



STÁTNI TRŽBOSTI Národní knihovna, Praha	
3057/98	F 19 847 d
14. 12.	
Lichemá	
754, 10/1	
2	

© Julius Pouchlý, 1998

ISBN 80-7080-331-2

## OBSAH

I. OBECNÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV .....	9
1. ZÁKLADNÍ POJMY .....	9
1.1 Disperzní systémy .....	9
1.1.1 <i>Definice</i> .....	9
1.1.2 <i>Velikost a tvar disperzních částic</i> .....	9
1.1.3 <i>Počet molekul v disperzní částici</i> .....	9
1.1.4 <i>Struktura disperzního podílu</i> .....	10
1.1.5 <i>Fázový statut disperzního podílu</i> .....	10
1.1.6 <i>Vznik a stabilita disperzních soustav</i> .....	10
1.2 Problémy kvantitativní charakterizace velikosti částic .....	11
1.2.1 <i>Globální rozměry disperzní částice</i> .....	11
1.2.2 <i>Statistické rozdělení částic podle velikosti</i> .....	12
1.2.3 <i>Statistické rozdělení částic podle jiné vlastnosti</i> .....	14
2. KINETICKÉ VLASTNOSTI ODVOZENÉ Z TEPELNÉHO POHYBU .....	15
2.1 Tepelný pohyb disperzních částic a jeho důsledky .....	15
2.2 Termodynamické důsledky tepelného pohybu .....	16
2.2.1 <i>Osmotický tlak</i> .....	16
2.2.2 <i>Membránová osmometrie</i> .....	18
2.2.3 <i>Fluktuace</i> .....	19
2.3 Dynamika tepelného pohybu a difuze .....	21
2.3.1 <i>Střední posuv</i> .....	21
2.3.2 <i>Střední posuv a difuzní koeficient</i> .....	22
2.3.3 <i>Frikční koeficient v transportních jevech</i> .....	22
2.3.4 <i>Einsteinova rovnice pro difuzní koeficient</i> .....	23
2.3.5 <i>Stanovení difuzního koeficientu</i> .....	24
2.3.6 <i>Rotační tepelný pohyb</i> .....	25
2.3.7 <i>Dodatek: Výpočet průměrné veličiny z pravděpodobnostní funkce</i> .....	25
3. KINETICKÉ VLASTNOSTI: SEDIMENTACE .....	27
3.1 Základní rovnice .....	27
3.1.1 <i>Sedimentační rychlost v gravitačním poli</i> .....	27
3.1.2 <i>Sedimentační rychlost v odstředivém poli</i> .....	27
3.1.3 <i>Sedimentační rovnováha</i> .....	28
3.2 Sedimentační analýza hrubých disperzí .....	29
3.2.1 <i>Změna koncentrace suspenze s časem</i> .....	29
3.2.2 <i>Změna hmotnosti sedimentu s časem</i> .....	30
3.3 Sedimentační analýza koloidních disperzí .....	32
3.3.1 <i>Ultracentrifuga</i> .....	32
3.3.2 <i>Metoda sedimentační rychlosti</i> .....	33
3.3.3 <i>Metoda sedimentační rovnováhy</i> .....	34
3.3.4 <i>O použití ultracentrifugy</i> .....	34
4. VISKOZITA DISPERZNÍCH SOUSTAV .....	35
4.1 Tok kapalin .....	35
4.1.1 <i>Základní pojmy</i> .....	35
4.1.2 <i>Typická uspořádání toku</i> .....	35
4.2 Viskozita disperzních soustav .....	37
4.2.1 <i>Zvýšení viskozity přítomností disperzního podílu</i> .....	37
4.2.2 <i>Einsteinova rovnice</i> .....	38

4.2.3	<i>Modifikace Einsteinovy rovnice ve zředěných disperzích</i>	38
4.2.4	<i>Úprava Einsteinovy rovnice pro koncentrovanější disperze</i>	39
4.2.5	<i>Odchyly od Newtonova zákona</i>	40
4.2.6	<i>Měření viskozitního koeficientu</i>	40
5.	<b>ELASTICKÝ ROZPTYL SVĚTLA</b>	41
5.1	Rozptyl světla na malých částicích	41
5.1.1	<i>Rozptyl světla ve velmi zředěném plynu</i>	41
5.1.2	<i>Rozptyl světla ve velmi zředěných soustavách</i>	42
5.1.3	<i>Rozptyl světla v kondenzovaném prostředí</i>	44
5.1.4	<i>Rozptyl světla v disperzních soustavách</i>	46
5.2	Rozptyl světla na částicích střední velikosti	48
5.2.1	<i>Rozptylový faktor částic - obecná rovnice</i>	48
5.2.2	<i>Rozptylový faktor částic - speciální rovnice</i>	50
5.2.3	<i>Rozptyl světla na větších částicích</i>	51
5.3	Experimentální stanovení	52
5.3.1	<i>Měření intenzity rozptýleného světla</i>	52
5.3.2	<i>Vyhodnocení měření - rozptyl světla na menších částicích</i>	53
5.3.3	<i>Vyhodnocení měření - rozptyl světla na částicích střední velikosti</i>	53
5.3.4	<i>Aplikace měření rozptylu světla - souhrn</i>	55
6.	<b>JINÉ FORMY ROZPTYLU ZÁŘENÍ</b>	56
6.1	Rozptyl záření X	56
6.1.1	<i>Vliv vlnové délky a rozptylového úhlu na obor měřitelných dat</i>	56
6.1.2	<i>Stanovení velikosti a tvaru koloidních částic metodou SAXS</i>	57
6.1.3	<i>Maloúhlový rozptyl neutronů</i>	58
6.1.4	<i>Difrakce na pravidelných strukturách</i>	59
6.2	Kvazielastický rozptyl světla	60
6.2.1	<i>Vliv tepelného pohybu na spektrum rozptýleného světla</i>	60
6.2.2	<i>Šířka spektra rozptýleného světla</i>	61
6.2.3	<i>Fluktuace intenzity rozptýleného světla</i>	62
6.2.4	<i>O využití metod kvazielastického rozptylu světla</i>	63
<b>II.</b>	<b>MAKROMOLEKULÁRNÍ SOUSTAVY</b>	64
7.	<b>KONFORMAČNÍ STATISTIKA MAKROMOLEKUL</b>	67
7.1	Základní pojmy	67
7.1.1	<i>Vnitřní rotace</i>	67
7.1.2	<i>Střední rozměr makromolekulárního klubka</i>	67
7.2	Modely makromolekulárního klubka	68
7.2.1	<i>Vektorové vyjádření střední vzdálenosti konců</i>	68
7.2.2	<i>Volně skloubený řetězec</i>	69
7.2.3	<i>Volně otáčivý řetězec s pevným valenčním úhlem</i>	70
7.2.4	<i>Lokální konformace</i>	71
7.2.5	<i>Omezeně otáčivý řetězec</i>	74
7.2.6	<i>Ekvivalentní řetězec a statistický segment</i>	74
7.3	Další charakteristiky makromolekulárního klubka	76
7.3.1	<i>Perzistenční délka řetězce</i>	76
7.3.2	<i>Objem domény klubka</i>	77
7.3.3	<i>Statistická distribuce vzdálenosti konců</i>	77
7.3.4	<i>O platnosti gaussovské statistiky</i>	79
7.4	Konformace makromolekul v krystalickém stavu	80

8. TERMODYNAMIKA ROZTOKŮ POLYMERŮ .....	82
8.1 Entropie míšení .....	83
8.1.1 <i>Kombinatorická entropie směsi nízkomolekulárních látek</i> .....	83
8.1.2 <i>Kombinatorická entropie roztoku polymeru</i> .....	84
8.1.3 <i>Diskuse kombinatorické entropie míšení</i> .....	86
8.2 Entalpie míšení .....	87
8.3 Gibbsova energie míšení .....	88
8.3.1 <i>Floryho-Hugginsova rovnice</i> .....	88
8.3.2 <i>Odchyly od ideálního chování ve zředěném roztoku</i> .....	89
8.3.3 <i>Experimentální ověření Floryho-Hugginsovy teorie</i> .....	90
8.3.4 <i>Vlastnosti Floryho-Hugginsova interakčního parametru</i> .....	91
8.3.5 <i>Rozpustnostní parametry</i> .....	92
8.3.6 <i>Vliv změn volného objemu</i> .....	93
9. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH POLYMERŮ .....	94
9.1 Fázové rovnováhy v amorfních soustavách .....	94
9.1.1 <i>Fázová separace roztoku polymeru: rovnice</i> .....	94
9.1.2 <i>Vliv molární hmotnosti polymeru</i> .....	96
9.1.3 <i>Horní kritická rozpouštěcí teplota</i> .....	97
9.1.4 <i>Dolní kritická rozpouštěcí teplota</i> .....	98
9.1.5 <i>Systém obsahující dva amorfní polymery</i> .....	98
9.2 Fázové rovnováhy s účastí uspořádaných struktur .....	99
9.2.1 <i>Rozpustnost krystalického polymeru</i> .....	99
9.2.2 <i>Mikrodomény v blokových kopolymerech</i> .....	100
9.2.3 <i>Lyotropní kapalné krystaly</i> .....	101
10. ZŘEDĚNÉ ROZTOKY POLYMERŮ .....	103
10.1 Definice zředěného roztoku .....	103
10.2 Konformační vlastnosti nahodilého klubka .....	103
10.2.1 <i>Vyloučený objem segmentu a stav theta</i> .....	103
10.2.2 <i>Floryho-Foxova rovnice</i> .....	105
10.2.3 <i>Přechod klubka v globuli</i> .....	108
10.2.4 <i>Rozměry klubka v koncentrovanějších roztocích</i> .....	108
10.3 Druhý viriální koeficient .....	109
10.3.1 <i>Vyloučený objem makromolekuly</i> .....	109
10.3.2 <i>Výpočet podle Floryho-Hugginsovy teorie</i> .....	109
10.3.3 <i>Účinek koncentrační nehomogenity</i> .....	111
10.4 Uspořádané konformace a kooperativní přechody .....	112
10.4.1 <i>Šroubovicové konformace v molekulách polyaminokyselin</i> .....	112
10.4.2 <i>Konformační přechod helix-klubko</i> .....	113
10.4.3 <i>Globulární proteiny</i> .....	114
10.4.4 <i>Denaturace a renaturace proteinů</i> .....	116
10.4.5 <i>Termodynamický pohled na kooperativitu denaturace</i> .....	116
10.5 Hydrodynamické vlastnosti roztoků polymerů .....	118
10.5.1 <i>Frikční koeficient makromolekuly</i> .....	118
10.5.2 <i>Vnitřní viskozita neprůtočných makromolekul</i> .....	119
10.5.3 <i>Závislost vnitřní viskozity na rozpouštědle a na teplotě</i> .....	120
10.5.4 <i>Závislost vnitřní viskozity na molární hmotnosti</i> .....	120
10.5.5 <i>Závislost inkrementu viskozity na koncentraci</i> .....	121

11. ROZTOKY POLYELEKTROLYTŮ .....	123
11.1 Interakce makroiontů s malými ionty .....	123
11.1.1 <i>Disociace slabých polyelektrolytů; lokalizovaná vazba protiiontů</i> .....	123
11.1.2 <i>Nelokalizovaná vazba malých iontů k makroiontu</i> .....	125
11.1.3 <i>Iontová atmosféra</i> .....	125
11.2 Rovnovážné a konformační vlastnosti .....	126
11.2.1 <i>Donnanova rovnováha</i> .....	126
11.2.2 <i>Osmotická rovnováha</i> .....	128
11.2.3 <i>Konformace lineárních makroiontů</i> .....	129
11.2.4 <i>Viskozita roztoků polyelektrolytů</i> .....	130
11.3 Elektroforéza .....	132
11.3.1 <i>Elektroforetická pohyblivost</i> .....	132
11.3.2 <i>Experimentální provedení elektroforézy</i> .....	132
11.4 Roztoky polyamfolytů .....	134
12. NEUNIFORMITA POLYMERŮ .....	136
12.1 Definice distribučních funkcí a průměrů molárních hmotností .....	136
12.1.1 <i>Statistické distribuce molární hmotnosti</i> .....	136
12.1.2 <i>Průměry molární hmotnosti</i> .....	137
12.1.3 <i>Vztahy mezi početní a hmotnostní distribucí</i> .....	138
12.1.4 <i>Srovnání různých průměrů molárních hmotností</i> .....	140
12.1.5 <i>Empirická distribuční funkce: příklad</i> .....	141
12.2 Metody stanovení distribučních funkcí .....	141
12.2.1 <i>Frakcionace založená na fázové separaci</i> .....	141
12.2.2 <i>Rozměrově vylučovací chromatografie</i> .....	142
12.2.3 <i>Frakcionace tokem v silovém poli</i> .....	145
13. MAKROMOLEKULÁRNÍ GELY .....	147
13.1 Základní pojmy .....	147
13.2 Kovalentní gely .....	147
13.2.1 <i>Gelace</i> .....	147
13.2.2 <i>Charakteristika síťovité struktury</i> .....	148
13.2.3 <i>Termodynamika elastické deformace</i> .....	149
13.2.4 <i>Molekulární výklad deformační entropie</i> .....	150
13.2.5 <i>Výpočet změny entropie při deformaci gelu</i> .....	152
13.2.6 <i>Elastická retrakční síla při protažení</i> .....	153
13.3 Botnání kovalentních gelů .....	153
13.3.1 <i>Botnací rovnováha</i> .....	153
13.3.2 <i>Vliv konformační a síťovací entropie</i> .....	156
13.3.3 <i>Botnání gelů připravených v přítomnosti rozpouštědla</i> .....	156
13.3.4 <i>Botnání ionogenních gelů</i> .....	157
13.3.5 <i>Fázový přechod nabotnalých ionogenních gelů</i> .....	158
13.4 Fyzikálně síťované gely .....	159
13.4.1 <i>Základní charakteristiky</i> .....	159
13.4.2 <i>Uzlové oblasti - mechanismy vzniku a struktura</i> .....	161
13.4.3 <i>Stupeň síťování potřebný ke vzniku gelu</i> .....	163
13.4.4 <i>Termoreverzibilita gelů</i> .....	163

III. POLYMOLEKULÁRNÍ KOLOIDNÍ SOUSTAVY.....	165
14. MICELÁRNÍ KOLOIDY .....	165
14.1 Úvod .....	165
14.1.1 <i>Molekulární struktura vodorozpustných micelárních koloidů</i> .....	165
14.2 Základní vlastnosti micel .....	166
14.2.1 <i>Kritická micelární koncentrace</i> .....	166
14.2.2 <i>Uzavřená asociace</i> .....	166
14.2.3 <i>Struktura micel ve zředěném vodném roztoku; asociační číslo</i> .....	168
14.2.4 <i>Vliv molekulární struktury na hodnotu CMC</i> .....	170
14.2.5 <i>Závislost kritické micelární koncentrace na teplotě</i> .....	172
14.3 Fyzikální vlastnosti micelárních koloidů .....	173
14.3.1 <i>Závislost rozpustnosti na teplotě</i> .....	173
14.3.2 <i>Obecně o povrchově aktivních látkách</i> .....	173
14.3.3 <i>Povrchová aktivita micelárních koloidů</i> .....	174
14.3.4 <i>Elektrolytická vodivost a převodová čísla</i> .....	176
14.3.5 <i>Solubilizace</i> .....	177
14.3.6 <i>Koncentrované vodné roztoky</i> .....	177
14.3.7 <i>Jiné druhy micel</i> .....	179
15. LYOFOBNÍ SOLY .....	180
15.1 Příprava lyofobních solů .....	180
15.1.1 <i>Stabilita mikroheterogenních soustav</i> .....	180
15.1.2 <i>Důsledky zakřivení fázového rozhraní</i> .....	181
15.1.3 <i>Vznik a růst zárodků nové fáze</i> .....	182
15.1.4 <i>Kondenzační metody přípravy lyofobních solů</i> .....	183
15.2 Obecné principy stabilizace lyofobních solů .....	184
15.2.1 <i>Přitažlivé síly mezi částicemi</i> .....	184
15.2.2 <i>Principy ochranného působení obalových vrstev</i> .....	186
15.3 Ochranný účinek elektrické dvojvrstvy .....	187
15.3.1 <i>Vznik náboje na fázovém rozhraní</i> .....	187
15.3.2 <i>Struktura elektrické dvojvrstvy</i> .....	188
15.3.3 <i>Elektrické vlastnosti dvojvrstvy</i> .....	188
15.3.4 <i>Elektrokinetické jevy</i> .....	190
15.3.5 <i>Interakce dvou elektrických dvojvrstev</i> .....	192
15.4 Koagulace a gelace lyofobních solů .....	193
15.4.1 <i>Základní pravidla koagulace</i> .....	193
15.4.2 <i>Kinetika koagulace</i> .....	194
15.4.3 <i>Ireverzibilní gely</i> .....	195
15.5 Vliv lyofilního koloidu na stabilitu lyofobního solu .....	195
15.5.1 <i>Sterická stabilizace</i> .....	195
15.5.2 <i>Koagulační účinek lyofilního koloidu</i> .....	196
15.5.3 <i>Vliv náboje lyofilního koloidu</i> .....	197