

Fotokatalýza v praxi a ve škole



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Moduly jako prostředek inovace v integraci výuky moderní fyziky a chemie
reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/28.0182

Verze 28.2.2013

Poděkování členům týmu a spolupracovníkům

Janu Novotnému, Janu Hollanovi, Tomáši Milěrovi, Jindřišce Svobodové a Michalovi Černému,

Vladislav Navrátil, Lukáš Pawera

Masarykova univerzita, Brno 2012

Pracovní verze

Název modulu: Modul KA3 Fotokatalýza**Vstupní podmínky:** základní kurz fyziky, chemie**Typ modulu:** laboratorní měření, experimenty**Stručná anotace vymežující cíle modulu:**

Studenti budou seznámeni s dnešním stále běžnějším využitím fotokatalýzy jako jsou samočisticí a samosterilizující povrchy a seznámí se s podstatou jevu a testováním těchto povrchových vrstev. Protože důležitou vědní oblastí, podmiňující pochopení jevu fotokatalýzy je jev povrchového napětí a povrchové energie, je polovina modulu věnována těmto jevům. Jde o jednu z aktuálních oblastí zkoumání na rozhraní fyziky a chemie..

• Předpokládané výsledky modulu:

Modul sestává ze 4 praktických úloh, jejichž řešením se studenti seznámí s problematikou, související s jevem fotokatalýzy. Sem patří zejména jevy povrchového napětí kapalin a povrchové energie pevných látek, které úzce souvisejí s katalýzou a fotokatalýzou. Praktické zkušenosti studentů s danými jevy jim pomohou k lepšímu porozumění významu těchto jevů z hlediska fungování různých procesů ve fyzice, chemii, biologii a v technické praxi. Související problematika je vždy vysvětlena v teoretické části pracovních listů.

• Obsah modulu: osnova (hodinová):

1. Teplotní závislost povrchového napětí kapalin (3 h)
2. Demonstrační pokusy „Povrchové napětí kapalin“ (4 h)
3. Povrchová energie pevných látek (4 h)
4. Základní vlastnosti fotokatalytického jevu (4 h)

• Doporučené postupy (metody) výuky: laboratorní měření, experimenty, demonstrační aktivity**• Způsob ukončení modulu:**

ukončení bude podle učebního plánu tj. zápočet (Z), zkouška (Zk), kolokvium (K)

• Hodnocení výsledků uchazečů: hodnocení odevzdaných úkolů bude slovní, ne bodové, požadavky na 80% účast

Obsah

TEORETICKÁ ČÁST	5
1. Úvod	5
2. Povrchové napětí kapalin	5
2.1. Základní představy	5
2.2. Kohezní (vnitřní) tlak kapalin.	8
2.3. Jevy na rozhraní kapalina – pevná látka – plyn.	9
2.4. Využití povrchového napětí.	14
2.5. Úhel smáčení.	17
2.6. Měření povrchové energie	19
3. Katalýza – základní pojmy	22
3.1. Homogenní katalýza	23
3.2. Fotochemické reakce	24
4. Fotokatalýza	26
4.1. Objev fotokatalýzy.	26
4.2. Mechanismus fotokatalýzy.	26
4.3. Oxid titaničitý	29
4.4. Zdroje záření.	30
4.5. Využití fotokatalýzy.	30
5. Závěr.	37
6. Literatura	38
PRAKTICKÉ ÚLOHY	39
Demonstrační pokusy „Povrchové napětí kapalin“	39
Úvodní měření povrchových jevů	42
Fotokatalytické vlastnosti TiO ₂ povrchů.	45
GLOSÁŘ POJMŮ	45
REJSTŘÍK	48
HESLÁŘ	49

Teoretická část

1. Úvod

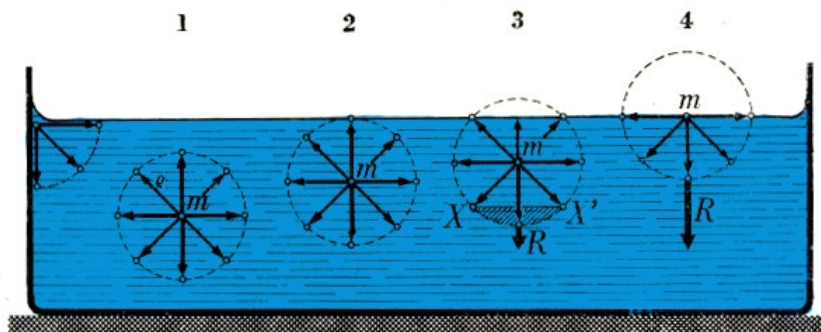
Slovo fotokatalýza je složeno ze dvou slov: *foto* = světlo a *katalýza* = proces, který je charakterizován tím, že látka, známá jako katalyzátor, usnadňuje rychlost reakce. Je třeba upřesnit, že fotokatalýza probíhá na povrchu polovodičů.

Teorie i praxe fotokatalýzy je typickou interdisciplinární oblastí, zahrnující oblast fyziky, chemie, biologie, environmentalistiky apod. Její teorie je založena na několika základních pilířích, z nichž na úvod této práce uvedeme dva, teorii a praxi povrchového napětí kapalin a povrchové energie pevných látek a stručný přehled katalýzy. Závěr potom bude pojednávat o fotokatalýze a možnostech jejího využití zejména v oblasti zlepšování životního prostředí.

2. Povrchové napětí kapalin

2.1. Základní představy

Základními vlastnostmi kapalin je jejich tvarová nestálost (přizpůsobují se tvaru nádoby) a přitom hustota nepříliš 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.2.1 (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, 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.2.1. Vznik povrchového napětí kapalin [2]



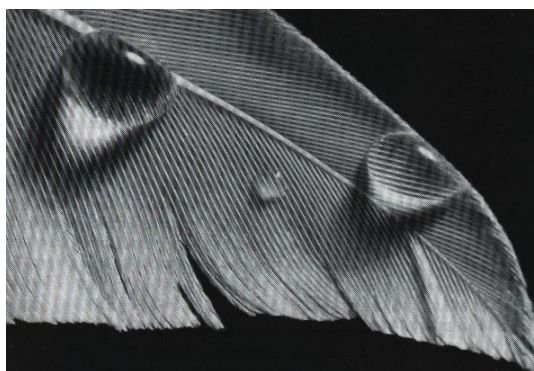
Obr.2.2



Obr.2.3.



Obr.2.4



Obr2.5.

Obr.2.2 –2.5. Jevy povrchového napětí kapalin v přírodě. [6,7]

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.2.2 -2.5). Na hladině kapaliny „plavou“ tělíška, 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 σ , který definujeme jako sílu ΔF , působící kolmo na délkový element Δl , nacházející se na povrchu kapaliny:

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta l} = \frac{\Delta E}{\Delta S}, \quad (2.1)$$

nebo jako povrchovou energii ΔE plošné jednotky ΔS 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 (ρ_2 / ρ_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 (τ). Lze tedy pro σ psát:

$$\sigma = f \left\{ \approx \frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}}, \approx \frac{1}{T}, \approx \frac{1}{b}, \approx \frac{1}{\tau}, \dots \right\} \quad (2.2)$$

Vliv tlaku a „těkavosti“ lze dokázat pomocí jednoduchého pokusu, se kterým se jistě už mnozí mimoděk setkali, v učebnicích však popsán není. Větší nádobu (demižon) pečlivě vymyjeme vodou. Poté zpozorujeme, že na jejím vnitřním povrchu zůstaly usazeny 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.2.1 uvedeny hodnoty koeficientu povrchového napětí pro několik vybraných kapalin [11].

Tab.2.1. [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	Sírouhlík	32,2
Chloroform	27,14	Toluen	28,4
Kyselina octová	27,4	Voda	72,75

Koeficient povrchového napětí σ je tedy veličinou, závislou na různých parametrech. Přesnější kvalitativní rozbor na základě modelu na Obr.2.1 vede k závěru, že σ 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

$$\sigma = C(\rho_{\text{kap}} - \rho_{\text{par}})^n \quad (2.3)$$

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

Teplotní závislostí σ se zabýval např. Eötvös:

$$\sigma = \frac{K}{v^{\frac{2}{3}}}(T_k - T) \quad (2.4)$$

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 σ v intervalu $t < 100^\circ\text{C}$ byly změřeny při tlaku 10^5 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.2.2. [11]

t $^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	t $^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	t $^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	t $^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
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		

2.2. 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:

$$dU = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{r,A} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{r,A} dV + \left(\frac{\partial J}{\partial A} \right)_{r,V} dA \quad (2.5)$$

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

objemu kapaliny. Má rozměr energie, přičemž samotná derivace $\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{r,A}$ má rozměr tlaku.

Nazveme ji *kohezní (vnitřní) tlak kapalin*:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{r,A} = p_i \quad (2.6)$$

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

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{r,A} = p_i = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{r,A} - p \quad (2.7)$$

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.8)$$

Spojením vztahů (2.7) a (2.8) dostaneme definiční vztah pro kohezní tlak:

$$p_i = T \frac{\alpha}{\beta} - p \quad (2.9)$$

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

$$p_i = T \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.10)$$

Hodnoty kohezního tlaku pro některé kapaliny jsou uvedeny v Tab.2.3 [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

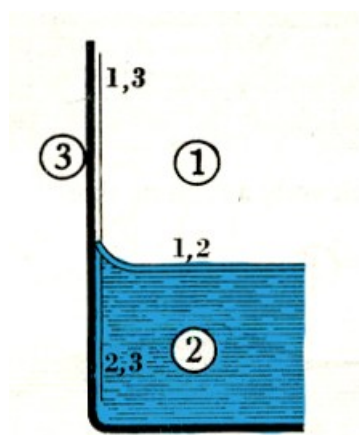
Z Tab.2.3. plyne jednoduchý kvalitativní závěr: povrchové napětí kapalin je natolik velké, že kapaliny jsou jím stlačeny tak, že se nám jeví jako téměř nestlačitelné.

2.3 Jevy na rozhraní kapalina – pevná látka – plyn.

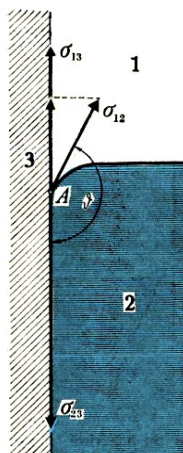
Vybraná částice kapaliny koná pohyb, připomínající na jedné straně chaotický pohyb částic v plynu a kmitavý pohyb částic v pevných látkách na straně druhé: jistý čas kmitá kolem rovnovážné polohy, poté se posune („prodere“) mezi ostatními částicemi na jiné místo a opět kmitá. S klesající teplotou klesá 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 pevně jako 3. Příslušná povrchová napětí mezi jednotlivými prostředími pak budou σ_{12} , σ_{13} a σ_{23} a budou se při vzájemném skládání chovat jako vektory. Přehled základních situací je uveden na Obr.2.6 – 2.9.

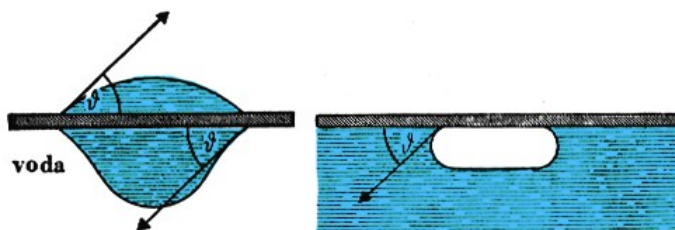
Praktickým důsledkem těchto jevů je elevace a deprese v kapilárách (Obr.2.10) a tvar kapek jedné kapaliny na povrchu kapaliny druhé, bublinek v kapalinách, apod. (Obr.2.8). Na stejném principu jsou založeny i metody měření povrchového napětí, používané zejména ve školních laboratořích:



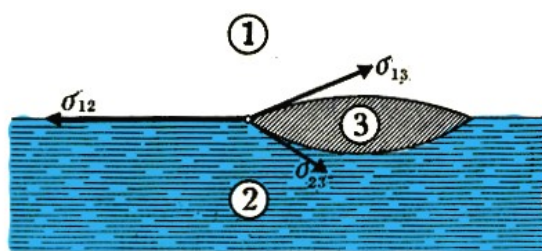
Obr.2.6



Obr.2.7

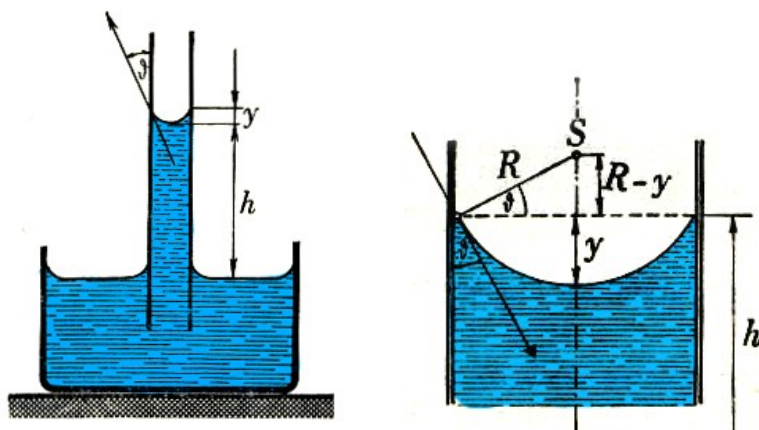


Obr.2.8.



Obr.2.9.

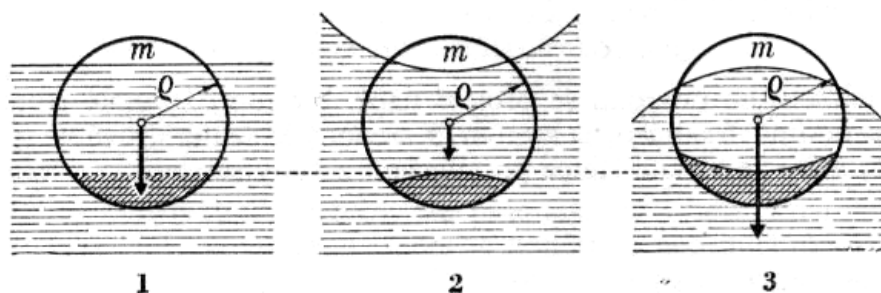
Obr.2.6 – 2.9. Některé jevy na rozhraní tří prostředí [2] .



Obr.2.10. 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 vyduťá (konkávní) – viz Obr2.6 – 2.10.



Obr.2.11.1,2,3

Z jednoduché úvahy o podstatě povrchového napětí je jasné, že v případě situace, znázorněné na Obr.2.11,2 působí povrchová vrstva na kapalinu přidavným tlakem, který se přičítá ke kohezivnímu tlaku, odpovídajícímu rovinnému povrchu (Obr.2.11,1). V případě, znázorněném na Obr.2.11,3 se naopak tento tlak odečítá. Tento přidavný tlak 2.11,2 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] :

$$p_k = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.11)$$

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 (2.11) tvar

$$p_k = \pm \frac{2\sigma}{R} \quad (2.12)$$

Pro případ vzestupu v kapiláře (Obr.2.10) lze psát pro rovnováhu tlaků v kapiláře a mimo ni:

$$b + p_{koh} = n + p_{koh} \pm \frac{2\sigma}{R} \mp h \cdot \rho \cdot z \quad (2.13)$$

Odtud dostáváme

$$\sigma = \frac{h \cdot R \cdot \rho \cdot z}{2} \quad (2.14)$$

Místo poloměru R kulového menisku lze zavést poloměr r kapiláry (Obr.2.10):

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

$$R = \frac{r^2 + y^2}{2y}, \text{ nebo } R = \frac{r}{\cos \theta} \quad (2.15)$$

Dosazením (2.15) do (2.14) dostaneme

$$\sigma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot z}{2 \cos \theta}, \text{ nebo } \sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot z \cdot (r^2 + y^2)}{4y} \quad (2.16)$$

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

$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot z \cdot r}{2} \quad (2.17)$$

V případě nedokonalého smáčení musíme určit i úhel θ a výpočet provedeme podle vztahu (2.15).

b) Metoda odtrhávání.

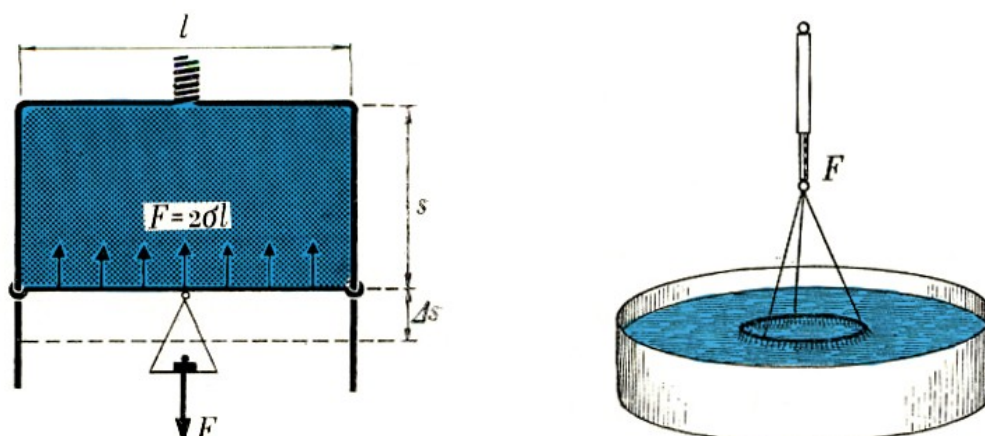
Tato metoda vychází přímo z definice povrchového napětí (Obr.2.1., 2.12). Z kapaliny je pomalu vytahován drátěný rámeček a citlivými vahami se změří síla F , které je třeba k odtržení pomyslné blány od tenkého drátu délky l . Povrchové napětí pak vypočteme podle vztahu

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (2.18)$$

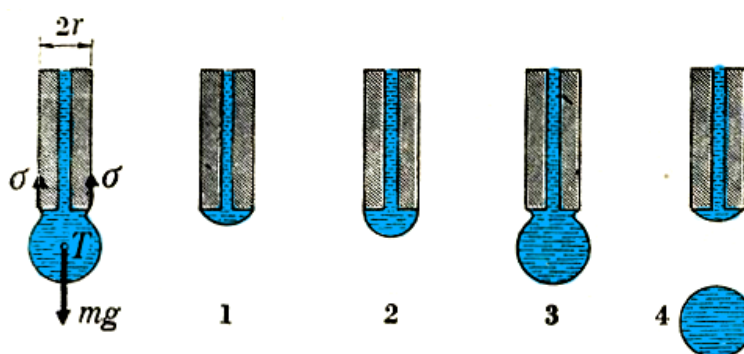
(jedná se o dvě plochy, obepínající drátek).

V případě kruhového prstence použijeme vztahu

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r} \quad (2.19)$$



Obr.2.12. Metoda odtrhávací [2].



Obr.2.13. Metoda kapková [2]

c) Metoda kapková.

V tomto případě odkapává kapalina z tlustostěnné kapiláry (Obr.2.13). 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 obě kapaliny stejné. Změříme potom hmotnost stejného počtu kapiček obou kapalin (m_1 a m_2). Známe – li povrchové napětí jedné z kapalin σ_2 (např. vody), můžeme určit σ_1 z úměry

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (2.20)$$

2.4 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 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 plevelech (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 hlušina 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 σ . Proto dodáme – li do kapaliny A s povrchovým napětím σ_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.

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 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

$$\sigma = w - T.S \quad (2.21)$$

kde w je povrchová vnitřní energie, T je teplota a S je povrchová entropie. σ 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

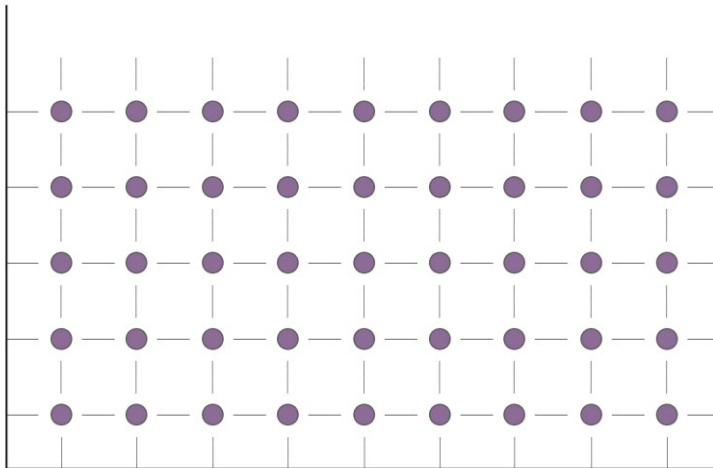
pevných látek, kde je mezi oběma veličinami nepříliš velký rozdíl daný tím, že atomy v kapalinách jsou na rozdíl od pevných látek pohyblivé. Pokusme se na základě jednoduchého modelu odhadnout velikost povrchové energie pevné látky, krystalizující v prosté kubické mřížce (Obr.2.14). Vzdálenost mezi částicemi (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 ε , 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 $\varepsilon = h.m$, kde h je měrné teplo vypařování

(sublimace) a $m = \frac{M_{mol}}{N_A} = \rho \cdot \nu^3$ 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:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{\varepsilon}{a^2} \approx \frac{1}{6} \frac{h.m}{a^2} \approx \frac{1}{6} h.\rho \cdot \nu \quad (2.22)$$

Protože sublimační tepla pevných látek nebývají tabelována, budeme tento model aplikovat na odhad povrchového napětí vody. Pro vodu je $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, měrné teplo vypařování $h = 24.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ a poloměr $a = 1,76.10^{-10} \text{ m}$. Potom získáme výpočtem hodnotu velmi blízkou hodnotě tabelované ($0,072 \text{ J.m}^{-2}$)



Obr.2.14. 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

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.23)$$

kde dU je přírůstek vnitřní energie soustavy, δQ je dodané teplo a δW je vykonaná práce. Pro vratné děje lze potom psát

$$dU = T.dS - p.dV - \delta W_{rev} \quad (2.24)$$

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

$$-\delta W_{rev} = \sigma.dA \quad (2.25)$$

(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

$$dU - T.dS + p.dV = \sigma.dA \quad (2.26)$$

Volná energie (Helmholtzova funkce) je definována vztahem

$$F = U - T.S, \quad (2.27)$$

takže

$$dF = dU - T.dS - S.dT \quad (2.28)$$

Spojením rovnic (4) a (6) dostaneme

$$dF + S.dT + p.dV = dU - T.dS + p.dV = \sigma.dA \quad (2.29)$$

Odtud

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (2.30)$$

Podobně pomocí Gibbsovy volné entalpie, definované vztahem

$$G = U + p.V - T.S \quad (2.31)$$

Dostáváme

$$dG = dU + p.dV + V.dp - T.dS - S.dT \quad (2.32)$$

a z (2.26) a (2.31) dostaneme

$$dG + S.dT - V.dp = dU - T.dS + p.dV = \sigma.dA \quad (2.33)$$

Odtud plyne druhý vztah pro σ :

$$\sigma = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (2.34)$$

Oba vztahy (2.30) a (2.34) lze chápat jako termodynamické definice povrchového napětí (povrchové energie).

2.5 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.2.6 - 2.10. a 2.15. Vydeme právě z Obr.2.15 a z obecných termodynamických principů a odvodíme vztah mezi koeficienty povrchového napětí σ_{12} , σ_{13} a σ_{23} , kde číslice 1,2 a 3 přiřazujeme podle Obr.2.6 prostředí plynnému (1), kapalnému (2) a pevnému (3).

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

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dF = 0 \quad (2.35)$$

Systém se skládá ze tří fází a tak musí platit

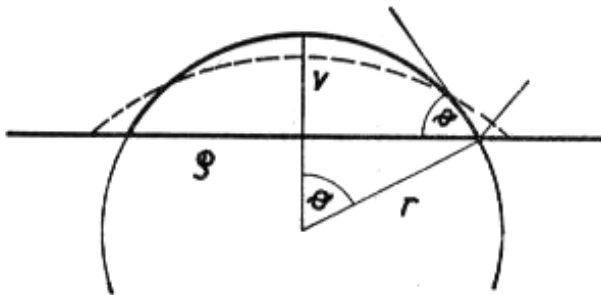
$$dF = dF_{(12)} + dF_{(13)} + dF_{(23)} = 0 \quad (2.36)$$

kde indexy 1,2,3 se opět vztahují k plynné, kapalně a pevné fázi. Z rovnic (2.35) a (2.36) dostaneme

$$dF = \sigma_{12}.dA_{12} + \sigma_{13}.dA_{13} + \sigma_{23}.dA_{23} = 0 \quad (2.37)$$

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):

$$dA_{23} = -dA_{13} \quad (2.38)$$



Obr.2.15 K určení úhlu smáčení [10]

Z Obr.2.15 plyne, že

$$A_{23} = \pi.r^2 = \pi[r^2 - (r - v)^2] = \pi.v(2r - v) \quad (2.39)$$

a

$$A_{12} = 2\pi \cdot r \cdot v^2 \quad (2.40)$$

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

$$dA_{23} = 2\pi(r \cdot dv + v \cdot dr - v \cdot dv) = 2\pi[(r - v)dv + v \cdot dr] \quad (2.41)$$

$$dA_{12} = 2\pi(r \cdot dv + v \cdot dr) \quad (2.42)$$

Z podmínky stálého objemu kapky plyne

$$V = \frac{1}{3}\pi v^2 (3 \cdot r - v) = konst \quad (2.43)$$

a

$$dV = \frac{\pi}{3}(6r \cdot v \cdot dv + 3v^2 dr - 3v^2 dv) = 0 \quad (2.44)$$

Odtud dostaneme:

$$v \cdot dr = (v - 2r)dv \quad (2.45)$$

Z rovnic (2.41) a (2.42) dostaneme

$$dA_{23} = 2\pi r \cdot dv \quad (2.46)$$

a

$$dA_{12} = 2\pi(v - r)dv \quad (2.47)$$

Protože

$$v - r = -a = -r \cdot \cos \Theta \quad (2.48)$$

lze psát

$$dA_{12} = -2\pi r \cdot \cos \Theta \cdot dv \quad (2.49)$$

Vydělením rovnic (2.49) a (2.46) dostaneme

$$\frac{dA_{12}}{dA_{23}} = \cos \Theta \quad (2.50)$$

Odtud

$$dA_{12} = dA_{23} \cdot \cos \Theta \quad (2.51)$$

Ze vztahů (3), (3') a (15) dostáváme

$$(\sigma_{23} - \sigma_{13} + \sigma_{12} \cdot \cos \Theta) dA_{23} = 0 \quad (2.52)$$

a nakonec dostáváme

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{13} - \tau_{23}}{\sigma_{12}} \quad (2.53)$$

Z tohoto vztahu plyne, že je-li $\sigma_{13} > \sigma_{23}$ má $\cos\Theta$ kladnou hodnotu, úhel $\theta < 90^0$ a kapalina smáčí tuhý povrch. Je-li $\sigma_{23} > \sigma_{13}$, je $\cos \Theta$ záporný, úhel $\Theta > 90^0$ a kapalina povrch nesmáčí.

2.6. Měření povrchové energie

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] (Obr15). Jeho principem je přesné měření kontaktního úhlu na rozhraní pevná látka – kapalina – plyn.

Základní charakteristiky systému jsou následující:

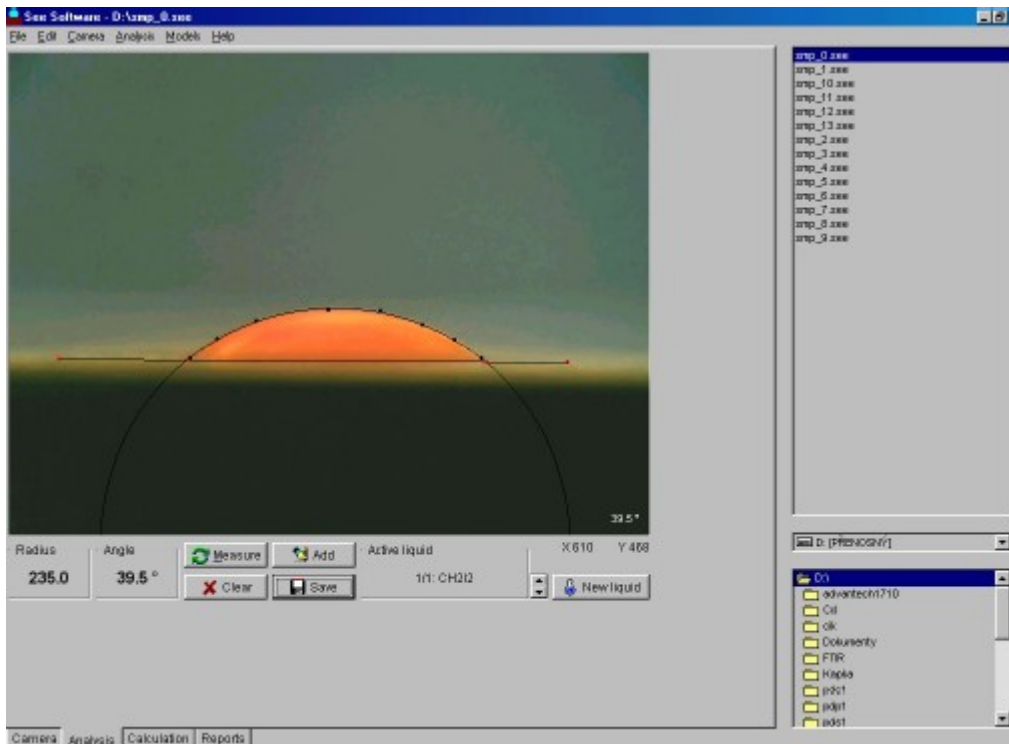
- Jedná se o velmi přesnou metodu měření kontaktního úhlu a tím i povrchové energie pevné látky (nebo povrchového napětí kapaliny).
- Použitá metoda eliminuje chyby, charakteristické pro metody, založené na manuálním měření kontaktního úhlu.
- Přístroj lze snadně připojit k PC.
- Měření využívá speciálního 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.2.16. Surface Energy Evaluation System , celkový pohled [5].



Obr..2. 17. Přístroj SEE [5]



Obr.2.18. 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.
- 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 fyzikéskoj chimii* (1975)
 [10] HÁLA, E., REISER, A.: *Fyzikální chemie*. NČSAV Praha 1960.
 [11] BROŽ, J., ROSKOVEC, V., VALOUCH, M.: *Fyzikální a matematické tabulky*. SNTL Praha, 1980.

3. Katalýza – základní pojmy

Katalýza je definována jako *jev změny rychlosti reakce, nebo jejího vzniku, ke kterým dochází vlivem některých látek, které nazýváme katalyzátory*. Ty se účastní tohoto procesu, samy však zůstávají nezměněny.

Jak je známo, vliv katalyzátoru může být poměrně silný a jejich působením mohou být chemické reakce urychleny více než milionkrát. Vlivem katalyzátorů může docházet k reakcím, ke kterým by za daných podmínek bez nich nemohlo prakticky dojít. Katalýza je *kladná*, jestliže katalyzátor zvyšuje rychlost reakce a *záporná*, jestliže naopak katalyzátor tuto rychlost snižuje. Zpomalující působení záporných katalyzátorů je nezdřídka podmíněno tím, že snižují aktivitu kladného katalyzátoru tak, že jej „otravují“. Dále se budeme věnovat přednostně kladné katalýze a budeme ji nazývat jednoduše *katalýzou*. Reakce, které jsou katalyticky urychlovány produkty, které vznikly v téže reakci, nazýváme *autokatalytickými* (sebe sama urychlujícími). Rychlost těchto reakcí roste s časem.

Pod pojmem katalýza chápeme jevy, lišící se značně co se týká mechanismu působení katalyzátorů.

Tak například v řetězových reakcích mohou kladné katalyzátory usnadňovat vznik řetězců (například působení par kovového sodíku na směs chlóru s vodíkem). Záporné katalyzátory mohou v řetězových reakcích působit tak, že naruší řetězce. Příkladem mohou být produkty rozkladu tetraethylu olova, nebo karbonylu železa, přidávané do benzínu kvůli odstranění možnosti předčasných zápalů ve válci motoru.

V některých jiných reakcích katalyzátorů se může vytvářet krátkodobá sloučenina katalyzátoru s jednou z reagujících látek – v tomto případě získáváme konečné produkty snadněji (s nižší aktivační energií). Předpokládejme například, že v reakci



Může katalyzátor K vzájemně reagovat s látkou A a vytvořit krátkodobou sloučeninu AK:



Sloučenina AK vzájemně reaguje s B a může vytvořit AB tak, že vyloučí K ve volném stavu podle reakce



Jestliže je energie reakcí (b) a (c) podstatně menší, než energie reakce (a), potom vzájemné působení probíhá s vyšší rychlostí cestou přes vytváření přechodné sloučeniny typu AK a K je kladným katalyzátorem reakce (a). Avšak společné pro všechny katalytické procesy je to, že *katalyzátory mohou vzbuzovat reakci, nebo měnit její rychlost, ale nikoliv hranice jejího průběhu za daných podmínek, tj. nemění stav rovnováhy. Pouze usnadňují, nebo zpomalují dosažení rovnováhy*.

Při velké koncentraci katalyzátoru může dojít k jisté změně rovnovážné polohy, způsobené změnou složení prostředí (a nikoliv katalytickým působením). V důsledku nedostatečné unifikace terminologie se jindy řadí ke katalytickým vlivům i posun rovnováhy pod vlivem rozpouštědla, nebo změny velikosti povrchu dané fáze.

Katalyzátory vždy mění aktivační energii (snižují ji při kladné katalýze).

V Tab. 3.1. jsou uvedeny příklady snížení aktivační energie pomocí katalyzátoru v některých reakcích.

Tab.3.1.. Snížení aktivační energie E^* (v J/mol) při katalýze) [1]

Reakce	Katalyzátor	E^* bez katalyzátoru	E^* s katalyzátorem
Rozklad amoniaku	W	$2,96 \cdot 10^5$	$1,63 \cdot 10^5$
Rozklad oxidu dusíku	Pt	$2,45 \cdot 10^5$	$1,36 \cdot 10^5$
Rozklad sacharózy v roztoku kyseliny solné	Invertáza (ferment)	$1,07 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^4$

Různé katalytické reakce se obvykle rozdělují na reakce homogenní katalýzy a reakce heterogenní katalýzy. K prvním z nich se vztahují takové reakce, ve kterých se katalyzátor nachází v homogenní plynné, nebo kapalné směsi s reagujícími látkami. V heterogenní katalýze se katalyzátor nachází ve formě samostatné fáze a vzájemné působení probíhá na jeho povrchu. V této hlavě probereme pouze homogenní katalytické reakce a nejdříve se budeme věnovat reakcím v plynech.

3.1. Homogenní katalýza

Jako příklad homogenních katalytických reakcí v plynech může sloužit okysličování SO_2 (nebo přesněji siřičité kyseliny) pomocí oxidů dusíku jako katalyzátoru, používaných v komorovém a věžovém způsobu výroby kyseliny sírové. V tomto procesu se okysličování SO_2 uskutečňuje pomocí NO_2 tak, že se okyslíčí vzdušným kyslíkem. Některé detaily tohoto procesu lze interpretovat různě, ale je jasné, že katalýza vytváří meziprodukty, ze kterých se poté regeneruje.

Podobným způsobem fungují katalyzátory i v řadě jiných reakcí. Například rozklad acetylaldehydu na metan a oxid uhličitý:



Tento proces je katalyzován parami jódu. Při 518°C je aktivační energie této reakce bez přítomnosti katalyzátoru rovna $1,90 \cdot 10^5$ J. V přítomnosti par jódu se sníží na $1,36 \cdot 10^5$ J a rychlostní konstanta reakce vzroste asi 10000 krát. K tomu dojde proto, že v přítomnosti jódových par má reakce dvě stádia:





A pro tyto reakce je aktivační energie nižší. Jak je vidět, i v tomto případě působí katalyzátor při vytváření meziproductů, ze kterých se poté úplně regeneruje. V mnoha případech se daří určit meziproducty za použití citlivých metod zkoumání – např. metod spektrálních, apod.

Homogenní katalýza je v roztocích nejčastěji způsobována působením vodíkových, nebo hydroxylových iontů. Katalytické působení kyselin bylo objeveno K. Kirchhoffem (1811). Inverze cukru, máselnatění složitých esterů, hydrolytický rozklad amidů, acetylů a mnoho jiných reakcí v roztocích je urychlováno vodíkovými ionty, přičemž zvýšení jejich koncentrace způsobuje přibližně přímoúměrné zvýšení rychlosti. V homogenních katalytických reakcích v roztocích je v mnoha případech také bezpečně stanoveno vytváření meziproductů s účastí katalyzátorů. Tak např. N.I.Kobarev ukázal, že ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , katalyzující rozklad peroxydu vodíku, vytváří s ním meziproducty, které se rozpadají s vyloučením kyslíku. Posledním procesem je určena kinetika celé reakce.

Spolu s vytvářením takových poměrně stabilních meziproductů, jejichž přítomnost může být dokázána, hraje v homogenní katalýze roli i časově mnohem kratší vázání iontů a molekul, způsobené ion – dipólovým vzájemným působením, nebo vytvářením vodíkové vazby. Při takových vzájemných působeních může docházet k polarizaci těchto částic a změně jejich reakční schopnosti.

V nedávné době byla objevena nová katalytická metoda, založená na použití laseru. Zvýšení teploty způsobuje zintenzívnění kmitů všech atomů a skupin atomů a při dostatečném zahřátí vede k roztržení nejdříve těch nejslabších vazeb. Na rozdíl od toho působením paprsků laseru, díky velmi přesně nastavené frekvenci kmitů může dojít k zesílení kmitů určitého typu a nakonec rozrušení dané vazby, nikoliv nutně té nejslabší. Vysoká ostrost naladění laseru dovoluje v určitých případech selektivně vybrat narušení daného typu vazeb v molekulách určitého izomeru, nebo dokonce v molekulách, obsahujících určitý izotop daného prvku, což může být použito pro jejich rozdělení (selekcii).

Tento typ katalýzy lze dát do souvislosti s fotokatalýzou

3.2. Fotochemické reakce

V tomto případě se jedná o reakce, které probíhají při působení světla. Přesně řečeno *fotochemické jsou všechny reakce, ve kterých je energie, potřebná pro jejich průběh, nebo vznik energie elektromagnetických kmitů – viditelného světla, ultrafialových paprsků, nebo méně často paprsků infračervených*. K takovým reakcím může docházet jak v plynech, tak i v kapalinách a pevných látkách

Fotochemické reakce mohou být různé. Patří k nim nejen reakce fotosyntézy uhlovodíků, ke kterým dochází v rostlinách za přítomnosti slunečního záření, ale i reakce, které jsou základem fotografického procesu, jevy luminiscence, apod.

Co do chemické podstaty jsou fotochemické reakce velmi různorodé. Vlivem světla může docházet k reakcím syntézy (fosgen, chlorovodík), rozklad (H_2O_2), oksyličování a další.

F.Ch. Grotthus (1817) stanovil, že chemicky aktivní je pouze to světlo, které je pohlcováno reakčním prostředím a K.A.Timirjazev (1875) ukázal, že množství produktů, získaných při dané fotochemické reakci je úměrné množství pohlcené světelné energie.

Fotochemické působení světla spočívá v tom, že atomy nebo molekuly reagující látky pohlcující světelná kvanta se nabuzují, tj. zvyšuje se jejich vnitřní energie a zejména ta její forma, která má vliv na průběh dané reakce (v některých případech způsobuje i disociaci molekul).

Podle toho lze rozdělit fotochemické reakce na dvě skupiny:

1. Reakce, které i bez působení světla mohou termodynamicky za daných podmínek probíhat samovolně (například reakce $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$). V tomto případě hraje světlo roli pouze takovou, že nabudí reakci a pomáhají překonat (nebo snížit) její vysokou aktivační energii. Přitom množství látky v procesu nemusí být úměrné množství pohlcené světelné energie. Takové reakce nazýváme *fotokatalytickými*.
2. Reakce, které za daných podmínek nemohou termodynamicky probíhat samovolně a pro jejich uskutečnění je třeba dodat energii zvnějšku. Tuto práci dodáváme ve formě elektromagnetického záření. V případě těchto reakcí množství reagujících látek jsou úměrná pohlcené energii v souladu se zákonem fotochemické ekvivalence.

Nejdůležitější z fotochemických reakcí takového typu je *fotosyntéza*, ke které dochází v rostlinách. Tyto reakce jsou silně endotermické a jsou doprovázeny růstem izobaricko – izotermického potenciálu ($\Delta G > 0$). Bez světla nemohou samovolně probíhat.

K této skupině reakcí patří také reakce fotochemického rozkladu látek (reakce *fotolýzy*). Tak např. pod vlivem ultrafialových paprsků v oblasti vlnových délek 160 – 220 nm dochází k částečnému rozkladu amoniaku, zejména při vysoké teplotě. Některé aldehydy a ketony jsou také podrobeny fotolýze za podobných podmínek.

Vztah mezi množstvím pohlcené energie a množstvím reagujících látek je dán *zákonem fotochemické ekvivalence*, který odvodil na základě termodynamických úvah A.Einstein (1912). Ten je ve své podstatě vyjádřením zákona zachování energie, aplikovaným na dané procesy. Podle tohoto zákona *každá molekula, reagující pod vlivem světla, pohlcuje jedno kvantum záření, způsobující reakci*. Tedy, množství energie

$$E = N_A h \cdot \nu = \frac{N_0 h \cdot c}{\lambda} \quad (3.7)$$

kde N_A je Avogadrovo číslo, ν je frekvence kmitů, c je rychlost světla a λ vlnová délka.

Tedy *množství energie, pohlcené molekulou závisí na vlnové délce elektromagnetických kmitů a je jí nepřímo úměrné*. Vyšší energii a vyšší chemickou aktivitu mají kmity s kratší vlnovou délkou. Ve viditelném světle jsou neaktivnější fialové paprsky (λ kolem 400 nm). Pro ně je $E = 2,97 \cdot 10^5$ J/mol. Nejméně aktivní je červená část spektra ($\lambda \sim 750$ nm), pro ni je $E \sim 1,6 \cdot 10^5$ J/mol. Proto lze málo citlivé (přesněji nesenzibilizované) fotomateriály – fotopapíry a jiné – vyvolávat při červeném světle.

Při experimentálním prověření zákonů fotochemické ekvivalence se často objevují zdánlivé rozpory s výsledky pokusu. Kritériem použitelnosti bývá často *kvantový výtěžek* reakce. *Kvantovým výtěžkem ϕ nazýváme poměr počtu molekul, u kterých došlo k dané přeměně, k počtu pohlcených kvant elektromagnetického záření*:

$$\Phi = (\text{Počet zreagovaných molekul dané látky}) / (\text{Počet pohlcených světelných kvant})$$

Podle zákona fotochemické ekvivalence se musí kvantový výtěžek rovnat jedné. A skutečně, většina reakcí odpovídá této podmínce. Avšak spolu s tím se nezdávkou setkáváme i s takovými reakcemi, u nichž je kvantový výtěžek různý od jedné, nahoru nebo dolů, přičemž v případě prvním se jedná často o značné odchylky.

Odklon na stranu vyšších hodnot pozorujeme v těch případech, kdy je reakce za daných podmínek řetězová, tj. když přeměna, způsobená pohlcením jednoho kvanta světla molekulou vede ke vzniku aktivních částic, volných radikálů, valenčně nenasycených atomů, nebo nabuzených molekul, které vzájemně interagují s jinými molekulami, mohou v nich způsobit podobné změny. V tomto případě, třebaže počáteční vzájemná působení odpovídají zákonu ekvivalence, celkový kvantový výtěžek produktu bude větší, než jedna.

Při nevelké délce řetězců nemůže být kvantový výtěžek o moc větší, než jedna, ale při velké délce může být celkem velký a například při fotochemickém uskutečnění reakce $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$ se může rovnat 10^6 . Protože délka řetězců závisí na podmínkách uskutečnění reakce, potom i kvantový výtěžek v takových případech na nich závisí.

Odklon na stranu nižších hodnot ϕ pozorujeme v těch případech, kdy kvanta světla, pohlcená molekulami dané látky, se částečně spotřebují na nějaké vedlejší procesy (kdy se například energie molekuly předá při srážce molekule jiné látky), nebo když jsou jako celek pohlcovány molekulami jiných látek, přítomných v soustavě. Tyto zdroje odchylek hrají důležitou roli při průběhu fotochemických reakcí v roztocích.

Kromě toho kvantový výtěžek se může zmenšit v důsledku samovolného průběhu opačného procesu. Tak například při reakcích fotochemické disociace molekul Br_2 na atomy, tyto se mohou částečně znovu spojovat na molekuly (*rekombinace atomů* bromu).

Všechny tyto odchylky jsou způsobovány tedy různými *sekundárními procesy*. *Primární* přeměny, způsobené pohlcením světla, jsou dobře popsány zákonem fotochemické ekvivalence

Při pohlcení elektromagnetických kmitů látka získává zvnějšku energii a její izotermický potenciál se zvyšuje. Molekuly, které pohltily světlo, se stanou schopnými přeměny, kterou by bez toho nebyly schopny uskutečnit.

Význam fotochemických reakcí není vyčerpán typy reakcí, které jsme uvedli. Řada fotochemických reakcí je používána v chemickém průmyslu. Důležitým problémem do budoucna je možnost technického využití fotochemických reakcí v energetice s cílem využít energii slunečního záření.

Literatura.

[1] KIREEV, V.A.: *Kurz fizičeskoj chimii* (1975)

[2] HÁLA, E., REISER, A.: *Fyzikální chemie*. NČSAV Praha 1960

4. Fotokatalýza

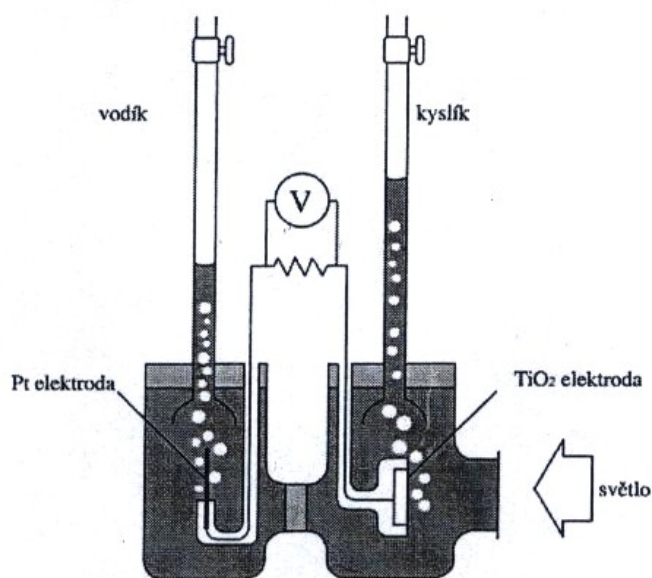
4.1 Objev fotokatalýzy.

Rozvoj fotokatalýzy je spojen zejména se jménem japonského profesora Fujishimy, který v roce 1967 ještě jako postgraduální student objevil následující jev: do vodného roztoku umístil titanovou a platinovou elektrodu a celou soustavu osvětlil silným světlem [2]. Pozoroval, že na obou elektrodách se objevují bublinky plynu (později bylo zjištěno, že na titanové elektrodě se vyvíjí kyslík a na platině vodík). Tento jev, označený jako „Honda – Fujishimův jev“ (H – F jev) byl zprvu přijat s nedůvěrou, kterou částečně podporovala i malá účinnost energetické konverze (0,3%). Jako zdroj energie tento jev bude zřejmě zatím nepoužitelný, ovšem velmi brzy po objevu byly nalezeny oblasti, v nichž lze H – F jev s úspěchem využít. Zasloužili se o to kromě prof. Fujishimy zejména Dr. Hashimoto a Dr. Watanabe (rozklad nečistot, antibakteriální účinky, atd. – viz další části článku). Přehled všech možností je uveden v [3,4].

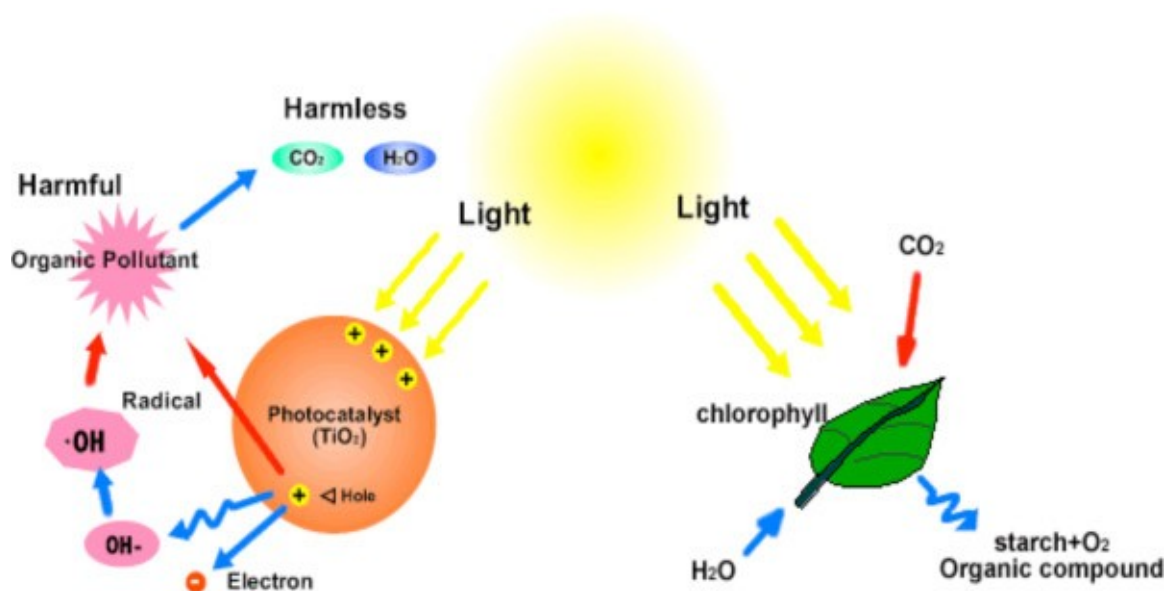
4.2 Mechanismus fotokatalýzy.

Již jsme uvedli, že fotokatalýza probíhá na povrchu polovodiče. Polovodič se svým složením a fyzikálními vlastnostmi nejvíce blíží izolátorům. Obvykle jsou jako polovodiče označovány látky s pásem zakázaných energií nižším, než 3,2 eV. Je – li uvedený pás širší, hovoříme o izolátoru [5]. Z různých elementárních polovodičů a jiných látek s polovodivými

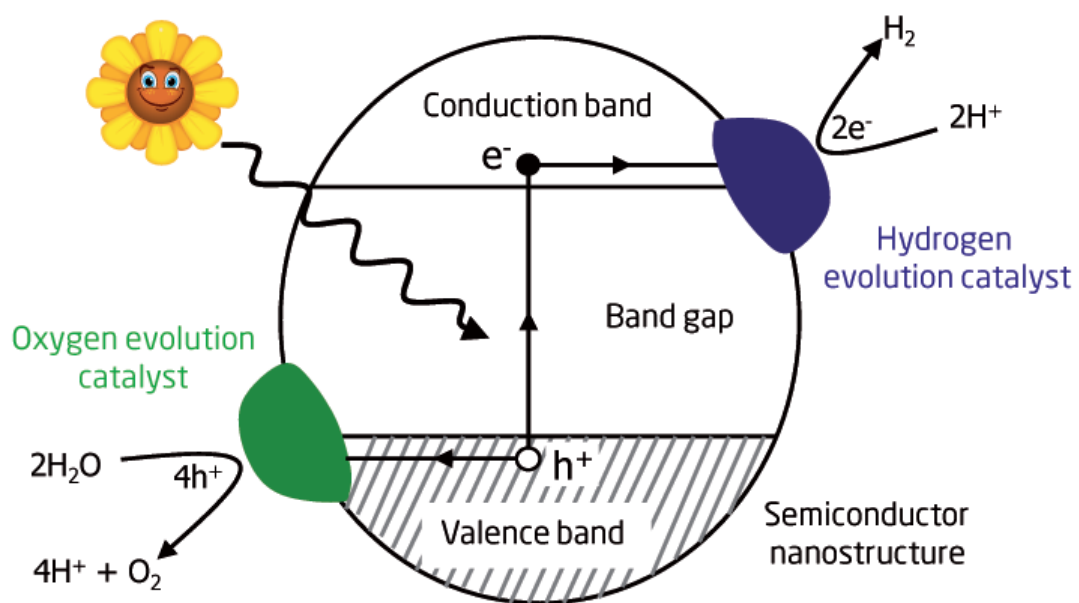
vlastnostmi se pro fotokatalýzu nejlépe hodí oxid titaničitý TiO_2 . Ozáříme – li polovodič světlem, jehož kvanta mají energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu energií, dojde v něm ke vzniku páru díra – elektron (elektron ve vodivostním, díra ve valenčním pásu). Pokud nějaký vhodný akceptor nezachytí tyto defekty, dojde během několika nanosekund k jejich rekombinaci. V opačném případě se ukazuje, že díry (h^+) ve valenčním pásu působí jako oxidanty a elektrony (e^-) ve vodivostním pásu jako resultanty. Na povrchu polovodiče tedy současně probíhají dvě reakce, jichž se účastní látky zde adsorbované [2].



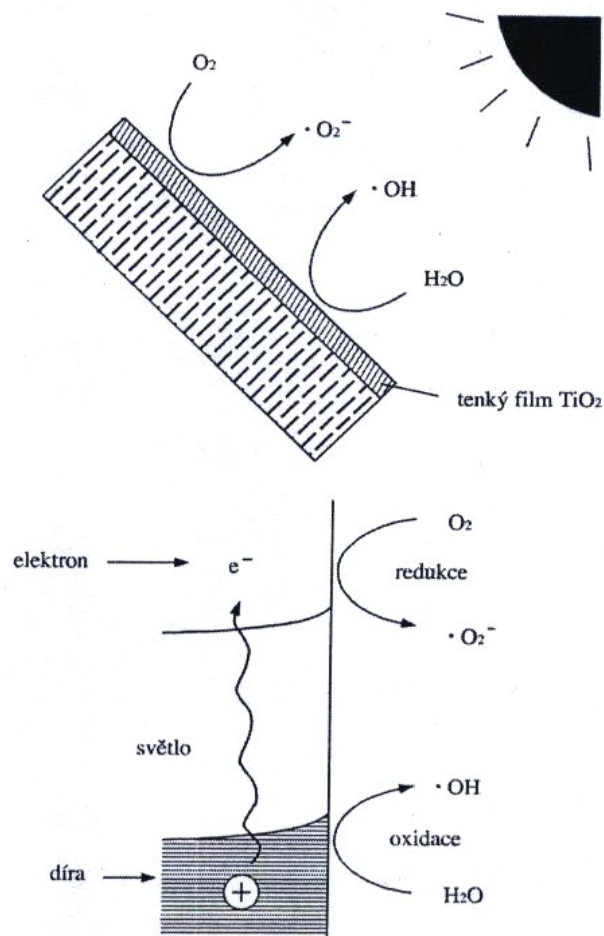
Obr.4.1. Fotokatalytické zařízení na solární konverzi energie [4]



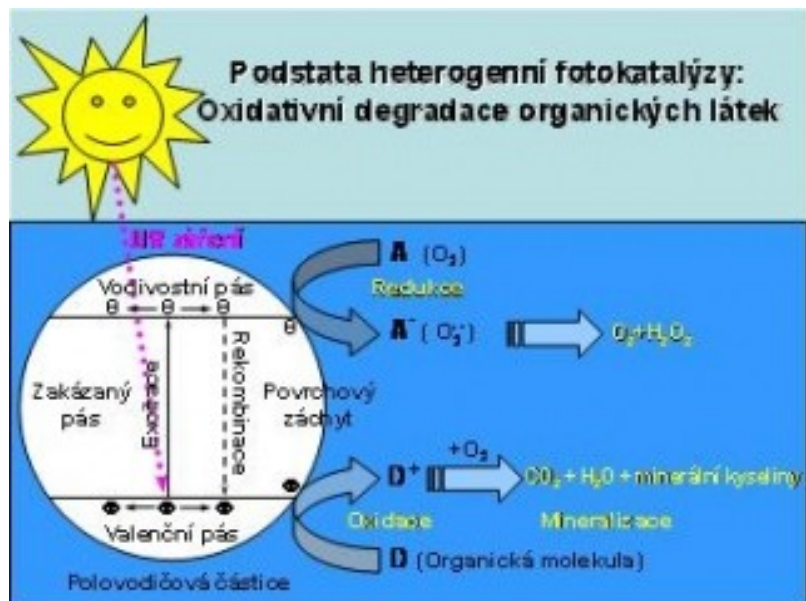
Obr.4.2. Společné rysy fotokatalýzy a fotosyntézy [10]



Obr.4.3. Fyzikální princip fotokatalýzy [10]



Obr.4.4 Princip fotokatalýzy [4]



Obr.4.5 Princip fotokatalýzy [9].

4.3 Oxid titaničitý

Již bylo uvedeno, že oxid titaničitý se zatím jeví jako nejvhodnější polovodič pro fotokatalýzu. V Tab.1. jsou uvedeny některé další oxidy s polovodivými vlastnostmi, které by též mohly sloužit k fotokatalytickým účelům (mají vhodnou šířku pásu zakázaných energií ΔE). Všechny však buď snadno podléhají korozi, nebo jsou chemicky nestabilní [7]. Dále podrobněji uvedeme základní vlastnosti TiO_2 , jako zatím nejslibnějšího oxidu, vhodného pro fotokatalýzu. K pozitivním vlastnostem oxidu titaničitého patří zejména jeho fotostabilita, korozivzdornost, netoxičita, vysoká fotokatalytická aktivita a cenová dostupnost. Podobně výjimečné mechanické vlastnosti má ostatně i čistý titan v kovové formě (korozivzdornost, nízká hustota, vysoká pevnost a snášenlivost s lidskou tkání). Přestože je po hliníku a železe nejrozšířenějším kovem v Zemské kůře, je v ní bohužel značně rozptýlen a téměř netvoří ložiska. Proto je čistý kovový titan zatím poměrně drahý.

Oxid titaničitý se v přírodě nachází ve třech modifikacích jako anatas, rutil a brookit. Anatas má strukturu tetragonální za nízkých teplot, rutil má tutéž strukturu za vysokých teplot. Brookit má strukturu ortorombickou.

Nejvhodnější fotokatalytické vlastnosti má TiO_2 ve struktuře anatasu. Je tomu tak proto, že šířka pásu zakázaných energií je pro anatas 3,23 eV, což odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm, zatímco pro rutil je šířka zakázaného pásu energií 3,02 eV a tomu odpovídající vlnová délka UV záření je 413 nm. Elektrony, vzniklé v anatasu mají tedy větší redukční schopnost než elektrony v rutilu (mají vyšší energii).

Co se týká struktury, užívá se pro fotokatalytické účely oxid titaničitý ve dvou formách – ve formě suspenze bílého prášku a ve formě tenké vrstvy, nanesené na substrátu (např. na skle). Efektivita fotokatalýzy na tenké vrstvě je sice nižší, ale má lepší praktické využití, jak později zdůvodníme. Příprava fotoaktivních vrstev je v podstatě dvojí:

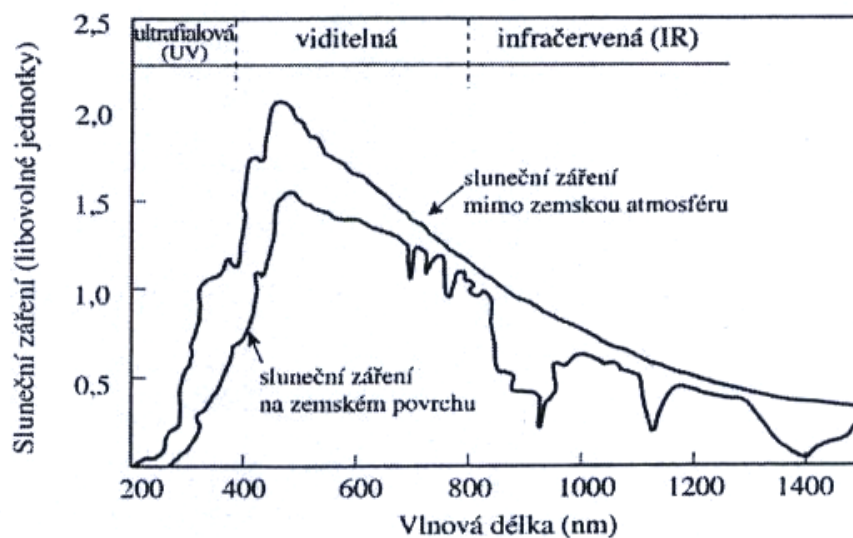
- chemický způsob (tzv. metoda sol – gel) [7]
- fyzikální způsob (např. v nízkoteplotním plazmatu) [8]

Tab.4.1.

Polovodič	ΔE (eV)
ZnO	3,2
ZnS	3,6
α -Fe ₂ O ₃	3,1
WO ₃	2,8
SrTiO ₃	3,2

4.4 Zdroje záření.

Z předcházejícího výkladu je jasné, že nejvhodnějším světlem pro fotokatalýzu bude UV záření v rozmezí vlnových délek 100 – 400 nm. Podrobnější dělení je UV – C (200 – 280 nm), UV – B (280 – 315 nm) a UV – A (315 – 400 nm). Zdroji takového záření mohou být kromě Slunce např. rtuťové výbojky nízkotlaké a vysokotlaké, xenonové vysokotlaké výbojky, sodíkové výbojky a některé další speciální zdroje [5] (Obr.3.).

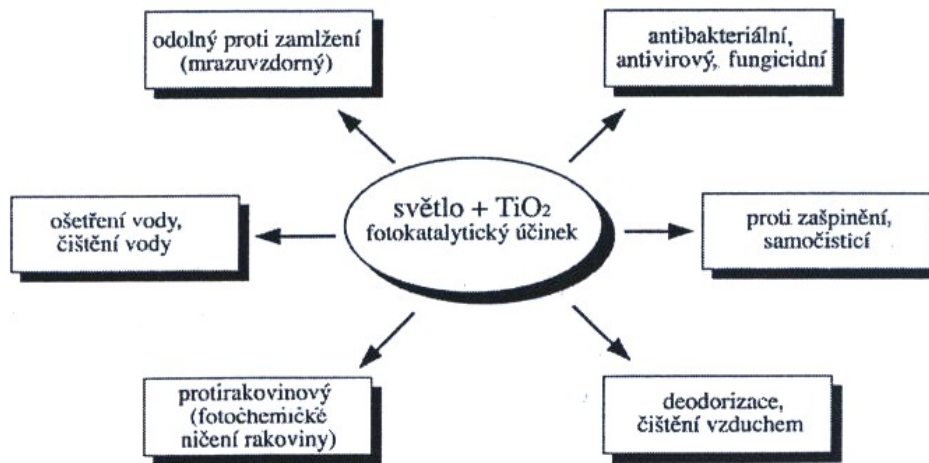


Obr.4.6 Složení a energie Slunečního záření [3]

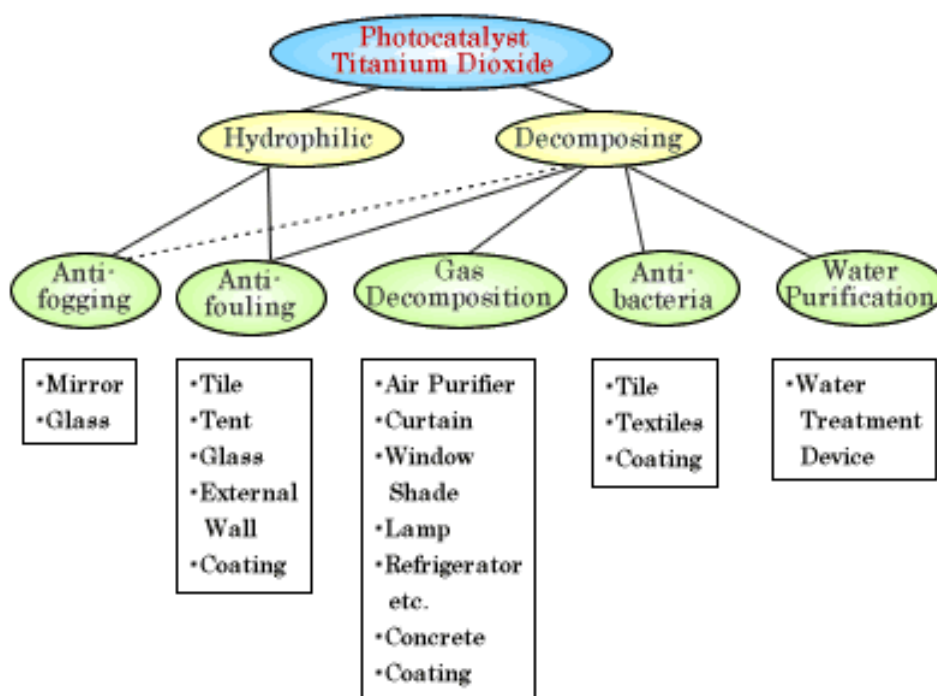
4.5 Využití fotokatalýzy.

Poněvadž účinnost procesu fotokatalýzy vody je po ozáření viditelným světlem pouze asi 0,3%, je využití tohoto procesu pro energetické účely zatím neefektivní. Poměrně rychle

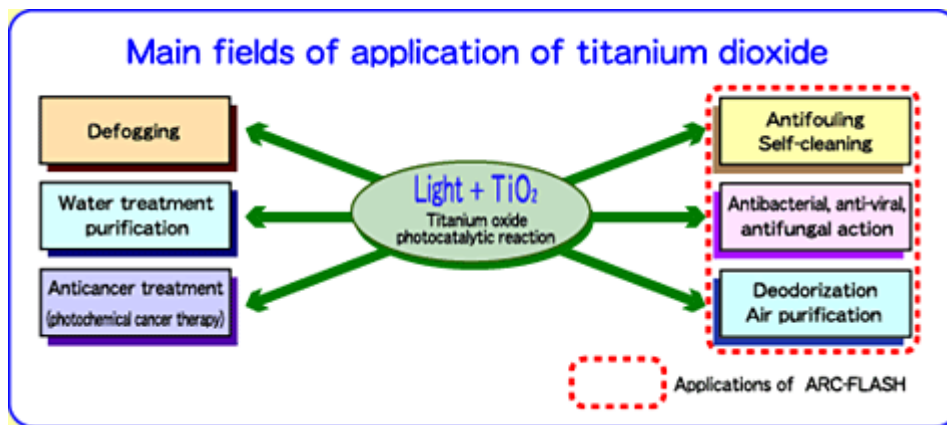
však bylo nalezeno několik oblastí využití tohoto jevu a další možnosti nejsou ještě vyčerpány. Uvedme alespoň některé z nich (viz Obr.4).



Obr.4.7 Stručný přehled využití fotokatalýzy v technické a environmentální praxi. [4]



Obr.4.8 Využití fotokatalýzy na TiO₂ [10].



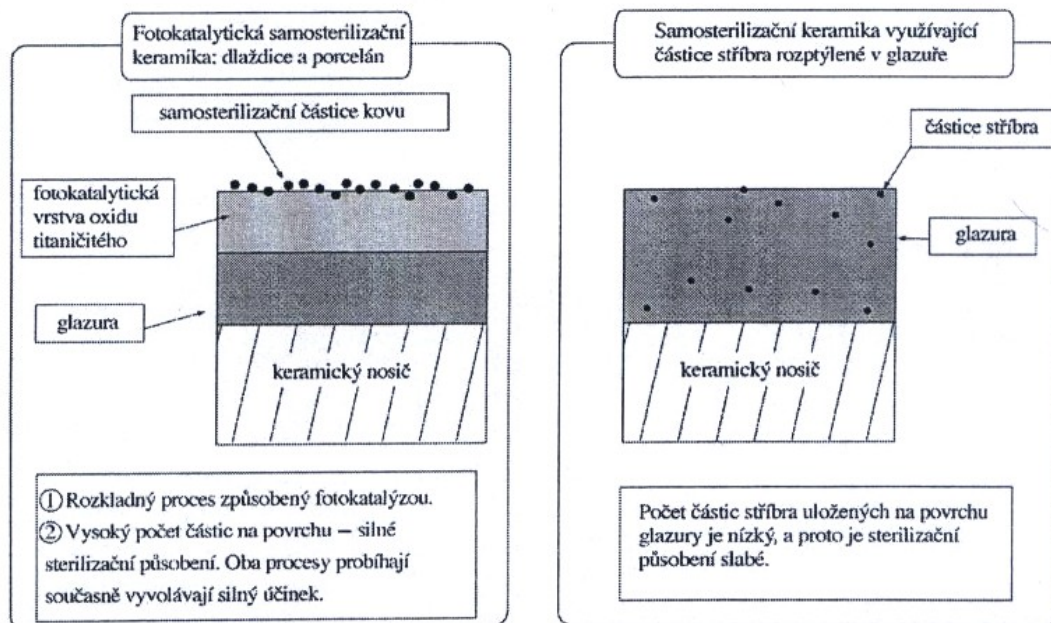
Obr. 4.9 Využití fotokatalýzy na TiO₂ [10].

4.5.1. Ničení mikrobů a virů.

Již jsme uvedli, že na povrchu TiO₂ může po ozáření UV světlem dojít k rozkladu organických látek. Těmito látkami mohou být nejen ropné produkty, tabákový dehet, ale i živé organické látky, jako jsou bakterie, viry, houby a plísně. Tak například je známo, že v nemocnicích se rozmnožují patogenní bakterie, odolné proti většině běžných antibiotik (např. *Staphylococcus aureus*). Tyto bakterie napadají zejména méně odolné a přestárlé pacienty. Proti mikrobům a virům byly vyvinuty oxidem titaničitým pokryté antimikrobiální dlaždice [4].

Praxe výroby těchto dlaždic je následující: na glazovanou dlaždici je nastříkána suspenze, obsahující jemný oxid titaničitý a poté vypálena při teplotě kolem 800 °C, takže dojde ke vzniku tenké vrstvičky TiO₂ o tloušťce řádu mikrometrů. Trvanlivost takové vrstvičky je cca 10 let. Protože dlaždice, nacházející se v přítomnosti by neplnily svoji funkci, zdokonalili vědci technologii výroby dlaždic přidáním kladně nabitých iontů stříbra či mědi. Roztok soli jednoho z těchto kovů se nastříká na povrch dlaždice s TiO₂ a po ozáření UV světlem se velmi malé částice kovu pevně uchytnou na povrchu dlaždic. Fotokatalytická metoda uchycení atomů Ag či Cu na povrchu má výhodu oproti klasické metodě, ve které jsou kovy přimíchány do glazury a poté vypáleny v tom, že hustota atomů kovů na povrchu je mnohem vyšší (atomy uvnitř glazury se chemických reakcí pochopitelně neúčastní – Obr.5.). Zajímavým experimentálním faktem je, že fotokatalytické antibakteriální dlaždice mají velmi slibnou trvanlivost.

Při praktickém testování účinnosti této metody ve srovnání s klasickou chemickou dezinfekcí bylo zjištěno, že množství bakterií na fotokatalytických dlaždicích kleslo na nulu, zatímco po chemické dezinfekci vždy nějaké bakterie přežívají [3]. Fotokatalytické antibakteriální dlaždice jsou ideálním obkladem do sprch a na toalety. Bylo například zjištěno, že tvorba nepříjemně páchnoucího amoniaku na veřejných záchodcích poklesla trvale na 5x nižší hodnotu.



Obr.4.10 Fotoelektrické antibakteriální dlaždice [4]

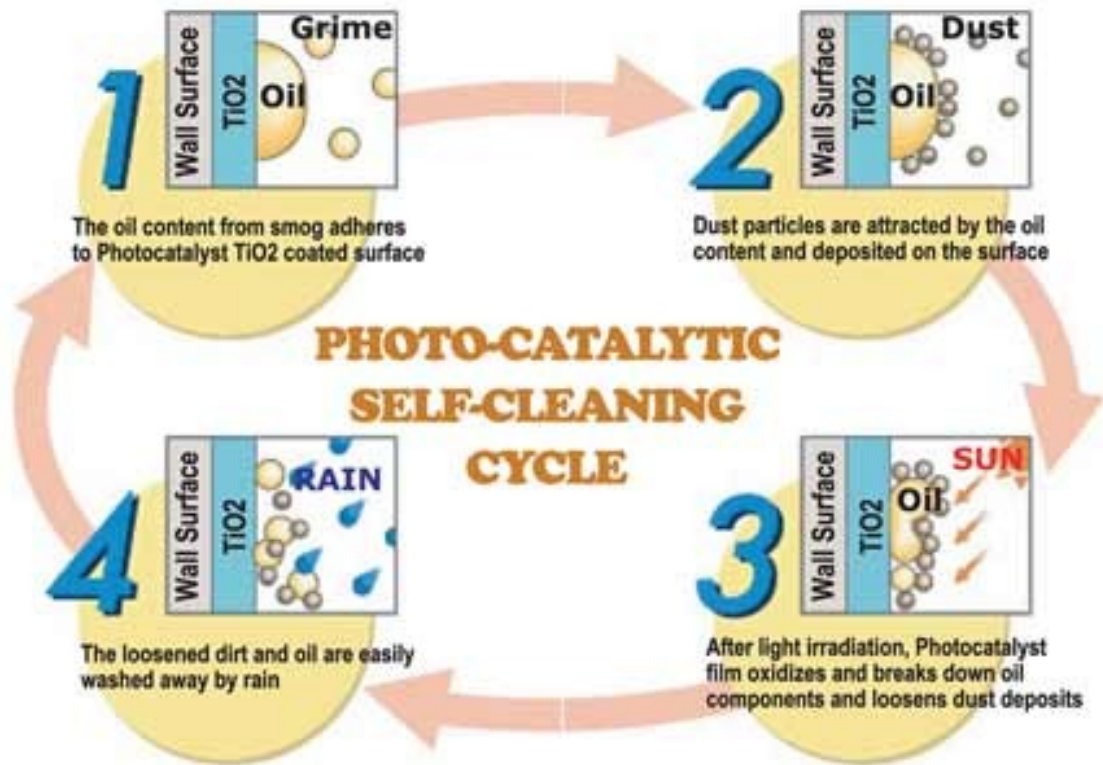
4.5.2. Samočisticí stavební materiály.

Stěny budov, obložené kachlemi po čase ztrácejí svůj lesk a je potřeba je nákladně čistit. Usazeniny na stěnách jsou převážně organického původu a ukazuje se, že při použití fotokatalytických dlaždic je nutnost čištění nesrovnatelně nižší. Podobně jako na toaletách lze využít tyto dlaždice i v kuchyni, neboť kuchyňská odpadní voda obsahuje zejména organický odpad (Obr.6).

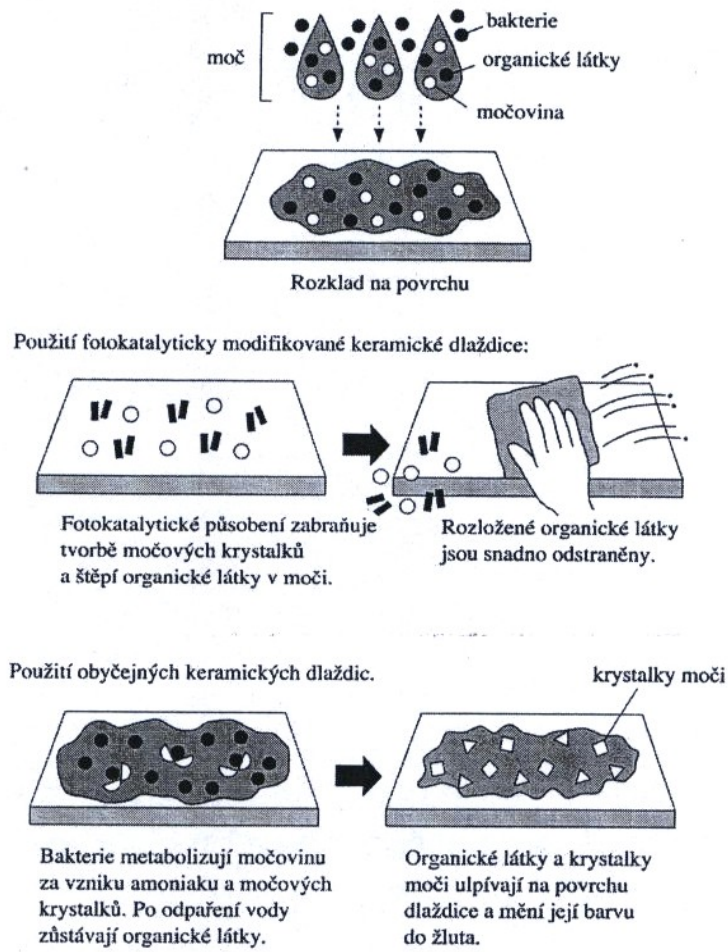
Fotokatalytický účinek tenké vrstvy TiO_2 pozorujeme i na křemenném skle, kde je deponován. Na běžném sodnovápenatém skle je fotokatalytický účinek TiO_2 velmi slabý. Zprvu byla jistým technickým problémem průhlednost vestvičky TiO_2 , ale i ten se podařilo vyřešit. [4] Samočisticí se sklo se již využívá například u lamp, osvětlujících tunely, kde je čištění obzvláště obtížné. Oxidem titaničitým lze pokrýt i některé tvrdé organické látky (např. tarpaulin) a jeho funkce je stejná, jako v předcházejících případech (možnost využití např. v automobilovém průmyslu).



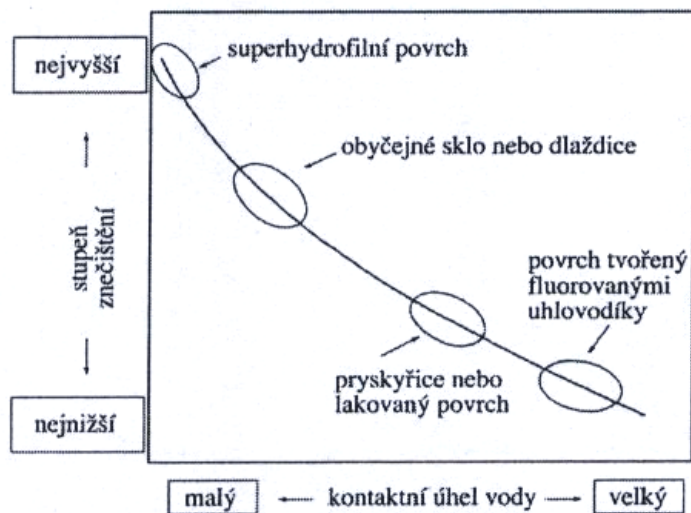
Obr.4.11. Samočisticí povrchy TiO_2 [9].



Obr.4.12 Podstata samočisticího cyklu [10].



Obr.4.13 Samočisticí stavební materiály [6]

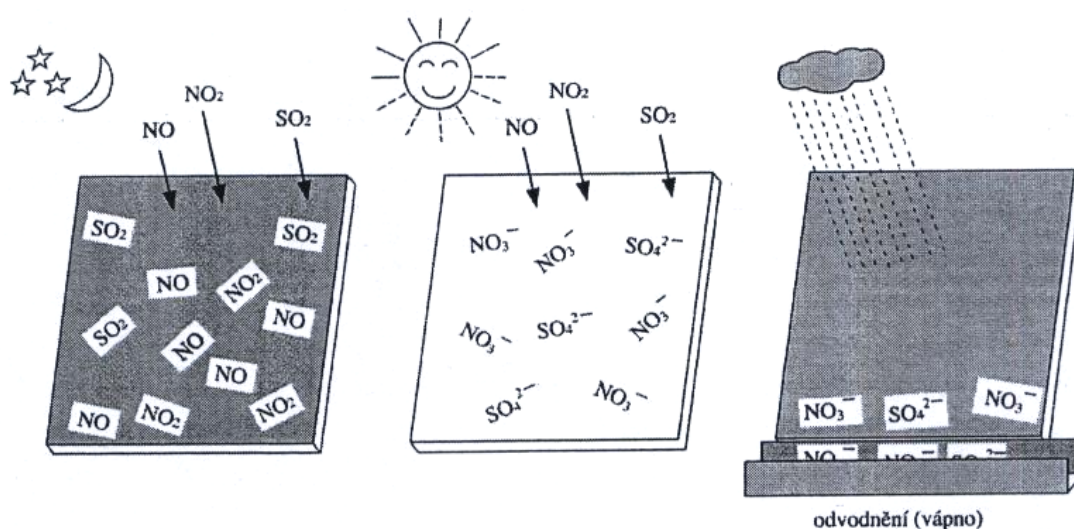


Obr.4.14 K objasnění hydrofilnosti materiálů. [4]

4.5.3. Superhydrofilnost.

Hydrofobní materiály se vyznačují tím, že kapičky vody na nich mají velký kontaktní úhel (sklo $\sim 20^\circ$, plasty $\sim 80^\circ$). Naopak hydrofilní materiály vykazují tento úhel velmi malý. Tenká vrstva, tvořená TiO_2 vykazuje velikost tohoto úhlu několik desítek stupňů. Osvětíme – li jej však UV světlem, úhel se zmenší až téměř na nulu (kapičky se rozplynou). V tomto případě se jedná o tzv. superhydrofilní stav, který takovým zůstává až dva dny, i když není vystaven UV paprskům. Potom se kontaktní úhel začíná zvětšovat a povrch se stane opět hydrofobním. Další ozáření UV paprsky opět nastolí superhydrofilní stav (Obr. 7)

Využití tohoto jevu se přímo nabízí tam, kde nám vodní zamlžení nějakého objektu (zpětných zrcátek a čelních skel automobilů, zrcadel v koupelnách, apod.) ztěžuje nebo znemožňuje vidění..

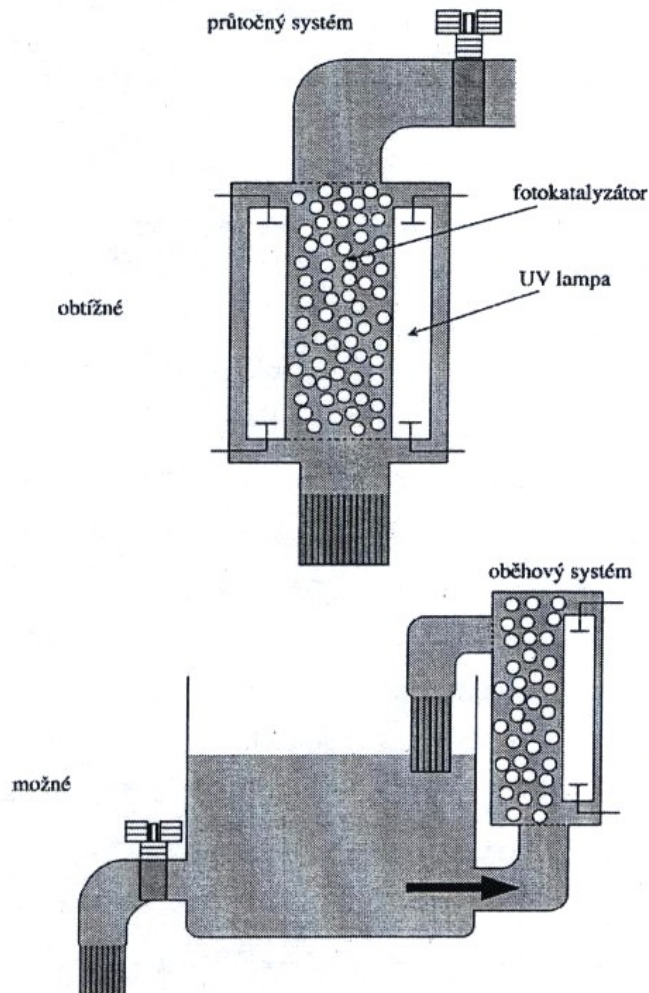


Obr.4.15 K možnosti fotokatalytického čištění vzduchu [4]

4.5.4. Fotokatalytické čištění vzduchu.

Zvláštností fotokatalytické reakce na povrchu TiO_2 je skutečnost, že energie, která je k dispozici pro chemické děje, odpovídá vnitřní energii při teplotě $30\,000^\circ\text{C}$ (ovšem ve velmi malém prostoru řádu rozměrů atomů až molekul, takže povrch TiO_2 se na tuto teplotu neohřeje). Při takové teplotě dochází k okamžitému rozkladu organických látek na CO_2 a H_2O . V knize [4] je uvedena velmi názorná analogie, která tento děj přirovnává k odhození hořící zápalky do plaveckého bazénu. Oheň se uhasí okamžitě, ale teplota vody v bazénu se nezvýší. Pokud je ale v místě kontaktu např. komár, okamžitě shoří (komár = organická molekula). Protože fotokatalýza je proces kontinuální, je třeba tuto analogii doplnit představou, že zápalka stále hoří a pohybuje se po povrchu vody (fosforové zápalky tuto vlastnost mají), dokud na komára nenarazí. Spálí ho, ale nezhasne a pohybuje se dále. Fotokatalytické čištění vzduchu je technicky nejvíce použitelné tam, kde se jedná o nízké koncentrace nepříjemně zapáchajících látek ve vzduchu (acetaldehyd, merkaptan, apod.). Vzduch ve velkoměstech bývá zatížen velkým množstvím škodlivých plynů, jako je např. SO_2 , NO_2 , NO , apod., pocházejících zejména z automobilových motorů, elektráren a tepláren. Tyto plyny mohou být rozloženy pomocí TiO_2 , umístěného např. na stěnách budov ve městech. Při takovém rozkladu však vznikají některé škodlivé produkty, jako je slabá kyselina sírová a dusičná. V tomto případě je řešení jednoduché – fotokatalyticky působící plochy jsou

umístěny venku na stěnách a střechách budov a vzniklé produkty jsou spláchnuty deštěm (Obr.8.).



Obr.4.16 Fotokatalytické čištění vody [4]

4.5.5. Fotokatalytické čištění vody.

Fotokatalytické reakce na povrchu práškového TiO_2 lze využít i v případě čištění vody. Problémem však zůstává závěrečné odstranění takového prášku z již vyčištěné vody (filtrace je obtížná). Ve světě se zkouší několik možných systémů, například skleněné kuličky, potažené TiO_2 (Obr.9).

5. Závěr.

Předložená práce si klade za cíl podnítit a motivovat studenty středních a vysokých škol ke studiu přírodních věd v čele s fyzikou. Jsou zde uvedeny základní principy fotokatalýzy, která se jeví jako velmi slibná metoda s významnými technickými a environmentálními aplikacemi. K pochopení základních principů fotokatalýzy jsou potřebné alespoň středoškolské znalosti fyziky a chemie. Zájemce o projektovou výuku z této oblasti si může vybrat i některé dílčí problémy, související s fotokatalýzou (chemická katalýza, povrchové napětí, povrchová

energie, fyzika polovodičů, apod.). Široký výběr má zájemce i v oblasti vlastní fotokatalýzy – využití v průmyslu, environmentalistice, léčení rakoviny, podobnost fotokatalýzy s fotosyntézou, atd.

6. Literatura

1. NAVRÁTIL, V., SOLDÁN, M.: *Univerzita v Roskilde – experiment ve vzdělávání*. Chemický občasník, PAIDO Brno, PdFMU, 6, (1992).
2. FUJISHIMA, A, HONDA, K.: *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature 238 (1972) 37-38.
3. FUJISHIMA, A., RAO, T.N., TRYK, D.A.: *Titanium dioxide photocatalysis*. Journ. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1-21.
4. FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T.: *TiO₂ Fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, Praha 2002.
5. HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J.: *Fyzika*. Vutium Brno, Prometheus, 2000.
6. HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A.: *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 44, No 12, (2005), 8269 – 8285.
7. VESELÁ, M.: *Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého*. Diplomová práce, VUT Brno, Fakulta chemická, 2009
8. HOŠEK, T.: *Využití bariérových výbojů při přípravě foto-katalytických TiO₂ vrstev*. Bakalářská práce, MU Brno 2008.

Praktické úlohy

Demonstrační pokusy „Povrchové napětí kapalin“

Úkol č.1.

Úkolem je ukázat kvalitativní závislost povrchového napětí kapalin na některých parametrech

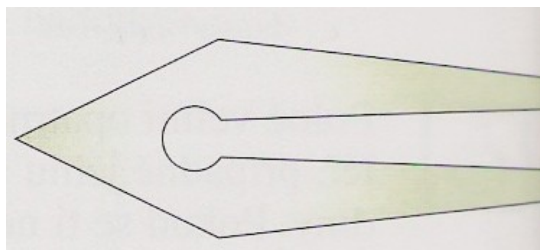
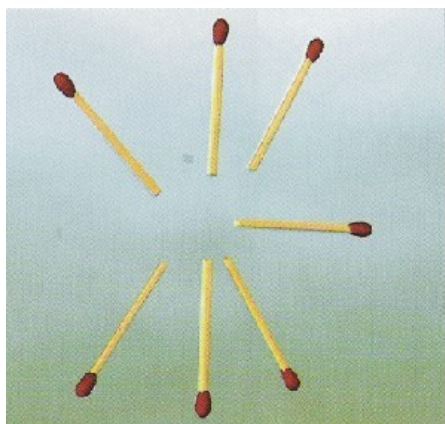
a) *Závislost na druhu kapaliny*

Umístěte žiletku, jehlu, malou hliníkovou minci, kousek alobalu atd. opatrně na povrch různých kapalin (voda, líh, benzín, glycerín ... viz Tab.1). Ne vždy se vám to podaří. Výsledek porovnejte s Tab.1 a zdůvodněte.

Výsledek: při jisté dávce opatrnosti se daří umístit všechny výše uvedené předměty na klidný povrch vodní hladiny v Petriho misce. Je to proto, že voda má velké povrchové napětí. Umístění stejných předmětů na hladinu lihu, nebo benzínu se nedaří, neboť obě kapaliny mají mnohem nižší povrchové napětí, než voda.

b) *Závislost na čistotě kapaliny*

Na povrch vody umístěte tenké dřevěné tyčinky (zápalky) podle Obr.1.1. . Doprostřed obrazce kápněte kapku roztoku saponátu, nebo mýdla. Poté vyměňte vodu a zopakujte pokus tak, že kápněte doprostřed kapku roztoku cukru. Získané výsledky popište a vysvětlete. (Ze stejného důvodu se pohybuje po povrchu vodní hladiny lodička, vložíme-li do ní kousek mýdla).



Obr.1.1. K závislosti povrchového napětí na čistotě kapaliny.

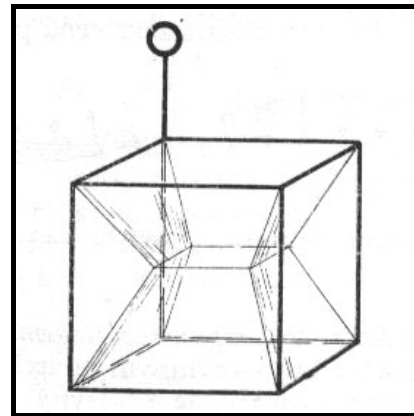
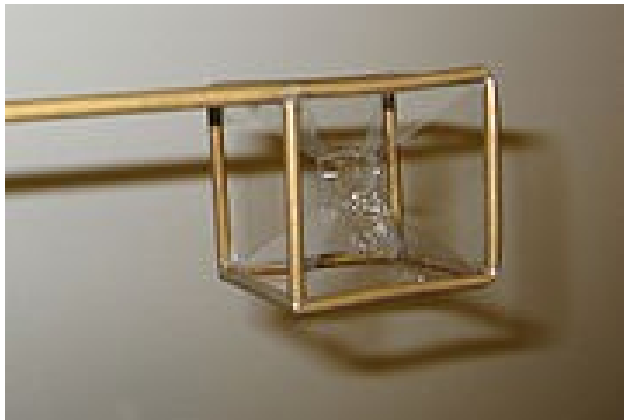
Závěr: kápneme – li doprostřed obrazce, vytvořeného ze zápalek saponát, zápalky se od sebe oddálí ve směru od středu. Je tomu tak proto, že saponát vytvoří na povrchu tenkou vrstvu s nižším povrchovým napětím než voda a povrchová vrstva na obvodu obrazce, tvořená čistou vodou s vysokým povrchovým napětím táhne zápalky v radiálním směru.

Opačný pohyb zápalek (směrem ke středu) nastane tehdy, kápneme – li doprostřed kapku roztoku cukru. To je způsobeno tím, že roztok cukru zvyšuje povrchové napětí vody.

b) *Plateauova tělesa.*

Do roztoku saponátu (osvědčil se např. tento poměr: 12 šálků vlažné vody, 1 šálek prostředku na mytí nádobí, 1 šálek kukuřičného škrobu, 2 polévkové lžíce prášku do pečiva)

umístěte opatrně (aby se na povrchu neutvořily bublinky) drátěný rámeček ve tvaru krychle (Obr.1.2.) Pokus proveďte několikrát a zdůvodněte, proč má blanka typický geometrický tvar. Výsledek se pokuste podpořit matematicky (minimální plocha).

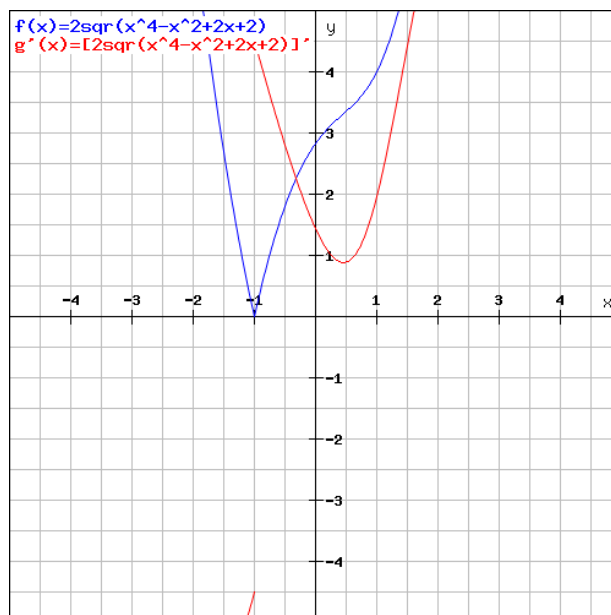


Obr. 1.2. Minimální povrch, vytvořený blankou z roztoku saponátu.

Výsledek měření: pokud byl povrch saponátového roztoku bez bublinek, skládal se vzniklý obrazec ze dvou komolých čtyřbokých jehlanů se společnou menší vodorovnou čtvercovou základnou, umístěnou uprostřed krychle. Označíme-li stranu této základny x a hranu krychle a , dostáváme pro celkovou plochu obou komolých čtyřbokých jehlanů výraz

$$S = 2\sqrt{x^4 - x^2 + 2x + 2}$$
 (zde jsme zvolili ze délkovou jednotku délku hrany krychle), S je povrch celého obrazce.

Průběh této funkce (modrá) a její derivace (červená) je uveden na grafu na Obr.1.3. Vidíme, že její minimum je rovno $0,408.a$, kde a je délka hrany krychle. V mezích přesnosti měření souhlasí tento výsledek s naměřenými hodnotami (je třeba podotknout, že měření nebyla příliš přesná, neboť není možné se dotknout blanky a délku je potřeba odhadovat).



Obr.1.3. Graf funkce $S = 2\sqrt{x^4 - x^2 + 2x + 2}$ (Plateauova úloha). Funkce je vyznačena modře, její derivace červeně.

Úkol č.2.

<h1>Fyzikální praktikum</h1>	
<h2>Úloha č.1 : Měření povrchového napětí kapalin</h2>	
Datum měření:	Jméno:
Pracovní skupina:	Ročník:
Spolupracoval:	

Úvodní měření povrchových jevů

1 Pomůcky

stalagmometrická trubice (tlustostěnná kapilára), laboratorní váhy, váženky, teploměr

2 Pracovní úkoly

1. Pomocí kapkové metody určete teplotní závislost povrchového napětí pro destilovanou vodu
2. Srovnáním s vodou určete při pokojové teplotě (20°C) povrchové napětí lihu stejnou metodou.

3 Experimentální upořádání a metody

Při odtrhávání kapky z konce svíslé kapiláry platí, že kapka se odtrhne, jakmile tíhová síla překoná sílu vyvolanou povrchovým napětím. Je-li vnější poloměr R , hmotnost kapky m dostaneme

$$mg = 2\pi R\sigma$$

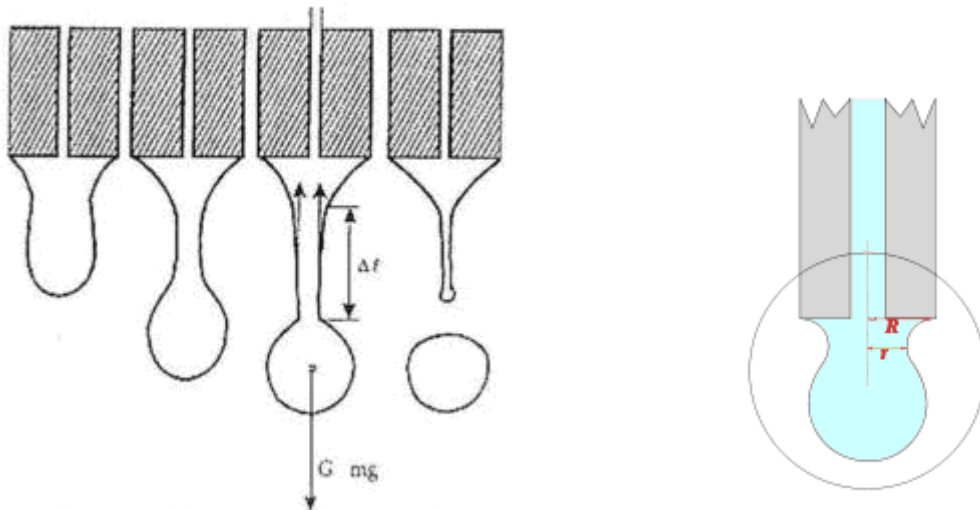
Při odtrhávání se však neodtrhne kapka celá. Na kapiláře vždy zůstává poměrem stejná část kapky a to i pro různé kapaliny. Pokud tedy změříme hmotnosti M_1 a M_2 kapek dvou kapalin, platí

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

kde, m_1 a m_2 jsou hmotnosti kapek dvou kapalin při úplném odtržení. Z předchozích vztahů lze odvodit, že

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{M_2}{M_1}$$

kde σ_2 resp. σ_1 jsou příslušná povrchová napětí příslušející hmotnostem M_1 a M_2 .



4 Postup

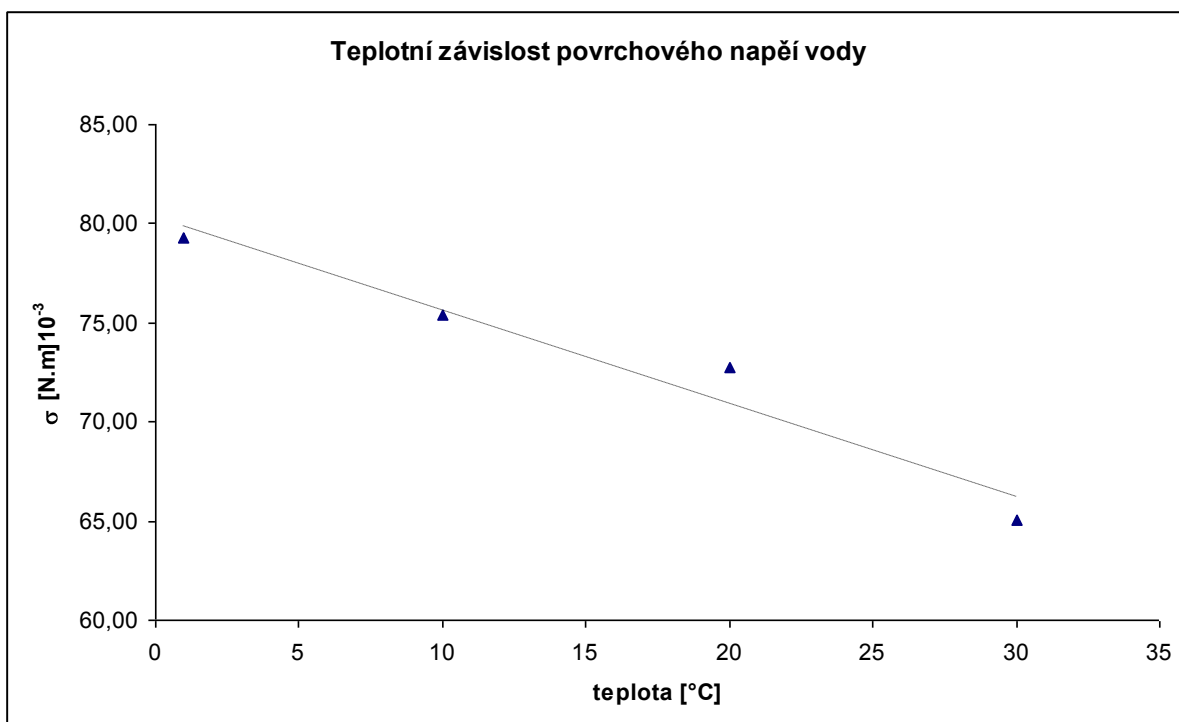
- Tlustostěnnou kapiláru upevníme svisle do stojanu, spodním koncem asi 5 cm od povrchu podložky
- Pomocí váženek a laboratorních vah zjišťujeme hmotnost odtržené kapky a to tak, že necháme odkapat do váženek minimálně 10 kapek měřené kapaliny
- Nejprve změříme hmotnost kapky destilované vody M_v při teplotě 20°C a použijeme tabulkovou hodnotu pro povrchové napětí vody $\sigma_v = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$. Při následných výpočtech budeme pracovat s touto referenční hodnotou hmotnosti.
- Teplotní závislost povrchového napětí vody zjišťujeme pro interval teplot od 0°C do 10°C s krokem 10°C a následně vyneseme závislost do grafu.
- Změříme povrchové napětí lihu pro teplotu 20°C

5 Výsledky

1. Zjišťování teplotní závislost povrchového napětí

Teplotní závislost povrchového napětí vody σ_v

t [$^\circ\text{C}$]	m [mg]	σ_v [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] $\cdot 10^{-3}$
0	$98,86 \pm 0,32$	$79,3 \pm 0,6$
10	$93,99 \pm 0,36$	$75,4 \pm 0,6$
20	$90,67 \pm 0,69$	72,75
30	$81,05 \pm 1,19$	$65,0 \pm 1,0$



3. Měření povrchového napětí alkoholu kapkovou metodou

$$M_{2\text{LIHU}} = 35,25 \pm 0,10 \text{ mg}$$

$$\sigma_{\text{LIHU}} = 28,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} [\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$$

6 Diskuze

7 Závěr

Úkol č.3.

Fotokatalytické vlastnosti TiO₂ povrchů.

V odstavci 4.5.3 je uvedeno, že hydrofobní materiály se vyznačují tím, že kapičky vody na nich mají velký kontaktní úhel (sklo ~ 20⁰, plasty ~80⁰). Naopak hydrofilní materiály vykazují tento úhel velmi malý.

Tenká vrstva, tvořená TiO₂ vykazuje velikost tohoto úhlu několik desítek stupňů. Osvětíme – li jej však UV světlem, úhel se zmenší až téměř na nulu (kapičky se rozplynou). V tomto případě se jedná o tzv. superhydrofilní stav, který takovým zůstává až dva dny, i když není vystaven UV paprskům. Potom se kontaktní úhel začíná zvětšovat a povrch se stane opět hydrofobním. Další ozáření UV paprsky opět nastolí superhydrofilní stav (Obr. 7)

Využití tohoto jevu se přímo nabízí tam, kde nám vodní zamlžení nějakého objektu (zpětných zrcátek a čelních skel automobilů, zrcadel v koupelnách, apod.) ztěžuje nebo znemožňuje vidění..

Prakticky se o tom přesvědčíme tak, že na sklo, pokryté tenkou TiO₂ vrstvičkou kápneme kapku vody. Pomocí přístroje SEE změříme několikrát kontaktní úhel Θ_1 . Pomocí zdroje UV záření (nehtové studio) ozáříme kapičku vody a znovu změříme kontaktní úhel Θ_2 , který bude blízký 0⁰. Po určité době Δt (dny) budeme celý pokus opakovat se stejnou vrstvičkou - kontaktní úhel Θ_3 bude opět nenulový. Pokud nám to umožní experimentální podmínky, můžeme studovat závislost $\Theta_3 = f(\Delta t)$.

Glosář pojmů

- 1. Povrchové napětí** je efekt, při kterém se povrch kapalin chová jako elastická fólie a snaží se dosáhnout co možná nejhladšího stavu s minimální plochou. To znamená, že se povrch tekutiny snaží dosáhnout stavu s nejmenší energií. Čím větší je povrchové napětí, tím „kulatější“ je kapička této kapaliny.
- 2. Kohezní tlak** je tlak, vyvolaný silami povrchového napětí. Tento tlak je značný, takže se nám kapaliny jeví jako prakticky nestlačitelné. V důsledku existence povrchového napětí je v povrchové vrstvě nahromaděna i jistá energie, tzv. **povrchová energie**.
- 3. Helmholtzova volná energie** se určí ze vztahu

$$F = U - TS,$$

kde U je vnitřní energie, T je termodynamická teplota a S je entropie.

Volná energie je považována za tu část vnitřní energie systému, která je volná a lze ji přeměnit na práci, zatímco člen TS označuje část vnitřní energie, která je při dané teplotě vázána a nelze ji přeměnit na práci.

Totální diferenciál má tvar

$$dF = -SdT - pdV$$

Izotermicko-izochorický děj bude probíhat samovolně, pokud platí podmínka

$$\Delta F \leq 0,$$

příčemž pro vratné děje platí $\Delta F = 0$ a pro nevratné děje $\Delta F < 0$.

4. **Volná entalpie**, jinak řečeno **Gibbsova volná energie** či jen **Gibbsova energie** nebo **Gibbsova funkce**, je jedním z termodynamických potenciálů, tedy extenzivní stavová termodynamická veličina s rozměrem energie. **Gibbsova energie** je stavová funkce, která je zpravidla značená písmenem G , která popisuje chemické děje za podmínek konstantního tlaku, konstantní teploty a konstantního objemu, kdy entropie jako kritérium samovolnosti děje nevyhovuje. Přirozenými proměnnými jsou pro Gibbsovu energii termodynamická teplota, tlak a látkové množství.

Vzhledem k tomu, že je vhodná pro posuzování termodynamické rovnováhy soustav při konstantním tlaku a teplotě, je často využívána pro charakteristiku přirozeného směru chemických reakcí - které zpravidla probíhají při atmosférickém tlaku a teplotě prostředí.

Ve všech vztazích T je termodynamická teplota, S je entropie, P je tlak, V je objem, μ_i je chemický potenciál a n_i látkové množství i -té složky, H je entalpie, U je vnitřní energie.

Gibbsovu energii lze vyjádřit z entalpie vztahem:

$$G = H - TS$$

Z vnitřní energie lze Gibbsovu energii vyjádřit vztahem:

$$G = U - TS + pV$$

Diferenciál Gibbsovy energii lze v přirozených proměnných vyjádřit vztahem:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

jehož výsledkem je, že úbytek Gibbsovy energie ΔG systému za konstantního tlaku a teploty, je roven maximální práci, kterou může systém odevzdat do okolí.

5. **Katalyzátor** (z řeckého καταλύτης *katalýtés*) je látka, vstupující do chemické reakce, urychluje ji (nebo zpomaluje), a přitom z ní vystupuje nezměněná. Slovo *katalyzátor* se někdy používá i v přeneseném smyslu pro jakoukoli událost, osobu apod., které přispějí k uskutečnění něčeho (např. „příjemná hudba byla katalyzátorem úspěšného jednání“. Nebo naopak „přítomnost ekologického aktivisty byla inhibitorem (neg. katalyzátoru) toho, že se strany nedohodly“). V živých organismech jako katalyzátory fungují enzymy nebo ribozomy.
6. **Fotokatalýza** je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Principiálně vychází z fotolýzy, přirozeného rozkladu některých látek působením světla, urychlené přítomností fotokatalyzátoru. Je-li materiál s fotokatalytickými vlastnostmi vystaven světelnému záření vhodné vlnové délky, aktivuje se jeho povrch a spustí se charakteristická reakce. Primárně vzniklý volný pár elektron-díra a hydroxylové radikály sekundárně vznikající kontaktem excitované molekuly fotokatalyzátoru a vodní páry rozkládají přítomné organické a anorganické substance.
7. **Hydrofilnost** (také označovaná jako „smáčivost“) se stanoví podle styčného úhlu kapky vody s povrchem. Všechny povrchy běžně dostupné na trhu jsou hydrofobní (tj. vodu odpuzující).

Zdroje:

http://cs.wikipedia.org/wiki/Helmholtzova_voln%C3%A1_energie

http://cs.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9_nap%C4%9Bt%C3%AD#Povrchov.C3.A1

KIREEV, V.A.: *Kurz fyzikální chemie* (1975)

HÁLA, E., REISER, A.: *Fyzikální chemie*. NČSAV Praha 1960

FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T.: *TiO₂ Fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, Praha 2002.

Rejstřík

Avogadrova konstanta, 13
Avogadrovo číslo, 22
deprese, 8
elevace, 8, 9
entalpie, 14, 15, 43
entropie, 12
Fotochemické reakce, 22
Fotokatalýza, 2, 3, 24, 36, 44

hustota kapaliny, 5
kapilára, 10, 11, 39
Katalýza, 2, 19
Povrchové napětí, 2, 3, 10, 19, 36, 42
projektovou výuka, 35
smáčení, 10, 15, 18
sublimace, 13

Heslář