

OBSAH

I. FYZIKÁLNÍ CHEMIE FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍ

1. Rozdělení a charakteristika fázových rozhraní.....	1
1.1 Fázová rozhraní.....	1
1.2 Fázová rozhraní z molekulárního hlediska	2
1.2.1 Mezimolekulární interakce.....	2
1.2.2 Molekula ve fázovém rozhraní	3
1.2.3 Silové působení mezi makroskopickými tělesy	4
1.3 Vliv fázových rozhraní na termodynamické vlastnosti systému	5
1.3.1 Termodynamika fázových rozhraní bez elektrického náboje.....	6
1.3.2 Elektricky nabitá fázová rozhraní	9
1.3.3 Počítejte si !!	9
2. Rovnováha v systémech s významnou plochou fázového rozhraní.....	10
2.1 Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní	10
2.1.1 Termodynamické vlastnosti zakřivených rozhraní.	10
2.1.1.1 Zakřivení fázového rozhraní	10
2.1.1.2 Podmínka mechanické rovnováhy na zakřiveném fázovém rozhraní, Laplaceova-Youngova rovnice	11
2.1.2 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu	12
2.1.2.1 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu mezi kondenzovanou a parní fází za konstantní teploty, Kelvinova rovnice.....	12
2.1.2.1.1 Konvexní povrch kondenzované fáze.....	13
2.1.2.1.2 Konkávní povrch kondenzované fáze.....	15
2.1.2.2 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu mezi kondenzovanou fází a nasyceným roztokem za konstantní teploty, Ostwaldova-Freundlichova rovnice.....	17
2.1.2.3 Rovnovážná teplota fázové přeměny v systémech s různým zakřivením při stejném tlaku. Thomsonova rovnice	20
2.1.2.3.1 Kondenzovaná fáze (kapalina, pevná látka) se zakřiveným povrchem v kontinuální parní fázi za konstantního tlaku.....	20
2.1.2.3.2 Rovnováha mezi pevnou fází se zakřiveným povrchem v kontinuální kapalně fázi za konstantního tlaku.....	22
2.1.2.3.3 Bubliny páry v kontinuální kapalně fázi - vliv přítomnosti bublin na teplotu varu kapaliny	25
2.1.3 Počítejte si !!	27
2.1.3.1 Laplaceova-Youngova rovnice.....	27
2.1.3.2 Vliv zakřivení na tlak nasycené páry za konstantní teploty, Kelvinova rovnice	27
2.1.3.3 Kapilární kondenzace	28
2.1.3.4 Vliv zakřivení na rozpustnost, Ostwaldova-Freundlichova rovnice.....	28
2.1.3.5 Vliv zakřivení na teplotu fázové přeměny za konstantního tlaku, Thomsonova rovnice	28

2.2 Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní. Rovnováha na rozhraní tří fází	29
2.2.1 Rozhraní pevná fáze-kapalina-plyn.....	29
2.2.1.1 Smáčení ideálních pevných povrchů, Youngova rovnice	29
2.2.1.2 Úhel smáčení	31
2.2.1.3 Smáčení reálných pevných povrchů.....	33
2.2.1.4 Rozestírání, rozestírací koeficient, kohezní a adhezní práce	37
2.2.1.5 Smáčecí teplo	38
2.2.1.6 Kapalina v kapiláře	40
2.2.1.7 Chování pevné částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází	43
2.2.2 Rozhraní pevná látka - dvě kapalně fáze.....	45
2.2.3 Rozhraní tří mobilních fází (dvě kapaliny – plyn, tři kapaliny)	47
2.2.4 Počítejte si !!	49
2.2.4.1 Rozhraní pevná fáze-kapalina-plyn, Youngova rovnice	49
2.2.4.2 Kapilární elevace a deprese.....	49
2.2.4.3 Smáčení a rozestírání	50
2.2.4.4 Pevné částice ve fázovém rozhraní mezi kapalnými fázemi	51
2.2.4.5 Pevné částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází.....	51
2.2.4.6 Smáčecí teplo	51
2.3 Snížení energie systému vznikem povrchových filmů nerozpustných látek	52
2.3.1 Povrchové filmy nerozpustných látek na kapalinách	52
2.3.1.1 Povrchový tlak	52
2.3.1.2 Vlastnosti povrchových filmů	53
2.3.2 Povrchové filmy na pevných látkách (filmy Langmuira a Blodgettové, LB filmy)	58
2.3.3 Počítejte si !!	59
2.3.3.1 Tuhé povrchové filmy	59
2.3.3.2 Plynný a tuhý povrchový film.....	59
2.3.3.3 Plynné povrchové filmy	60
2.4 Snížení energie systému adsorpcí na fázovém rozhraní	61
2.4.1 Gibbsova adsorpční izoterma	61
2.4.2 Experimentální ověření Gibbsovy adsorpční izotermu	64
3. Mobilní fázová rozhraní	66
3.1 Fázové rozhraní kapalina-plyn.....	66
3.1.1 Povrchové napětí čistých kapalin.....	66
3.1.1.1 Hodnoty povrchového napětí	66
3.1.1.2 Odhad povrchového napětí organických látek	67
3.1.2 Povrchové napětí roztoků.....	68
3.1.2.1 Závislost povrchového napětí na čase.....	68
3.1.2.2 Závislost povrchového napětí na složení roztoku	68
Vodné roztoky	68
Směsi organických látek	69
3.1.2.3 Relativní adsorpce na rozhraní roztok - plynná fáze.....	70
3.1.3 Teplotní závislost povrchového napětí.....	72
3.1.4 Gibbsův-Marangoniho efekt	73
3.1.5 Vliv tlaku na povrchové napětí	74
3.1.6 Vliv zakřivení fázového rozhraní na povrchové napětí.....	74
3.1.7 Vliv elektrického náboje fázového rozhraní na povrchové napětí	74

3.2	Mezifázové napětí mezi dvěma kapalnými fázemi.....	74
3.2.1	Dvousložkové dvoufázové systémy	75
3.2.2	Třísložkové dvoufázové systémy	77
3.3	Metody pro měření povrchového a mezifázového napětí.....	77
3.3.1	Statické metody.....	77
	Metoda kapilární elevace.....	77
	Metody založené na sledování tvaru kapek a bublin	79
	Wilhelmyho metoda vyvažování destičky.....	80
3.3.2	Semistatické metody	80
	Metoda maximálního přetlaku v bublině.....	80
	Metoda odtrhování prstence (du Noüyho).....	81
	Metoda vážení kapky (stalagmometrická).....	81
3.3.3	Dynamické metody	83
3.4	Počítejte si !!	84
3.4.1	Povrchové napětí.....	84
3.4.2	Teplotní závislost povrchového napětí.....	84
3.4.3	Odhad povrchového napětí	84
3.4.4	Mezifázové napětí	85
3.4.5	Adsorpce na mobilním rozhraní.....	85
4.	Fázová rozhraní pevná látka-plyn a pevná látka-kapalina.....	86
4.1	Povrchy pevných látek	86
4.1.1	Struktura pevných látek.....	86
4.1.2	Povaha povrchů pevných látek.....	88
4.1.2.1	Mikroskopické metody pro studium povrchů pevných látek	88
4.1.3	Povrchová energie pevných látek.....	89
4.1.3.1	Přímé experimentální stanovení povrchové energie pevných látek	90
4.1.3.2	Odhad povrchové energie pevných látek	90
	Odhad z povrchové energie kapaliny	90
	Odhad z Youngovy rovnice	90
	Zismanova metoda.....	91
4.1.4	Pórovitost pevných látek	91
4.1.5	Stanovení rozměrů a rozdělení velikostí pórů	92
4.1.5.1	Mikroskopické metody	92
4.1.5.2	Metody založené na Kelvinově rovnici.....	92
	Rovnováha kapalina/pára nad zakřiveným rozhraním (permporometrie)	92
	Adsorpční a desorpční rovnováha	93
4.1.5.3	Metody založené na Laplaceově-Youngově rovnici.....	93
	Vytlačování kapaliny plynem	93
	Vytlačování kapaliny jinou, nemísitelnou kapalinou	94
	Rtuťová porozimetrie	94
4.1.5.4	Metody založené na Thomsonově rovnici	95
4.1.6	Plocha povrchu pevných látek.....	96
4.1.7	Celkový objem pórů	97
4.2	Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn	98
4.2.1	Adsorbenty.....	98
4.2.2	Povaha adsorpce z hlediska adsorpčních sil	98
4.2.2.1	Fyzikální adsorpce	98
4.2.2.2	Chemisorpce	99
4.2.2.3	Lokalizované a nelokalizované adsorpční filmy	99

4.2.3	Adsorpční kinetika	100
4.2.4	Adsorpční rovnováha	100
4.2.5	Kapilární kondenzace a adsorpční hystereze	103
4.2.6	Kvantitativní popis adsorpční rovnováhy	106
4.2.6.1	Freundlichova izoterma.....	107
4.2.6.2	Langmuirova izoterma	107
4.2.6.3	Izoterma BET	109
4.2.6.4	Polányiho potenciální teorie	113
4.2.6.5	Adsorpce ze směsi plynů.....	113
4.2.7	Termodynamika adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – plyn	114
4.2.7.1	Gibbsova adsorpční izoterma a povrchový tlak	114
4.2.7.2	Adsorpční tepla	116
4.2.8	Experimentální stanovení adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – plyn.....	118
4.2.8.1	Volumetrické metody.....	119
4.2.8.2	Gravimetrické metody.....	119
4.2.9	Počítejte si !!	120
4.2.9.1	Povrchová energie pevných látek	120
4.2.9.2	Adsorpce plynů na pevných látkách	120
4.2.9.3	Adsorpční teplo.....	121
4.3	Adsorpce na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka	122
4.3.1	Molekulární adsorpce.....	122
4.3.1.1	Izoterma koncentrační změny (kompozitní izoterma)	123
4.3.1.2	Složení adsorbované fáze a individuální izotermy.....	124
4.3.1.3	Analytické vyjádření složených izoterem	124
4.3.1.4	Termodynamika adsorpce na rozhraní kapalina-pevná látka	128
4.3.1.5	Souvislost mezi adsorptivitou a vlastnostmi systému	128
4.3.2	Iontová adsorpce	128
4.3.2.1	Prostá iontová adsorpce	128
4.3.2.2	Výměnná iontová adsorpce	129
4.3.2.3	Hydrolytická iontová adsorpce	129
4.3.3	Experimentální stanovení adsorpce z kapalně fáze na pevných látkách	129
4.3.4	Počítejte si !!	130
4.4	Elektrické vlastnosti fázových rozhraní	131
4.4.1	Elektrická dvojvrstva	131
4.4.2	Elektrokinetický potenciál	133
4.4.3	Elektrokinetické jevy	133
4.4.3.1	Elektroforéza a sedimentační potenciál	133
4.4.3.2	Elektroosmóza a potenciál proudění	135
4.4.4	Měření elektrokinetických jevů.....	137
4.4.4.1	Elektroforéza.....	137
4.4.4.2	Elektroosmóza.....	138
4.4.4.3	Potenciál proudění.....	138
4.4.4.4	Sedimentační potenciál	138
4.4.5	Počítejte si !!	139
4.4.5.1	Tloušťka elektrické dvojvrstvy	139
4.4.5.2	Elektroforéza a sedimentační potenciál	139
4.4.5.3	Elektroosmóza a potenciál proudění	139
4.4.5.4	Izoelektrický bod.....	139

II. VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV

5. Charakteristika disperzních soustav	140
5.1 Přehled disperzních soustav	140
5.2 Charakterizace disperzních soustav	142
5.2.1 Velikost a tvar částic	142
5.2.2 Kvantitativní charakterizace velikosti disperzních částic	142
5.2.3 Statistické zpracování údajů o velikosti disperzních částic	144
5.2.4 Střední rozměr disperzních částic a střední molární hmotnost.....	148
5.2.5 Počítejte si !!	152
5.2.5.1 Tvar a velikost částic, specifický povrch	152
5.2.5.2 Rozdělovací funkce.....	152
5.2.5.3 Střední hodnota	152
5.3 Koloidně disperzní systémy	153
5.3.1 Rozdělení koloidně disperzních systémů.....	153
5.3.2 Historie a význam koloidně disperzních systémů.....	153
6. Kinetické vlastnosti disperzních soustav	155
6.1 Tepelný pohyb disperzních částic	155
6.2 Difuze	156
6.2.1 Fickovy zákony	156
6.2.2 Einsteinova rovnice pro difuzní koeficient	156
6.2.3 Difuzní koeficient a střední posuv – Einsteinova-Smoluchowského rovnice.....	160
6.2.4 Principy měření difuzního koeficientu	161
6.2.4.1 Měření rychlosti průchodu porézní přepážkou	161
6.2.4.2 Metody volné difuze	161
6.2.4.3 Metody založené na měření kvazielastického rozptylu světla	162
6.2.5 Počítejte si !!	162
6.3 Sedimentace disperzních systémů.....	163
6.3.1 Rychlost sedimentace	163
6.3.1.1 Rychlost sedimentace v gravitačním poli	163
6.3.1.2 Rychlost sedimentace v odstředivém poli.....	165
6.3.1.3 Sedimentační koeficient.....	165
6.3.2 Sedimentační rovnováha.....	166
6.3.2.1 Sedimentační rovnováha v gravitačním poli.....	167
6.3.2.2 Sedimentační rovnováha v odstředivém poli	168
6.3.3 Sedimentační měření	169
6.3.4 Počítejte si !!.....	170
6.3.4.1 Rychlost sedimentace v gravitačním poli	170
6.3.4.2 Rychlost sedimentace v odstředivém poli.....	170
6.3.4.3 Sedimentační koeficient.....	170
6.3.4.4 Sedimentační rovnováha v gravitačním poli.....	170
6.3.4.5 Sedimentační rovnováha v odstředivém poli	170
6.4 Membránové rovnováhy	171
6.4.1 Osmóza.....	171
6.4.2 Principy měření osmotického tlaku (osmometrie)	173
6.4.2.1 Způsob měření.....	173
6.4.2.2 Membrány	174

6.4.3	Střední molární hmotnost polydisperzních systémů z osmotických měření	174
6.4.4	Donnanovy rovnováhy	176
6.4.5	Membránová hydrolyza	180
6.4.6	Membránové separační procesy	182
6.4.6.1	Dialýza	182
6.4.6.2	Elektrodialýza	182
6.4.6.3	Tlakové membránové procesy	183
6.4.7	Počítejte si !!	185
6.4.7.1	Osmóza	185
6.4.7.2	Donnanovy rovnováhy	185
6.4.7.3	Membránová hydrolyza	185
7.	Reologické vlastnosti disperzních soustav	186
7.1	Newtonova rovnice	186
7.2	Viskozita disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím	187
7.2.1	Einsteinova rovnice pro viskozitu	187
7.2.2	Vliv koncentrace a vzájemného působení mezi disperzními částicemi na viskozitu	188
7.2.3	Zdánlivý objem částice a viskozita disperzního systému	189
7.2.4	Vliv tvaru částic na viskozitu disperze	191
7.2.5	Vliv náboje částic na viskozitu	191
7.2.6	Viskozita roztoků lineárních makromolekul a jejich molární hmotnost	192
7.3	Reologie koncentrovaných disperzních systémů	196
7.4	Měření viskozity	198
7.5	Počítejte si !!	199
7.5.1	Einsteinova rovnice pro viskozitu	199
7.5.2	Viskozita a molární hmotnost polymerů	199
7.5.3	Střední molární hmotnost	199
8.	Optické vlastnosti disperzních systémů	200
8.1	Rozptyl světla	200
8.1.1	Teoretické základy	200
8.1.1.1	Intenzita světla rozptýleného v určitém směru	200
8.1.1.2	Celková intenzita světla rozptýleného ve všech směrech	202
8.1.1.3	Odchylky od Rayleighovy a Einsteinovy-Debyeovy rovnice	202
8.1.2	Studium disperzních soustav metodami rozptylu světla	203
8.1.2.1	Měření rozptylu světla	204
8.1.2.2	Zpracování experimentálních dat o rozptylu světla	205
8.1.3	Počítejte si !!	209
8.1.3.1	Rayleighova rovnice	209
8.1.3.2	Turbidita	209
8.1.3.3	Rayleighův poměr	209
8.1.3.4	Turbidita a Rayleighův poměr	209
8.1.3.5	Střední molární hmotnost	209
8.2	Dvojlom za toku	210
8.3	Mikroskopie	211
8.3.1	Optická mikroskopie	211
8.3.2	Ultramikroskopie	211
8.3.3	Elektronová mikroskopie	212
8.3.4	Rentgenografie a difrakce elektronů	214

III. POPIS DISPERZNÍCH SOUSTAV

9. Heterogenní disperze	215
9.1 Stabilita heterogenních lyofobních systémů	215
9.1.1 Agregátní stabilita	216
9.1.1.1 Izotermický převod látky	216
9.1.1.2 Agregace disperzních částic	216
9.1.2 Stabilizace lyofobních disperzních systémů	217
9.1.2.1 Elektrostatická stabilizace	217
9.1.2.2 Sterická stabilizace	219
9.1.2.2.1 Vliv pevně adsorbovaných makromolekul	220
9.1.2.2.2 Vliv slabě adsorbovaných a volných makromolekul v roztoku	221
9.1.2.2.3 Porovnání elektrostatické a sterické stabilizace	222
9.1.2.3 Elektrostérická stabilizace	222
9.1.2.4 Stabilizace pevnými částicemi	222
9.1.3 Kinetika koagulace lyofobních systémů	223
9.2 Principy metod pro přípravu heterogenních lyofobních systémů	224
9.2.1 Dispergační metody	224
9.2.2 Kondenzační metody	224
9.3 Lyofobní soly	225
9.3.1 Struktura lyofobních micel	225
9.3.2 Vlastnosti lyofobních solů	226
9.3.3 Příprava lyofobních solů	226
9.3.4 Zánik lyofobních solů	227
9.4 Emulze	228
9.4.1 Klasifikace emulzí	228
9.4.2 Stabilita a struktura emulzí	230
9.4.3 Vlastnosti emulzí	232
9.4.4 Příprava emulzí	233
9.4.5 Rozrážení emulzí	234
9.5 Pěny	235
9.5.1 Klasifikace pěn	235
9.5.2 Stabilita pěn	236
9.5.3 Příprava pěn	238
9.5.4 Odpěňování	238
9.6 Soustavy s plynným disperzním prostředím (aerosoly)	239
9.6.1 Stabilita aerosolů	239
9.6.2 Vlastnosti aerosolů	240
9.6.3 Vznik a příprava aerosolů	242
9.6.4 Odstraňování aerosolů	243
9.7 Soustavy s pevným disperzním prostředím	244
9.7.1 Vznik a příprava soustav s pevným disperzním prostředím	244
9.7.2 Soustavy s plynným disperzním podílem	244
9.7.3 Soustavy s kapalným disperzním podílem	245
9.7.4 Soustavy s pevným disperzním podílem	245

10. Asociativní (micelární) koloidy	246
10.1 Struktura molekul asociujících povrchově aktivních látek	246
10.2 Micely a kritická micelární koncentrace	247
10.2.1 Vznik micel	247
10.2.2 Stanovení kritické micelární koncentrace	247
10.2.3 Faktory ovlivňující tvorbu micel	248
10.2.3.1 Vliv chemické struktury	248
10.2.3.2 Vliv příměsí	249
10.2.3.3 Vliv teploty a tlaku	249
10.2.4 Struktura, velikost a tvar micel	249
10.3 Solubilizace	251
10.3.1 Mechanismus solubilizace	251
10.3.2 Využití solubilizace	252
11. Koloidní roztoky vysokomolekulárních látek	253
11.1 Vysokomolekulární látky	253
11.2 Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů	254
11.3 Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů	255
11.4 Vlastnosti roztoků vysokomolekulárních látek	257
11.4.1 Difuze a sedimentace	257
11.4.2 Osmotický tlak	257
11.4.3 Elektrické vlastnosti	258
11.4.4 Optické vlastnosti	258
11.4.5 Viskozita	258
11.4.6 Stabilita a rozpustnost lyofilních koloidů	259
11.4.7 Zvláštnosti globulárních proteinů	260
12. Gely	261
12.1 Rozdělení gelů	261
12.2 Reverzibilní gely	261
12.2.1 Fyzikálně síťované gely	261
12.2.2 Kovalentně síťované gely	262
12.2.3 Vliv podmínek na průběh gelace roztoků vysokomolekulárních látek	263
12.2.4 Botnání reverzibilních xerogelů	263
12.2.4.1 Kvantitativní charakteristiky botnání	264
12.2.4.2 Vliv podmínek na průběh botnání	264
12.3 Ireverzibilní gely	265
12.4 Vlastnosti gelů	266
12.4.1 Mechanické vlastnosti	266
12.4.2 Elektrická vodivost a difuzivita	266
12.4.3 Stárnutí gelů	266
13. Literatura	267
14. Seznam symbolů	268
15. Rejstřík	274