

OBSAH

FYZIKÁLNÍ CHEMIE FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍ

1. Rozdělení a charakteristika fázových rozhraní	11
1.1 Fázová rozhraní	11
1.2 Fázová rozhraní z molekulárního hlediska	12
1.2.1 Mezimolekulární interakce	12
1.2.2 Molekula ve fázovém rozhraní	13
1.2.3 Silové působení mezi makroskopickými útvary	14
1.3 Vliv fázových rozhraní na termodynamické vlastnosti systému	15
1.3.1 Fázová rozhraní bez elektrického náboje	14
1.3.2 Elektricky nabitá fázová rozhraní	16
1.4 Řešené příklady	17
2. Rovnováha systémech s významnou plochou fázového rozhraní	19
2.1 Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní	19
2.1.1 Termodynamické vlastnosti zakřivených rozhraní. Podmínka mechanické rovnováhy na zakřiveném rozhraní - Laplaceova-Youngova rovnice	19
2.1.2 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu v jednosložkových systémech Kelvinova a Thomsonova rovnice	21
2.1.2.1 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází v systémech se zakřiveným rozhraním za konstantní teploty. Kelvinova rovnice	21
2.1.2.2 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází v systémech se zakřiveným rozhraním za konstantního tlaku. Thomsonova rovnice	24
2.1.2.3 Aplikace Kelvinovy a Thomsonovy rovnice na systémy pevná látka-pára a pevná látka-kapalina	25
2.1.3 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu ve vícesložkových systémech	26
2.2 Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní	28
2.2.1 Rozhraní pevná fáze-kapalina-plyn	28
2.2.1.1 Kapka kapaliny na povrchu pevné látky, Youngova rovnice	28
2.2.1.2 Úhel smáčení	30
2.2.1.3 Rozestírání, rozestírací koeficient, kohezní a adhezní práce	31
2.2.1.4 Youngova rovnice a smáčecí teplo	32
2.2.1.5 Poznámky k Youngově rovnici	33
2.2.1.6 Kapalina v kapiláře	33
2.2.1.7 Chování pevné částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází	35
2.2.2 Rozhraní pevná látka - dvě kapalně fáze	36
2.2.3 Rozhraní dvě kapaliny - plyn	37
2.3 Snížení energie systému vznikem povrchových filmů nerozpustných látek	38
2.3.1 Povrchové filmy nerozpustných látek na kapalinách	38
2.3.1.1 Povrchový tlak	38
2.3.1.2 Vlastnosti povrchových filmů	38
2.3.2 Povrchové filmy na pevných látkách (filmy Langmuira a Blodgettové)	41

2.4 Snížení energie systému adsorpcí na fázovém rozhraní	42
2.4.1 Gibbsova adsorpční izoterma	42
2.4.2 Povrchový tlak	44
2.4.3 Experimentální ověření Gibbsovy adsorpční izotermy	44
2.5 Řešené příklady	45
3. Mobilní fázová rozhraní	61
3.1 Fázové rozhraní kapalina-plyn	61
3.1.1 Povrchové napětí čistých kapalin	61
3.1.1.1 Hodnoty povrchového napětí	61
3.1.1.2 Odhad povrchového napětí organických látek	62
3.1.2 Povrchové napětí roztoků	62
3.1.2.1 Závislost povrchového napětí na složení roztoku	62
3.1.2.2 Relativní adsorpce na rozhraní roztok - plynná fáze	64
3.1.3 Teplotní závislost povrchového napětí	65
3.1.4 Vliv tlaku na povrchové napětí	65
3.1.5 Vliv zakřivení fázového rozhraní	65
3.1.6 Vliv elektrického náboje fázového rozhraní	66
3.2 Mezifázové napětí mezi dvěma kapalnými fázemi	66
3.2.1 Dvousložkové dvoufázové systémy	66
3.2.2 Třísložkové dvoufázové systémy	67
3.3 Metody pro měření povrchového a mezifázového napětí	68
3.3.1 Statické metody	68
3.3.2 Semistatické metody	69
3.3.3 Dynamické metody	71
3.4 Řešené příklady	72
4. Fázová rozhraní pevná látka-plyn a pevná látka-kapalina	79
4.1 Povrchy pevných látek	79
4.1.1 Povaha povrchů pevných látek	79
4.1.2 Povrchová energie pevných látek	79
4.1.3 Velikost plochy povrchu a pórovitost pevných látek	81
4.1.3.1 Stanovení velikosti plochy povrchu pevných látek	81
4.1.3.2 Stanovení objemu a rozdělení velikostí pórů	82
4.2 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn	83
4.2.1 Adsorbenty	83
4.2.2 Povaha adsorpce z hlediska adsorpčních sil	83
4.2.3 Adsorpční kinetika	84
4.2.4 Adsorpční rovnováha	85
4.2.4.1 Freundlichova izoterma	86
4.2.4.2 Langmuirova izoterma	87
4.2.4.3 Izoterma BET	88
4.2.4.4 Polányiho potenciální teorie	88
4.2.4.5 Adsorpce na porézních adsorbentech - kapilární kondenzace a adsorpční hystereze	89
4.2.4.6 Adsorpce ze směsí plynů	90
4.2.5 Termodynamika adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn	91
4.2.5.1 Gibbsova adsorpční izoterma a povrchový tlak	91
4.2.5.2 Adsorpční tepla	92

4.2.6 Experimentální stanovení adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn	92
4.2.6.1 Volumetrické metody.....	93
4.2.6.2 Gravimetrické metody.....	93
4.3 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – kapalina	94
4.3.1 Molekulární adsorpce	94
4.3.1.1 Izotermý koncentrační změny	94
4.3.1.2 Složení adsorbované fáze a individuální izotermý.....	95
4.3.1.3 Analytické vyjádření složených izoterm	96
4.3.1.4 Termodynamika adsorpce na rozhraní kapalina-pevná látka.....	97
4.3.1.5 Vztahy mezi adsorptivitou a vlastnostmi systému	97
4.3.2 Iontová adsorpce.....	97
4.3.2.1 Prostá iontová adsorpce	98
4.3.2.2 Výměnná iontová adsorpce.....	98
4.3.2.3 Hydrolytická iontová adsorpce	98
4.3.3 Experimentální stanovení adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách	98
4.4 Elektrické vlastnosti fázových rozhraní	99
4.4.1 Elektrická dvojvrstva.....	99
4.4.2 Elektrokinetický potenciál.....	101
4.4.3 Elektrokinetické jevy.....	101
4.4.3.1 Elektroforéza a sedimentační potenciál	101
4.4.3.2 Elektroosmóza a potenciál proudění	102
4.4.4 Měření elektrokinetických jevů	102
4.5 Řešené příklady	104

FYZIKÁLNÍ CHEMIE KOLOIDNÍCH SOUSTAV

5. Charakteristika disperzních soustav.....	115
5.1 Definice disperzní soustavy.....	115
5.1.1 Přehled disperzních systémů	115
5.2 Charakterizace disperzních soustav	115
5.2.1 Velikost a tvar částic.....	115
5.2.2 Kvantitativní charakterizace velikosti disperzních částic.....	117
5.2.3 Statistické zpracování údajů o velikosti disperzních částic.....	117
5.2.4 Střední rozměr disperzních částic a střední molární hmotnost.....	119
5.3 Koloidně disperzní systémy.....	120
5.3.1 Rozdělení koloidně disperzních systémů	120
5.3.2 Historie a význam koloidně disperzních systémů.....	121
5.4 Řešené příklady	122
6. Kinetické vlastnosti disperzních soustav	126
6.1 Tepelný pohyb disperzních částic.....	126
6.2 Difuze	127
6.2.1 Difuzní koeficient - Einsteinova rovnice	127
6.2.3 Difuzní koeficient a střední posuv – Einsteinova-Smoluchowského rovnice	129
6.2.4 Principy měření difuzního koeficientu	129
6.2.4.1 Měření rychlosti průchodu porézní přepážkou	129
6.2.4.2 Metody volné difuze	130
6.2.4.3 Metody založené na měření kvazi-elastického rozptylu světla	130

6.3 Sedimentace disperzních systémů	131
6.3.1 Rychlost sedimentace	131
6.3.1.1 Rychlost sedimentace v gravitačním poli	131
6.3.1.2 Rychlost sedimentace v odstředivém poli	131
6.3.1.3 Sedimentační koeficient	132
6.3.2 Sedimentační rovnováha	132
6.3.2.1 Sedimentační rovnováha v gravitačním poli	132
6.3.2.2 Sedimentační rovnováha v odstředivém poli	133
6.3.3 Sedimentační měření	133
6.4 Membránové rovnováhy	134
6.4.1 Osmóza	134
6.4.2 Principy měření osmotického tlaku (osmometrie)	136
6.4.2.1 Způsob měření	136
6.4.2.2 Membrány	137
6.4.3 Střední molární hmotnost polydisperzních systémů z osmotických měření	137
6.4.4 Donnanovy rovnováhy	138
6.4.5 Membránové separační procesy	139
6.5 Řešené příklady	141
7. Reologické vlastnosti disperzních soustav	152
7.1 Reologické chování	152
7.1.1 Newtonova rovnice	152
7.2 Viskozita disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím	153
7.2.1 Einsteinova rovnice pro viskozitu	153
7.2.2 Vliv koncentrace a vzájemného působení mezi disperzními částicemi na viskozitu	154
7.2.3 Zdánlivý objem částice a viskozita disperzního systému	155
7.2.4 Viskozita roztoků lineárních makromolekul a jejich molární hmotnost	155
7.2.5 Vliv tvaru částic na viskozitu disperze	155
7.2.6 Vliv náboje částic na viskozitu	156
7.3 Reologie koncentrovaných disperzních systémů	157
7.4 Měření viskozity	159
7.5 Řešené příklady	160
8. Optické vlastnosti disperzních systémů	165
8.1 Rozptyl světla	165
8.1.1 Teoretické základy	165
8.1.1.1 Intenzita světla rozptýleného v určitém směru	165
8.1.1.2 Celková intenzita světla rozptýleného ve všech směrech	166
8.1.1.3 Odchytky od Rayleighovy a Einsteinovy-Debyeovy rovnice	167
8.1.2 Studium disperzních soustav metodami rozptylu světla	167
8.1.2.1 Měření rozptylu světla	168
8.1.2.2 Zpracování experimentálních dat o rozptylu světla	168
8.2 Dvojlom za toku	170
8.3 Mikroskopie	170
8.3.1 Optická mikroskopie	170
8.3.2 Ultramikroskopie	170
8.3.3 Elektronová mikroskopie	171
8.3.4 Rentgenografie a difrakce elektronů	172
8.4 Řešené příklady	173

9. Heterogenní disperze	176
9.1 Stabilita heterogenních lyofobních systémů	176
9.1.1 Izotermní převod látky	177
9.1.2 Agregace disperzních částic	177
9.1.2.1 Elektrostatická stabilizace	177
9.1.2.2 Sterická stabilizace	179
9.1.2.3 Porovnání elektrostatické a sterické stabilizace	182
9.1.2.4 Elektrostérická stabilizace	182
9.1.2.5 Stabilizace pevnými částicemi	182
9.1.3 Kinetika koagulace lyofobních systémů	183
9.2 Principy metod pro přípravu heterogenních lyofobních systémů	184
9.2.1 Dispergační metody	184
9.2.2 Kondenzační metody	184
9.3 Lyofobní soly	185
9.3.1 Struktura lyofobních micel	185
9.3.2 Vlastnosti lyofobních solů	186
9.3.3 Příprava lyosolů	186
9.3.4 Zánik lyosolů	187
9.4 Emulze	188
9.4.1 Klasifikace emulzí	189
9.4.2 Stabilita a struktura emulzí	189
9.4.3 Vlastnosti emulzí	191
9.4.4 Příprava emulzí	192
9.4.5 Rozrážení emulzí	192
9.5 Pěny	193
9.5.1 Klasifikace pěn	193
9.5.2 Stabilita pěn	194
9.5.3 Příprava pěn	195
9.5.4 Odpěňování	195
9.6 Soustavy s plynným disperzním prostředím (aerosoly)	196
9.6.1 Stabilita aerosolů	196
9.6.2 Vlastnosti aerosolů	197
9.6.3 Vznik a příprava aerosolů	198
9.6.4 Odstraňování aerosolů	199
9.7 Soustavy s pevným disperzním prostředím	200
9.7.1 Vznik a příprava soustav s pevným disperzním prostředím	200
9.7.2 Soustavy s plynným disperzním podílem	200
9.7.3 Soustavy s kapalným disperzním podílem	201
9.7.4 Soustavy s pevným disperzním podílem	201
10. Asociativní (micelární) koloidy	202
10.1 Struktura molekul asociujících povrchově aktivních látek	202
10.2 Micely a kritická micelární koncentrace	202
10.2.1 Vznik micel	202
10.2.2 Stanovení kritické micelární koncentrace	203
10.2.3 Faktory ovlivňující tvorbu micel	204
10.2.3.1 Vliv chemické struktury PAL	204
10.2.3.2 Vliv příměsí	204
10.2.3.3 Vliv teploty a tlaku	205
10.2.4 Struktura, velikost a tvar micel	205

10.3 Solubilizace	207
10.3.1 Mechanismus solubilizace	207
10.3.2 Využití solubilizace	208
10.3.3 Mikroemulze	208
11. Koloidní roztoky vysokomolekulárních látek	209
11.1 Vysokomolekulární látky	209
11.2 Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů	210
11.3 Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů	211
11.4 Vlastnosti roztoků vysokomolekulárních látek	212
11.4.1 Difuze a sedimentace	212
11.4.2 Osmotický tlak	213
11.4.3 Elektrické vlastnosti	213
11.4.4 Optické vlastnosti	214
11.4.5 Viskozita	214
11.4.6 Stabilita a rozpustnost lyofilních koloidů	214
11.4.7 Zvláštnosti globulárních proteinů	215
12. Gely	216
12.1 Rozdělení gelů	216
12.2 Reverzibilní gely	216
12.2.1 Fyzikálně síťované gely	216
12.2.2 Kovalentně síťované gely	217
12.2.3 Vliv podmínek na průběh gelace roztoků vysokomolekulárních látek	218
12.2.4 Botnění reverzibilních xerogelů	218
12.2.4.1 Kvantitativní charakteristiky botnění	219
12.2.4.2 Vliv podmínek na průběh botnění	219
12.3 Ireverzibilní gely	220
12.3.1 Vliv podmínek na průběh gelace lyofobních solů	220
12.4 Vlastnosti gelů	221
12.4.1 Mechanické vlastnosti	221
12.4.2 Elektrická vodivost a difuzivita	221
12.4.3 Stárnutí gelů	221
13. Literatura	222
14. Úlohy	223
14.1 Rozdělení a charakteristika fázových rozhraní	223
14.2 Rovnováha systémech s významnou plochou fázového rozhraní	223
14.3 Mobilní fázová rozhraní	231
14.4 Fázová rozhraní pevná látka-plyn a pevná látka-kapalina	235
14.5 Charakteristika disperzních soustav	240
14.6 Kinetické vlastnosti disperzních soustav	242
14.7 Reologické vlastnosti disperzních soustav	247
14.8 Optické vlastnosti disperzních systémů	249
15. Seznam symbolů	251
16. Rejstřík	255