaliny,  $T_k$  je její kritická teplota a  $K$  je konstanta, blízká 2,1.

Teplotní závislost povrchového napětí vody je uvedena v Tab. 2. Hodnoty  $\sigma$  v intervalu

$t < 100^\circ\text{C}$  byly změřeny při tlaku  $10^5 \text{ Pa}$  a hodnoty v intervalu  $100^\circ\text{C} < t < 374,15^\circ\text{C}$  (kritická teplota vody) se vztahují k tlaku nasycených vodních par.

**Tab. 1.2. Povrchové napětí vody [11]**

$t^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$	$t^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$	$t^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$	$t^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$
0	75,6	70	64,4	180	42,3	320	9,9
10	74,2	80	62,6	200	37,8	340	5,7
20	72,76	90	60,7	220	33,2	360	2,0
30	71,2	100	58,8	240	28,6	374,15	0,0
40	69,6	120	54,9	260	23,8		
50	67,9	140	50,8	280	19,1		
60	66,2	160	46,6	300	14,4		

## 2. Kohezní (vnitřní) tlak kapalin.

Z načrtnutého kvalitativního modelu plyne, že kapalina je stlačena silou, jejíž podstatou je povrchové napětí kapalin a která se nazývá *kohezní tlak* kapalin. Velikost tohoto tlaku lze určit ze základních termodynamických představ: vnitřní energie určitého množství kapaliny je funkcí teploty  $T$ , objemu  $V$  a velikosti povrchu kapaliny  $A$ . Lze tedy psát:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,A} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,A} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} dA \quad (2.1)$$

Člen  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,A} dV$  představuje práci, potřebnou k překonání mezimolekulárních sil při změně

objemu kapaliny. Má rozměr energie, přičemž samotná derivace  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  má rozměr tlaku.

Nazveme ji *kohezní (vnitřní) tlak kapalin*:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = p_i \quad (2.2)$$

Tento tlak je mírou mezimolekulárních sil, které rozhodují o chování uvažované kapaliny. Ze základních termodynamických úvah [10] lze odvodit, že platí:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = p_i = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (2.3)$$

kde  $p$  je vnější tlak.

Pomocí definic koeficientů tepelné roztažnosti  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  a stlačitelnosti

$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  lze poslední rovnici upravit na tvar

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.4)$$

Spojením vztahů (2.3.) a (2.4.) dostaneme definiční vztah pro kohezní tlak:

$$p_i = T \frac{\alpha}{\beta} - p \quad (2.5)$$

Poměr  $\alpha/\beta$  je mnohem větší, než vnější tlak  $p$  [10] a proto lze tlak zanedbat. Vychází nám tedy pro kohezní tlak výraz

$$p_i = T \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.6)$$

Hodnoty kohezního tlaku pro některé kapaliny jsou uvedeny v Tab. 2.1 [10].

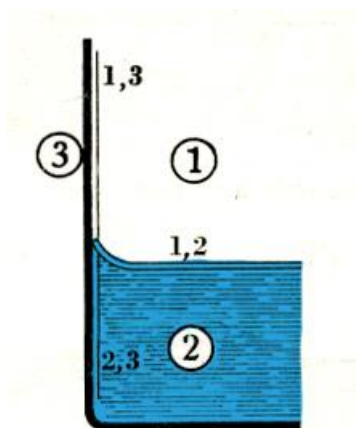
Kapalina	Kohezní tlak $P_i \cdot 10^{-8}$ Pa	Kapalina	Kohezní tlak $P_i \cdot 10^{-8}$ Pa
aceton	5,146	chloroform	3,708
benzen	3,689	metanol	13,068
etanol	6,686	rtuť	31,400
éter	5,693	tetrachlormetan	3,354
n-heptan	2,543	voda	17,930

Z Tab. 2.1 plyne jednoduchý kvalitativní závěr: povrchové napětí kapalin je natolik velké, že kapaliny jsou jím stlačeny tak, že se nám jeví jako téměř nestlačitelné.

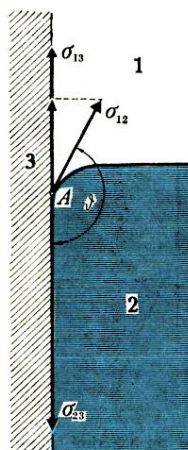
### 3. Jevy na rozhraní kapalina – pevná látka – plyn.

Vybraná částice kapaliny koná pohyb, připomínající na jedné straně chaotický pohyb částic v plynu a kmitavý pohyb částic v pevných látkách na straně druhé: jistý čas kmitá kolem rovnovážné polohy, poté se posune („prodere“) mezi ostatními částicemi na jiné místo a opět kmitá. S klesající teplotou klesá energie zejména chaotického pohybu, takže po dosažení bodu tuhnutí jí zůstává pouze pohyb kmitavý. Naskytá se otázka: zmizí po ztuhnutí kapaliny její povrchové napětí? Vycházíme – li z modelu vzniku povrchového napětí, dojdeme k závěru, že i pevné látky mají povrchové napětí. Označme tedy plynné prostředí jako 1, kapalně jako 2 a pevné jako 3. Příslušná povrchová napětí mezi jednotlivými prostředími pak budou  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  a  $\sigma_{23}$  a budou se při vzájemném skládání chovat jako vektory. Přehled základních situací je uveden na Obr. 3. 1. – 3.4.

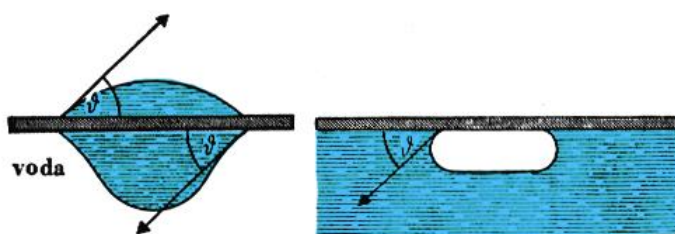
Praktickým důsledkem těchto jevů je elevace a deprese v kapilárách (Obr. 3.1., 3.2) a tvar kapek jedné kapaliny na povrchu kapaliny druhé, bublinek v kapalinách, apod. (Obr. 3.3 a 3.4.). Na stejném principu jsou založeny i metody měření povrchového napětí, používané zejména ve školních laboratořích:



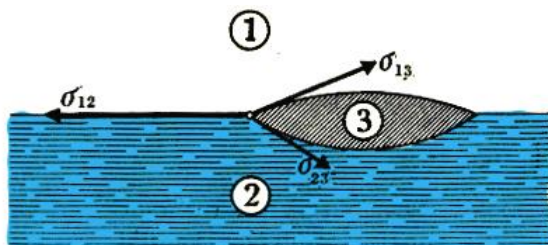
Obr.3.1.



Obr.3.2.



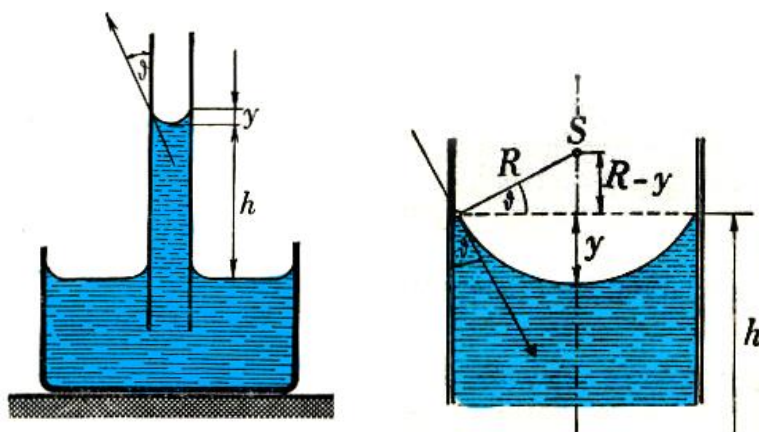
Obr.3.3..



Obr.3.4..

Obr. 3.1 – 3.4. Některé jevy na rozhraní tří prostředí [2].

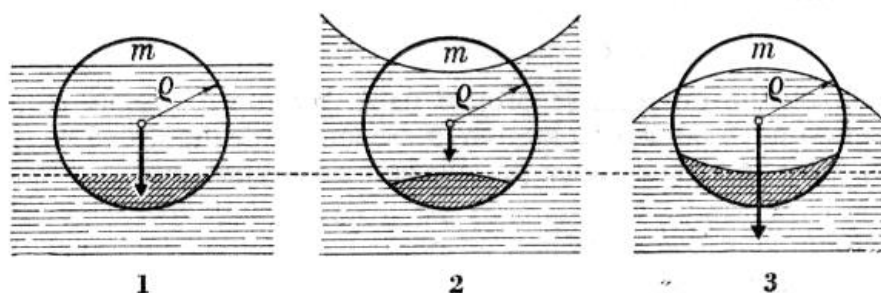




Obr. 3.5. Metoda kapilární elevace [2].

a) metoda kapilární elevace.

Z experimentálního pozorování víme, že hladina kapaliny v kapiláře, případně u stěny nádoby, nemá rovinný tvar, ale její hladina je buď vypouklá (konvexní), nebo vydutá (konkávní) – viz Obr 3.6.



Obr. 3.6 Povrchové jevy (1,2,3)

Z jednoduché úvahy o podstatě povrchového napětí je jasné, že v případě situace, znázorněné na Obr. 3.6 (3) působí povrchová vrstva na kapalinu přídavným tlakem, který se přičítá ke koheznímu tlaku, odpovídajícímu rovinnému povrchu Obr. 3.6 (1). V případě, znázorněném na Obr. 3.6 (2) se naopak tento tlak odečítá. Tento přídavný tlak 3.6 (2 a 3) nazýváme tlakem kapilárním. Kapilární tlak je tím větší, čím menší je poloměr křivosti povrchu kapaliny  $R$  a v obecném případě je roven [1,2,3] :

$$p_k = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1)$$

Kde  $R_1$  a  $R_2$  jsou poloměry křivosti plochy kapaliny ve dvou na sebe kolmých směrech. Poloměr křivosti je kladný pro konvexní povrch a záporný pro povrch konkávní. Pro případ kulového vrchlíku má rovnice (3.1) tvar



$$p_k = \pm \frac{2\sigma}{R} \quad (3.2)$$

Pro případ vzestupu v kapiláře (Obr. 3.5) lze psát pro rovnováhu tlaků v kapiláře a mimo ni:

$$b + p_{koh} = n + p_{koh} \pm \frac{2\sigma}{R} \mp h \cdot \rho \cdot g \quad (3.3)$$

Odtud dostáváme

$$\sigma = \frac{h \cdot R \cdot \rho \cdot g}{2} \quad (3.4)$$

Místo poloměru  $R$  kulového menisku lze zavést poloměr  $r$  kapiláry (Obr. 3.5.):

$$R^2 = r^2 + (R - y)^2, \text{ odkud}$$

$$R = \frac{r^2 + y^2}{2y}, \text{ nebo } R = \frac{r}{\cos \theta} \quad (3.5)$$

Dosazením (3.5) do (3.4) dostaneme

$$\sigma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2 \cos \theta}, \text{ nebo } \sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g (r^2 + y^2)}{4y} \quad (3.6)$$

A v případě dokonalého smáčení vnitřní stěny kapiláry ( $\cos \theta = 1$ ) vztah

$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g \cdot r}{2}. \quad (3.7)$$

V případě nedokonalého smáčení musíme určit i úhel  $\theta$  a výpočet provedeme podle vztahu (3.6.).

b) Metoda odtrhávací.

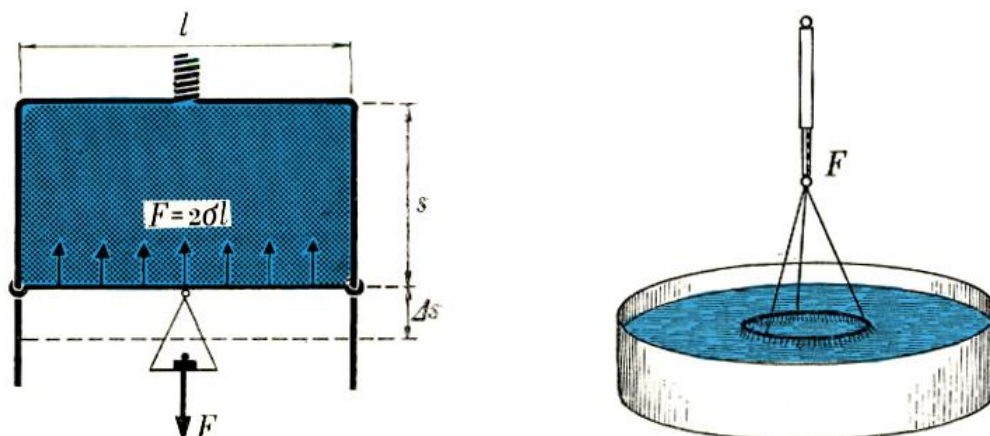
Tato metoda vychází přímo z definice povrchového napětí (1. 1.; Obr. 3.7.). Z kapaliny je pomalu vytahován drátěný rámeček a citlivými vahami se změří síla  $F$ , které je třeba k odtržení pomyslné blány od tenkého drátu délky  $l$ . Povrchové napětí pak vypočteme podle vztahu

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (3.8)$$

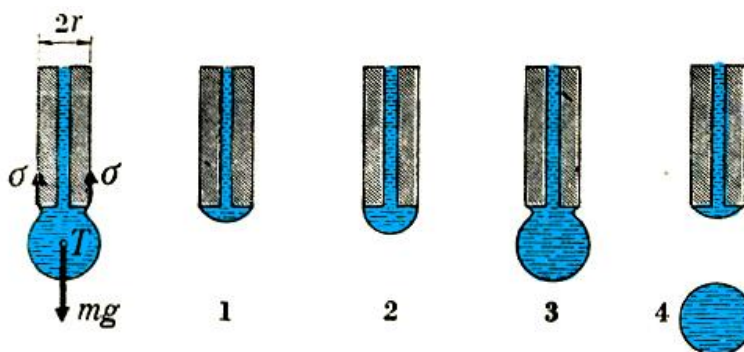
(jedná se o dvě plochy, obepínající drátek).

V případě kruhového prstence použijeme vztahu

$$\sigma = \frac{F}{4\pi \cdot r}. \quad (3.9)$$



Obr. 3.7. Metoda odtrhávací [2].



Obr. 3.8. Metoda kapková [2]

c) Metoda kapková.

V tomto případě odkapává kapalina z tlustostěnné kapiláry (Obr. 3.8.). Když tíha kapky  $m \cdot g$  překročí sílu povrchového napětí, působící na zúženém profilu kapičky o poloměru  $r$ , kapička odpadne. Protože zmíněný poloměr  $r$  je obtížně měřitelný a po odtržení kapičky zůstane na kapiláře malé množství kapaliny, používá se tato metoda jako relativní. Předpokládejme, že jak poloměr  $r$ , tak i zmíněné zbytkové množství dvou kapalin jsou pro

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

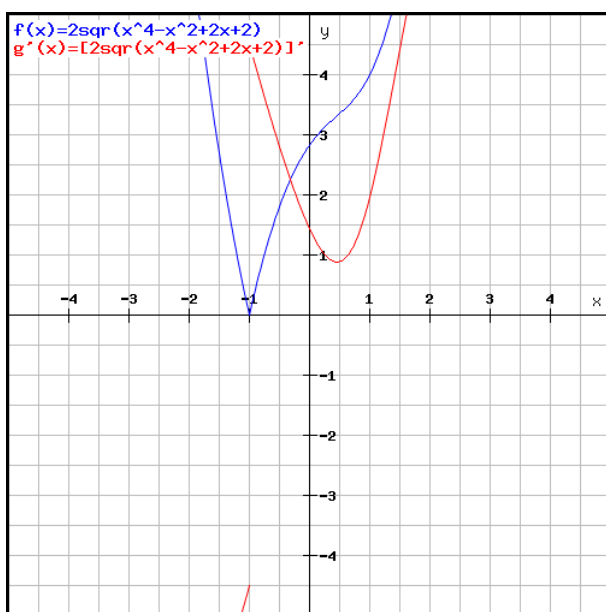
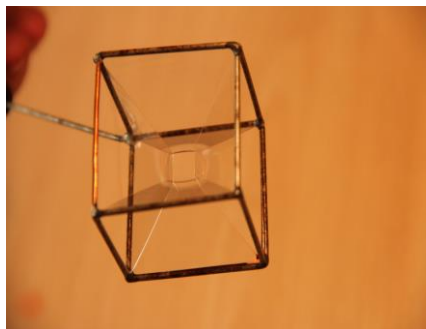
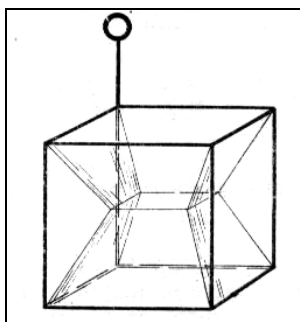
Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

obě kapaliny stejné. Změříme potom hmotnost stejného počtu kapiček obou kapalin ( $m_1$  a  $m_2$ ). Známe – li povrchové napětí jedné z kapalin  $\sigma_2$  (např. vody), můžeme určit  $\sigma_1$  z úměry

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{m_1}{m_2}. \quad (3.10)$$

**Plateauovy úlohy.** S pojmem povrchové napětí kapalin úzce souvisí tzv. Plateauovy úlohy, tedy tvar minimální plochy povrchu různých prostorových útvarů. Ponoříme-li do roztoku saponátu modely různých prostorových útvarů, vyrobené z drátů, vytvoří se na nich blanky, které mají minimální plochu (povrchové napětí je podle (1.1) definováno jako energie jednotky povrchu kapaliny a lze tedy stručně říci, že takové výše uvedené útvary se „snaží“ mít co nejmenší povrchovou energii a tím tedy i co nejmenší povrch). Výsledky experimentů, doplněné matematickými výpočty, jsou uvedeny na Obr. 3.9. - 3.11.

#### a) Model krychličky



$$S = x^2 + 2\sqrt{x^4 - x^2 + 2x + 2}$$

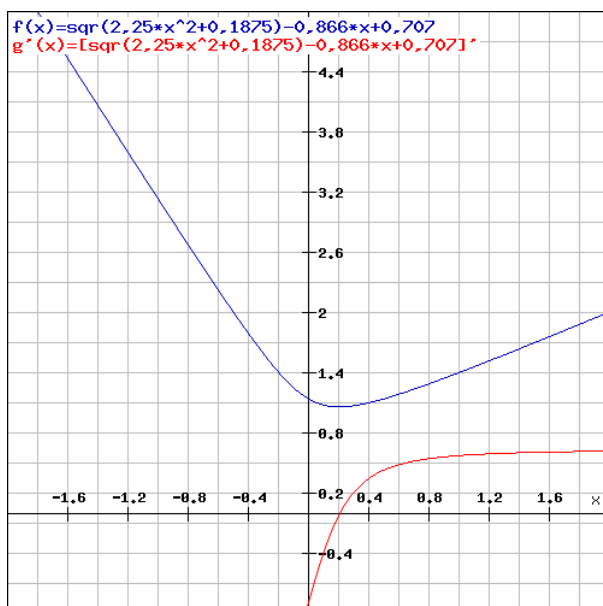
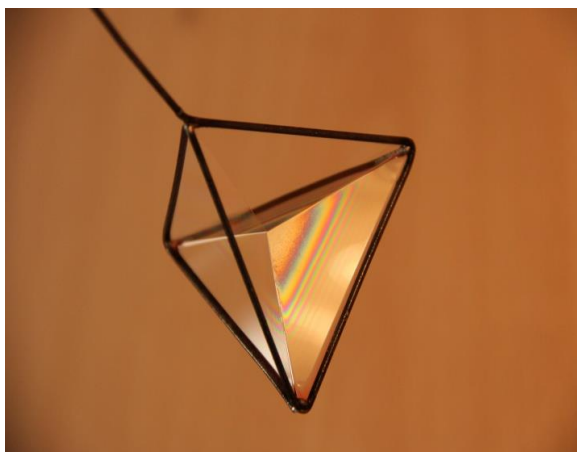
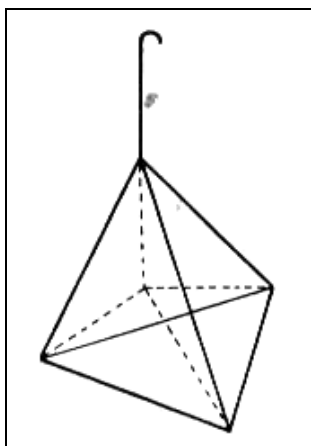
Obr. 3.9. Plateauův model krychličky.

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – **EDUCOLAND**"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

Schematické znázornění, fotografie experimentu a výpočet minimální plochy pro délku hrany krychle  $a = 1$ . Písmenem  $x$  je označena délka strany středního čtverce, modrou barvou vyznačena závislost  $S = f(x)$ , červenou její derivace. ( $x_{\min} = 0,4$  a)

### b) Model trojbokého jehlanu



$$S = \sqrt{\frac{9}{4}x^2 + \frac{3}{16}} - \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{\sqrt{2}}{2}$$

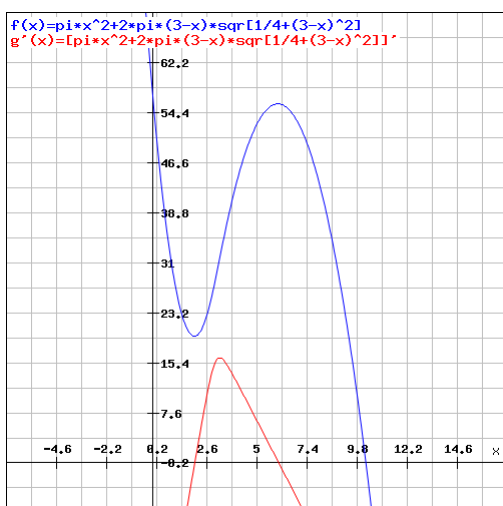
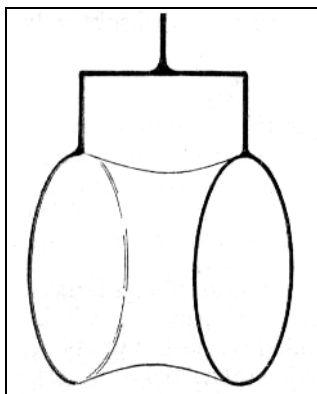
Obr. 3.10. Plateauův model trojbokého jehlanu.

Schematické znázornění, fotografie experimentu a výpočet minimální plochy pro délku strany trojúhelníka  $a = 1$ . Písmenem  $x$  je označena vzdálenost průsečíku rovin, tvořených středními trojúhelníky od podstavy, modrou barvou vyznačena závislost  $S = f(x)$ , červenou její derivace. ( $x_{\min} = 0,2$  a)

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

### b) Model dvou soustředných kružnic



$$S = \pi \cdot x^2 + 2\pi(R - x)\sqrt{\frac{L^2}{4} + (R - x)^2}$$

Obr. 3.11. Plateauův model dvou soustředných kružnic.

Schematické znázornění, fotografie experimentu a výpočet minimální plochy. Písmenem L je označena vzdálenost obou kružnic, R je jejich poloměr a x poloměr plochy v její nejužší části. Modrou barvou je znázorněna funkce  $S = f(x)$ , červenou její derivace.

## 4. Využití povrchového napětí.

Kapitola, pojednávající o povrchovém napětí často ve fyzikálních učebnicích neprávem chybí. Vyhnuli se jí např. autoři světoznámého kurzu fyziky Halliday, Resnick a Walker, nezmiňuje se o ní R. Feynman a není ani v tzv. Berkleyském kurzu. Přitom na jevu povrchového napětí jsou založeny takové významné oblasti chemie, jako je koloidní chemie, katalýza, teorie adsorpce, apod. Bez znalosti povrchového napětí nemůžeme ani vysvětlit mnohé biologické jevy, jako je např. objasnění transportu kapalin v rostlinách a půdě, nebo

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

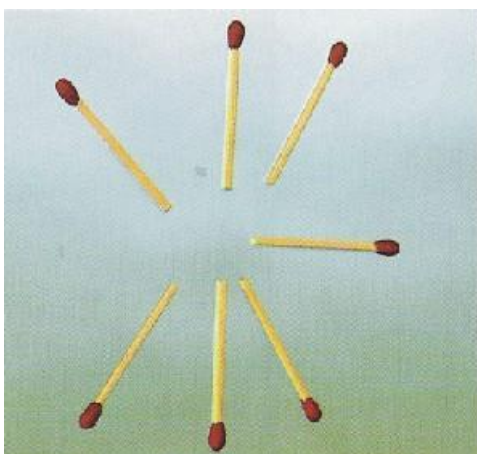
Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

četné jevy atmosférické. Jevy povrchového napětí jsou podstatou veškeré chemie výroby pracích prášků a mycích prostředků. Voda má totiž vysoké povrchové napětí a to je třeba snížit pomocí vhodné příměsi (mýdla či saponátu). I při využití tzv. herbicidů v zemědělství je třeba vhodnými přísadami upravit povrchové napětí roztoku herbicidu tak, aby sklouznul po kulturní rostlině a ulpěl na plevelch (a tím je zničil).

V technické praxi se povrchového napětí využívá v takových tradičních výrobních postupech, jako je broušení, vrtání a leštění. V těžebním průmyslu používaná metoda flotace není nic jiného, než vhodně upravené povrchové napětí vody tak, aby hlšina byla smáčena a klesla ke dnu a těžená ruda, která je v ní jemně rozptýlená smáčena nebyla (zůstane na povrchu kapaliny jako pěna).

### ***Povrchově aktivní látky.***

Povrchová energie se snaží dosáhnout své minimální hodnoty. K tomu může dojít buď tak, že se zmenší plocha povrchu, nebo se sníží povrchové napětí  $\sigma$ . Proto dodáme-li do kapaliny A s povrchovým napětím  $\sigma_A$  kapalinu B s povrchovým napětím  $\sigma_B < \sigma_A$ , bude se kapalina B adsorbovat přednostně v povrchové vrstvě a povrchové napětí roztoku klesne. Takovou kapalinu B nazýváme povrchově aktivní (např. mýdlo a saponáty). Jiné látky naopak zvyšují povrchové napětí (např. roztok cukru, roztoky některých solí). Takové látky se koncentrují naopak mimo povrchovou vrstvu kapaliny A (tedy uvnitř). Takže dodáme – li např. sůl do mýdlového roztoku, dojde k intenzivnímu vytěsnění mýdla na povrch roztoku. Zvýšení, nebo snížení povrchového napětí pomocí příměsí lze dokumentovat pomocí známého a velmi jednoduchého pokusu (Obr. 4.1.). Na povrch vody opatrně rozmístíme zápalky tak, že tvoří paprskovitý útvar. Kápneme-li do prostoru uvnitř útvaru („paty“ zápalek) saponát či mýdlo, sníží se zde povrchové napětí a vyšší povrchové napětí u „hlaviček“ zápalek způsobí jejich posun od středu ven. Opačný posun zápalek způsobí např. kápnutí slabého cukerného roztoku (povrchové napětí uprostřed zápalek bude vyšší). Tímto postupem lze kvalitativně testovat různé povrchově aktivní látky.



Obr. 4.1. K demonstraci povrchově aktivních látek

### **Poznámka k pojmu „povrchová energie“.**

Je známo, že přírodní systémy, složené z velkého počtu částic se řídí dvěma základními principy: principem minima energie a principem maxima entropie (neuspořádanosti). Příkladem může být rozložení vakancí v pevných látkách. Pokud by Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

krystal měl minimální energii, nenacházely by se v něm žádné vakance. V tomto případě by ale byl maximálně uspořádan, měl by tedy minimální entropii. Naopak, kdyby měl krystal maximální entropii, byly by atomy, z nichž se skládá, rozloženy neuspořádaně v prostoru. Skutečností je stav (jakýsi kompromis), charakterizovaný tzv. rovnovážnou koncentrací vakancí. Odtud plyne zajímavý experimentální (i teoretický) výsledek – při teplotě vyšší, než 0 K nelze vyrobit materiál bez vakancí.

Podobně je tomu i v případě povrchového napětí. Neřídí se pouze minimem vnitřní energie, ale lze ho vyjádřit jako

$$\sigma = w - T.S \quad (4.1.)$$

kde  $w$  je povrchová vnitřní energie,  $T$  je teplota a  $S$  je povrchová entropie.  $\sigma$  je tedy veličina, známá z termodynamiky jako volná energie. Nadále budeme ale užívat tradičního názvu povrchová energie, který se již vžil. Budeme mít ale na paměti, že správný název je povrchová volná energie. Ta je v případě kapalin totožná s povrchovým napětím na rozdíl od pevných látek, kde je mezi oběma veličinami nepřilíš velký rozdíl daný tím, že atomy v kapalinách jsou na rozdíl od pevných látek pohyblivé. Pokusme se na základě jednoduchého modelu odhadnout velikost povrchové energie pevné látky, krystalizující v prosté kubické mřížce (Obr. 4.2.). Vzdálenost mezi částicemi (atomy, molekuly) v mřížce označme  $a$ . Z tohoto modelu plyne jednoduchý výsledek, že všechny částice na povrchu krystalu mají nenasyčené vazby na rozdíl od částic, nacházejících se uvnitř krystalu. Je-li celková vazebná energie částice uvnitř krystalu rovna  $\varepsilon$ , potom tatáž energie pro částici na povrchu bude pouze  $5\varepsilon/6$ . Zbytek, tj.  $\varepsilon/6$  odpovídá povrchové (vazebné) energii, připadající na jednu částici.

Vazebná energie může být odhadnuta jako  $\varepsilon = h \cdot m$ , kde  $h$  je měrné teplo vypařování

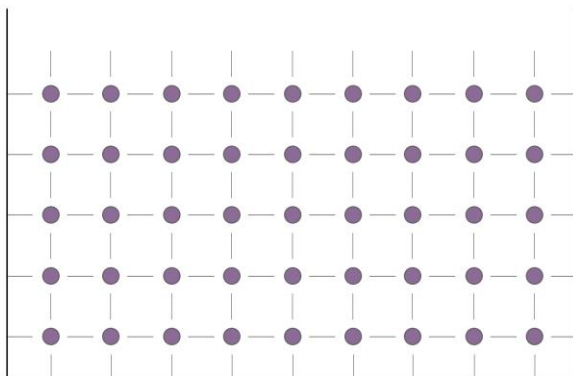
(sublimace) a  $m = \frac{M_{mol}}{N_A} = \rho \cdot a^3$  je hmotnost jedné částice ( $M_{mol}$  je hmotnost molu a  $N_A$  je

Avogadrova konstanta). Podělíme-li molekulovou povrchovou energii  $\varepsilon/6$  plochou průřezu částice  $a^2$ , dojdeme k následujícímu odhadu pro hustotu povrchové energie:

$$\sigma = \frac{\frac{1}{6}\varepsilon}{a^2} \approx \frac{1}{6} \frac{h \cdot m}{a^2} \approx \frac{1}{6} h \cdot \rho \cdot a \quad (4.2)$$

Protože sublimační tepla pevných látek nebývají tabelována, budeme tento model aplikovat na odhad povrchového napětí vody. Pro vodu je  $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , měrné teplo vypařování  $h = 24 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  a poloměr  $a = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Potom získáme výpočtem hodnotu velmi blízkou hodnotě tabelované ( $0,072 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ )





Obr. 4.2. K určení povrchové energie látek

Vztah mezi povrchovým napětím (povrchovou energií) a základními termodynamickými funkcemi lze přímo odvodit ze základních termodynamických principů. Podle první věty termodynamické platí

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (4.3)$$

kde  $dU$  je přírůstek vnitřní energie soustavy,  $\delta Q$  je dodané teplo a  $\delta W$  je vykonaná práce. Pro vratné děje lze potom psát

$$dU = T.dS - p.dV - \delta W_{rev} \quad (4.4)$$

kde  $dS$  je změna entropie soustavy,  $p$  je tlak a  $dV$  je změna objemu soustavy.  $\delta W_{rev}$  je potom vratná práce, vykonaná soustavou. V případě kapalin platí vztah

$$-\delta W_{rev} = \sigma.dA \quad (4.5)$$

(práce se projeví ve zvětšení povrchu  $A$ . Symbol  $A$  zde dále používáme výjimečně místo obvyklého  $S$  a to z důvodu, aby nedošlo k záměně s entropií  $S$ . Znaménko „-“, v posledním vztahu značí, že ke zvětšení povrchu je třeba systému práci dodat). Ze vztahů (2.23) a (2.24) dostaneme

$$dU - T.dS + p.dV = \sigma.dA \quad (4.6)$$

Volná energie (Helmholtzova funkce) je definována vztahem

$$F = U - T.S, \quad (4.7)$$

takže

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – **EDUCOLAND**"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

$$dF = dU - T.dS - S.dT \quad (4.8)$$

Spojením rovnic (4) a (6) dostaneme

$$dF + S.dT + p.dV = dU - T.dS + p.dV = \sigma.dA \quad (4.9)$$

Odtud

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (4.10)$$

Podobně pomocí Gibbsovy volné entalpie, definované vztahem

$$G = U + p.V - T.S \quad (4.11)$$

Dostáváme

$$dG = dU + p.dV + V.dp - T.dS - S.dT \quad (4.12)$$

a z (4. 7.) a (4. 12.) dostaneme

$$dG + S.dT - V.dp = dU - T.dS + p.dV = \sigma.dA \quad (4.13)$$

Odtud plyne druhý vztah pro  $\sigma$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (4.14)$$

Oba vztahy (4.10) a (4.14) lze chápat jako termodynamické definice povrchového napětí (povrchové energie).

## 5. Úhel smáčení.

S minimem Helmholtzovy volné energie, nebo Gibbsovy volné entalpie úzce souvisí fyzikálně velmi zajímavá situace, která nastává v místě styku tří prostředí, pevného, kapalného a plynného. Tato situace je znázorněna na Obr. 3.1. - 3.4... a 5.1. Vyjdeme právě z Obr. 3.1 a z obecných termodynamických principů a odvodíme vztah mezi koeficienty povrchového napětí  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  a  $\sigma_{23}$ , kde číslice 1, 2 a 3 přiřazujeme podle Obr. 3.1 prostředí plynnému (1), kapalnému (2) a pevnému (3).

Systém v rovnováze má za stálého objemu a teploty minimální volnou energii, takže platí:

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dF = 0 \quad (5.1)$$

Systém se skládá ze tří fází a tak musí platit

$$dF = dF_{(12)} + dF_{(13)} + dF_{(23)} = 0 \quad (5.2)$$

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

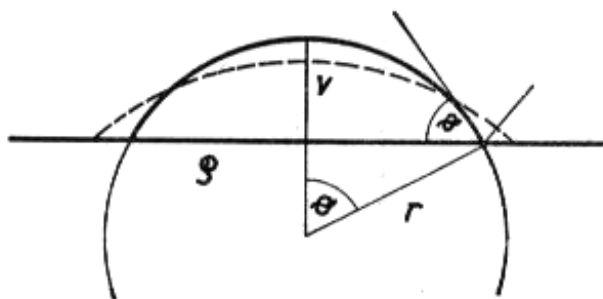
Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

kde indexy 1,2,3 se opět vztahují k plynné, kapalně a pevné fázi.  
Z rovnic (5.1.) a (5.2) dostaneme

$$dF = \sigma_{12}.dA_{12} + \sigma_{13}.dA_{13} + \sigma_{23}.dA_{23} = 0 \quad (5.3)$$

Přičemž veličiny (plochy)  $dA_{12}$ ,  $dA_{13}$  a  $dA_{23}$  jsou na sobě závislé (o co se zvětší styčná plocha mezi kapalinou a tuhou fází, o to se zmenší plocha mezi fází tuhou a plynnou):

$$dA_{23} = -dA_{13} \quad (5.4)$$



Obr. 5.1. K určení úhlu smáčení [10]

Z Obr. 5.1. plyne, že

$$A_{23} = \pi.r^2 = \pi[r^2 - (r-v)^2] = \pi.v(2r-v) \quad (5.5)$$

a

$$A_{12} = 2\pi.r.v \quad (5.6)$$

Vztahy (2.39) a (2.40) napíšeme nyní v diferenciálním tvaru

$$dA_{23} = 2\pi(r.dv + v.dr - v.dv) = 2\pi[(r-v)dv + v.dr] \quad (5.7)$$

$$dA_{12} = 2\pi(r.dv + v.dr) \quad (5.8)$$

Z podmínky stálého objemu kapky plyne

$$V = \frac{1}{3}\pi.v^2(3r-v) = konst \quad (5.9)$$

a

$$dV = \frac{\pi}{3} (6r \cdot v \cdot dv + 3v^2 dr - 3v^2 dv) = 0 \quad (5.10)$$

Odtud dostaneme:

$$v \cdot dr = (v - 2r) dv \quad (5.11)$$

Z rovnic (2.41) a (2.42) dostaneme

$$dA_{23} = 2\pi r \cdot dv \quad (5.12)$$

a

$$dA_{12} = 2\pi (v - r) dv \quad (5.13)$$

Protože

$$v - r = -a = -r \cdot \cos \Theta \quad (5.14)$$

lze psát

$$dA_{12} = -2\pi r \cdot \cos \Theta \cdot dv \quad (5.15)$$

Vydělením rovnic (5.15) a (5.12) dostaneme

$$\frac{dA_{12}}{dA_{23}} = \cos \Theta \quad (5.16)$$

Odtud

$$dA_{12} = dA_{23} \cdot \cos \Theta \quad (5.17)$$

Z posledních vztahů dostáváme

$$(\sigma_{23} - \sigma_{13} + \sigma_{12} \cdot \cos \Theta) dA_{23} = 0 \quad (5.18)$$

a nakonec dostáváme

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \quad (5.19)$$

Z tohoto vztahu plyne, že je-li  $\sigma_{13} > \sigma_{23}$  má  $\cos \Theta$  kladnou hodnotu, úhel  $\theta < 90^\circ$  a kapalina smáčí tuhý povrch. Je-li  $\sigma_{23} > \sigma_{13}$ , je  $\cos \Theta$  záporný, úhel  $\Theta > 90^\circ$  a kapalina povrch nesmáčí.

### **Marangoniho jev.**

(též Gibbsův – Marangoniho jev). Italský fyzik Marangoni pozoroval, že jisté druhy těžkého dezertního vína vytvářejí tzv. „Slzy vína“ (Obr. 5.2). Ty vznikají tak, že víno, které vlivem povrchového napětí u stěn sklenice vystoupilo směrem nahoru, vytvořilo zvláštní kapky ve tvaru slz, které postupně kloužou zpět dolů. Marangoni objasnil jejich vznik

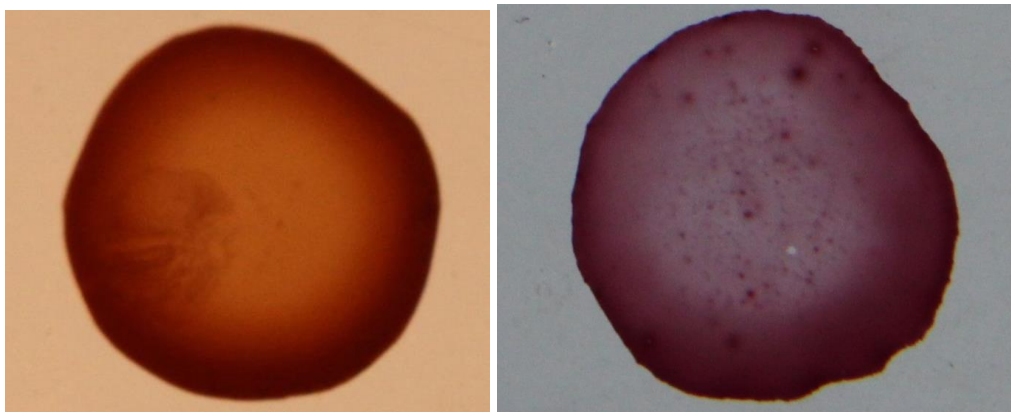
následovně: u stěn sklenice a na jejím povrchu vytváří víno konvexní povrch, pod kterým je povrchové napětí nižší, než pod povrchem rovným. Proto zde dochází ke snadnějšímu odpařování lihu z vína a samotné víno pak obsahuje více vody. Taková vodou obohacená směs má větší povrchové napětí, vytvoří se kapky, které vlivem tíhové síly sklouznou zpět do vína.



Obr. 5.2. Slzy vína [12].

Podobně lze objasnit tzv. „řetízkování slivovice“. Tento jev má údajně souviset s kvalitou slivovice, dobrá řetízkuje, špatná nikoliv. Z fyzikálního hlediska se jedná opět o variantu Marangoniho jevu. Podobně jako v případě vína se jedná o směs vody a alkoholu, která u stěn sklenice vytváří konkávní povrch (Obr. 3.1), takže v tomto místě je povrchové napětí nižší a líh se snadněji odpařuje, čímž vytváří bublinky. Pokud má slivovice nižší obsah alkoholu, líh se tolik neodpařuje a netvoří se bublinky (slivovice je skutečně nekvalitní). Slivovice s vysokým obsahem lihu má celkově nižší povrchové napětí a opět řetízkuje pouze sporadicky. Ukazuje se tedy, že nejlépe řetízkuje slivovice s obsahem lihu mezi 40-60obj.%. Důležitá bude jistě i čistota pohárku – umaštěný povrch nebude dobře smáčen a slivovice nebude řetízkovat.

Každý z nás může provést jednoduchý pokus z oblasti „Snídaňové fyziky“. Na rovný povrch šálku kápneme kapičku instantní kávy (nebo červeného vína). Jakmile kapička vyschne, zjistíme, že její suchý zbytek je charakterizován tím, že jeho okraje jsou výraznější, než vnitřní část (Obr. 5.3.).



Obr. 5.3. Demontrace Marangoniho jevu: vysušená kapička instantní kávy a červeného vína.

Objasnění tohoto jevu plyne z Obr. 5.4. Kapička instantní kávy či červeného vína obsahuje velké množství velmi drobných částecek. Protože obvod kapičky je tvořen konvexním povrchem s větším poloměrem křivosti než její střed, dochází na něm k intenzivnějšímu odpařování vody (nebo vody a lihu v případě vína). Následně dochází k transportu drobných částecek k okraji kapičky až k jejímu úplnému vyschnutí.



Obr. 5.4. K objasnění Obr. 5.3.

Dosavadní úvahy na téma Marangoniho jevu mohou vést k představě, že se jedná pouze o jistý druh fyzikální kratochvíle. I tento jev se však uplatňuje v technické praxi. Ovlivňuje mechaniku tvorby a vývoje pěn, musíme na něj brát ohled při tažení monokrystalů Bridgmanovou metodou i při svařování. V době, kdy byly objeveny inkoustové tiskárny, museli vědci a technici řešit problém nerovnoměrného vysychání inkoustových kapiček. Problém byl vyřešen následujícím způsobem: bylo zjištěno, že vyschlé kapičky mají profil podle Obr. 5.4 v případě, že částecky inkoustu mají kulovitý tvar. Pokud má alespoň 30% částecek tvar eliptický, bude kapička vysychat rovnoměrně [12].

## 6. Měření povrchové energie pomocí přístroje „Surface Energy Evaluation System“ (Advex Instruments).

Přístroj „Surface Energy Evaluation System“ (SEE) byl vyvinut v Ústavu fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně [14] (Obr. 6.1). Jeho

principem je přesné měření kontaktního úhlu na rozhraní pevná látka – kapalina – plyn. Základní charakteristiky systému jsou následující:

- Jedná se o velmi přesnou metodu měření kontaktního úhlu a tím i povrchové energie pevné látky (nebo povrchového napětí kapaliny).
- Použitá metoda eliminuje chyby, charakteristické pro metody, založené na manuálním měření kontaktního úhlu.
- Přístroj lze snadné připojit k PC.
- Měření využívá speciálního software, umožňujícího získat okamžité výsledky měření.
- Barevné obrázky rozhraní pevná látka – kapalina – plyn umožňují sledovat časový průběh profilu rozhraní. To umožňuje přesně fitovat profil rozhraní a stanovit jeho parametry (úhly).
- Pomocí software obdržíme přímo velikost kontaktního úhlu.
- Velikost kontaktního úhlu lze postupně uchovat v paměti počítače a tak určit jeho časový vývoj.
- Pomocí software lze určit povrchovou energii na základě nejčastěji používaných teoretických modelů [5], včetně odhadu chyb.
- Program využívá databáze cejchovacích (vztažných) kapalin, případně pevných povrchů [5]
- Podrobnější popis měření uvádí přímo software, dodávané k přístroji.

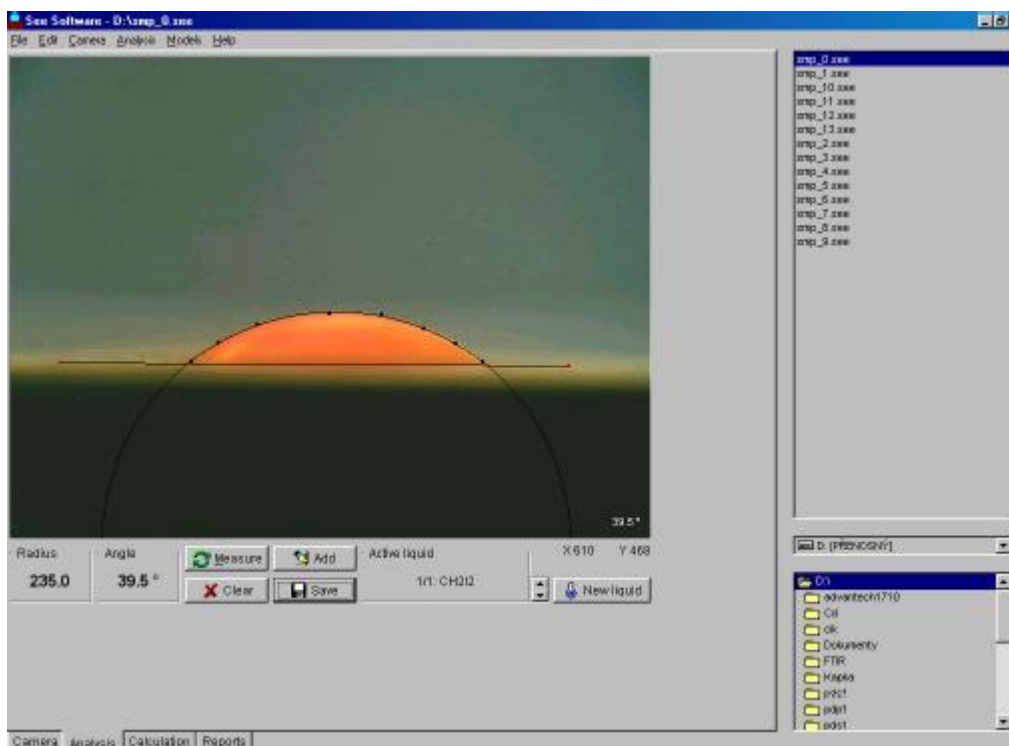


Obr. 6.1. Surface Energy Evaluation System, celkový pohled [5].





Obr. 6.2. Přístroj SEE [5]



Obr. 6.3. Příklad měření úhlu smáčení [5].

Požadavky na referenční kapaliny, pomocí nichž lze určit kontaktní úhly jsou následující:

- Kapalina nesmí reagovat s povrchem pevné látky.
- Kapalina musí mít dobře definované a stabilní povrchové napětí.
- Kapalina nesmí být toxická.

Materiál byl zpracován v rámci projektu "Systémová podpora trvalého profesního rozvoje (CPD) pedagogických pracovníků propojením pedagogické fakulty se školami na Jižní Moravě – EDUCOLAND"

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

- Povrchové napětí referenční kapaliny musí být větší, než povrchová energie pevné látky.
- Kapalina musí mít vysokou čistotu

**Literatura:**

- [1] ILKOVIČ, D.: *Fyzika* (1958)
- [2] HLAVIČKA, A a kol.: *Fyzika pro pedagogické fakulty* (1971)
- [3] HORÁK, Z., KRUPKA, F.: *Fyzika* (1976)
- [4] HAJKO, V., DANIEL – SZABÓ, D.: *Základy fyziky* (1980)
- [5] BURŠÍKOVÁ, V., ŠTAHEL, P., NAVRÁTIL, Z., BURŠÍK, J., JANČA, J.: *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Material by Contact Angle Measurement*. Masaryk University, Brno 2004.
- [6] MATVĚJEV, A. N.: *Molekuljarnaja fizika* (1987)
- [7] GUBRECHT, H.: *Mechanik, Akustik, Wärme* (1990) .
- [8] MOORE, W. J.: *Fyzikální chemie* (1972)
- [9] KIREEV, V.A.: *Kurz fizečeskoj chimii* (1975)
- [10] HÁLA, E., REISER, A.: *Fysikální chemie*. NČSAV Praha 1960.
- [11] BROŽ, J., ROSKOVEC, V., VALOUCH, M.: *Fyzikální a matematické tabulky*. SNTL Praha, 1980.
- [12] Wikipedia (různé články).