

Fázová rozhraní I

Základní pojmy

Podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází bývají rozlišována fázová rozhraní:

- rozhraní kapalina/plyn (l/g)
 - rozhraní kapalina/kapalina (l/l)
 - rozhraní pevná látka/plyn (s/g)
 - rozhraní pevná látka/kapalina (s/l)
 - rozhraní pevná látka/pevná látka (s/s)
- } rozhraní mobilní

Fázová rozhraní kapalina/plyn a pevná látka/plyn bývají označována jako **povrchy**.

Vlastnosti fázového rozhraní jsou ovlivňovány silami, které mají původ v **mezimolekulárních interakcích** (liší se podle toho, zda se jedná o částice polární nebo nepolární; bez elektrického náboje nebo o částice nabitě).

Fázová rozhraní z molekulárního hlediska

Velikost fázového rozhraní, respektive podíl počtu molekul ve fázovém rozhraní ku počtu molekul v objemové fázi, **určuje vliv fázového rozhraní na vlastnosti systému**.

Velkým specifickým povrchem se vyznačují zvláště:

- heterogenní **koloidní disperzní systémy** s rozměry částic 1 nm - 1 μm
- pevné **mikroporézní látky**

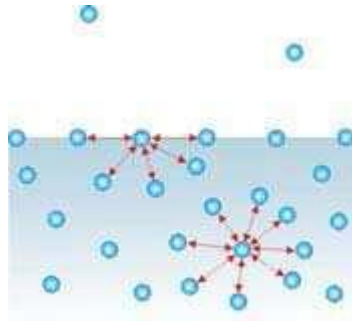
Jevy na fázových rozhraních:

- mezifázové (povrchové) napětí
- rozestírání a smáčení (kapilární jevy)
- stabilita koloidních systémů
- adsorpce
- vznik micel a tvorba buněčných membrán

Fázové rozhraní kapalina-plyn

Na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí v objemových fázích – rozdíl nejzřejmější v případě rozhraní čistá kapalina/pára – **povrchové napětí**

$$\sigma = F / \ell \quad [\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$$



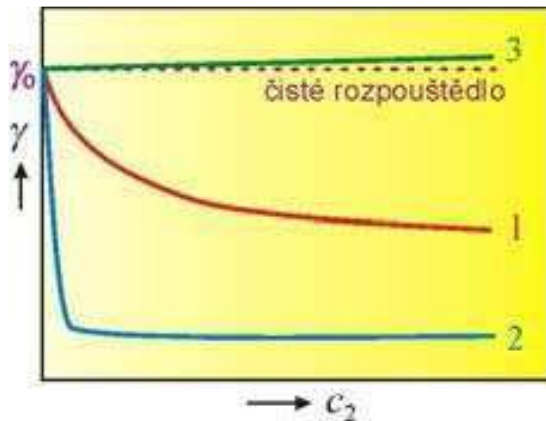
Povrchové napětí je síla působící v rovině povrchu kapaliny, ne kolmo k němu (vzdálenost molekul kapaliny v porovnání s plyny je relativně malá). Způsobuje, že kapaliny se snaží zmenšit maximálně svůj povrch – tvar koule (vznik kapek). Při zvětšení povrchu kapaliny se musí dostat některé molekuly z vnitřku na povrch, přičemž musí překonat kohezní síly – je třeba vynaložit práci, tzv. **povrchová (mezifázová) energie**

$$\gamma = dW / dS \quad [\text{J}\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$$

Fázové rozhraní kapalina-plyn

Povrchové napětí závisí na:

- **kapalině** (polární kapaliny mají vyšší povrchové napětí)
- **teplotě** (s rostoucí teplotou vždy klesá)
- **zakřivení** fázového rozhraní (např. kapky kapaliny v páře, bublinky páry v kapalině apod.).
- **přítomnosti rozpuštěných látek v kapalině** (mění se z koncentrací roztoku)



1 – jednoduché organické sloučeniny

2 – **povrchově aktivní látky (tenzidy)**

3 – anorganické elektrolyty

látky povrchově inaktivní (např. roztok cukru ve vodě)

Fázové rozhraní kapalina-plyn

Praktické důsledky povrchového napětí:

- Povrchové napětí je zodpovědné za tvorbu kapek.
- Velikost kapek závisí na velikosti povrchového napětí a tedy na použité kapalině.
- Pokud máme dva léčivé přípravky (např. roztoky s obsahem ethanolu) se stejným obsahem účinné látky a různým obsahem ethanolu, musíme pro dosažení stejné dávky účinné látky dávkovat různé množství kapek.

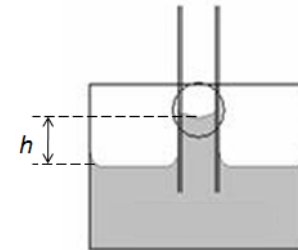


Metody měření povrchového napětí

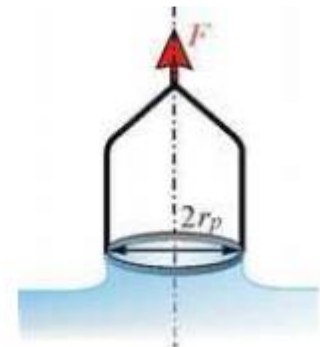
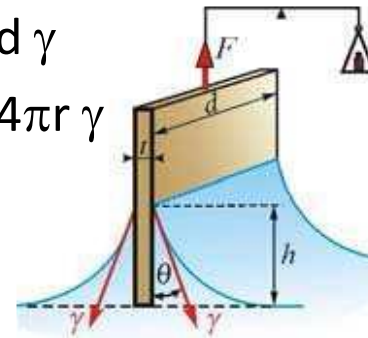
Statické metody – sledování ustáleného rovnovážného stavu

- Metoda kapilární elevace

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1 \times h_1}{\rho_2 \times h_2}$$



- Wilhelmyho metoda vyvažování destičky $F = 2d \gamma$
- Metoda odtrhování prstence (du Noüyho) $F = 4\pi r \gamma$

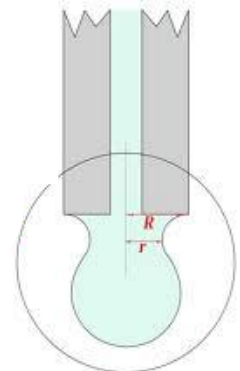


Semistatické metody – dosažená rovnováha nestabilní

- Metoda vážení kapky (stalagmometrie)

$$\frac{m_1}{\sigma_1} = \frac{m_2}{\sigma_2}$$

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \times \frac{m}{m_{H_2O}}$$



Heterogenní disperze

Disperzní prostředí představuje samostatnou fázi, oddělenou od disperzního prostředí fázovým rozhraním – **mezifázové napětí**.

Velké mezifázové energie, zakřivení částic = termodynamicky nerovnovážné soustavy. Nutná **stabilizace**.

Klasifikace heterogenních systémů:

L	L	emulze
S	L	suspenze
G	L	pěny
S/L	G	aerosoly (dýmy/mlhy)
G/L/S	S	tuhé pěny/gely/směsi

Koloidní disperze 1-1000 nm

Hrubé disperze > 1 μm

Fázové rozhraní kapalina-kapalina

Emulze

System nemísitelných nebo omezeně mísitelných kapalin.

Typy emulzí: a) **olej ve vodě (O/V)**

b) **voda v oleji (V/O)**

Typy podle polaritý disperzního prostředí a dispergované látky.

Aplikace ve farmacii – krémy (O/V, V/O)

– injekce, infuze (O/V)

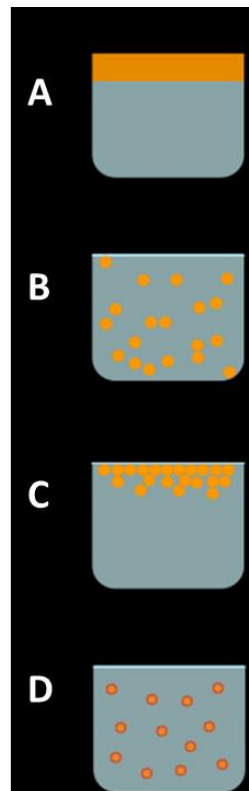
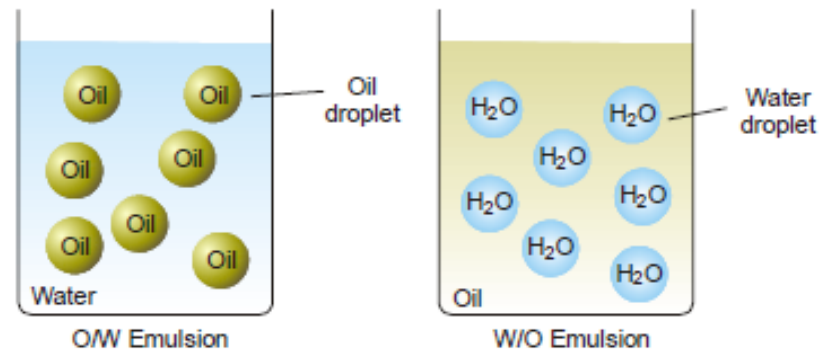
– emulzní čípky, masti (V/O)

Emulze nestálé, nutno vhodným způsobem zajistit stabilitu.

Po promísení emulze dochází k oddělování fází:

a) koagulace – vznik agregátů, částice si zachovávají svoji identitu

b) koalescence – spojování částic



Vliv přídavku surfaktantu na stabilitu emulze (D)

Fázové rozhraní kapalina-kapalina

Stabilizace emulzí:

1. Elektrickou dvouvrstvou

Odpudivé síly mezi nabitými kapičkami brání koalescenci (ve zředěných roztocích).

2. Povrchově aktivní látky (emulgátory)

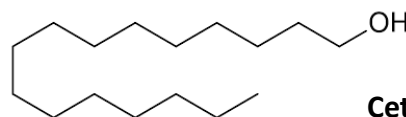
Typy: a) asociativní (micelární) koloidy – mýdla (soli vyšších mastných kyselin)

b) makromolekulární koloidy – hydrofilní (želatina, přírodní gummy, dextransy)
– hydrofobní (kaučuk, trinitrát celulózy)

c) práškové (koloidní SiO_2 , hlinitokřemičitany)

Další dělení - **iontové**: aniontové, kationtové, amfolytické

- **neiontové**: bez náboje, ionogenní vlastnosti způsobeny přítomností hydrofilních skupin (-OH , -NH₂)



Cetyl alkohol

Fázové rozhraní kapalina-kapalina

Emulgační účinek

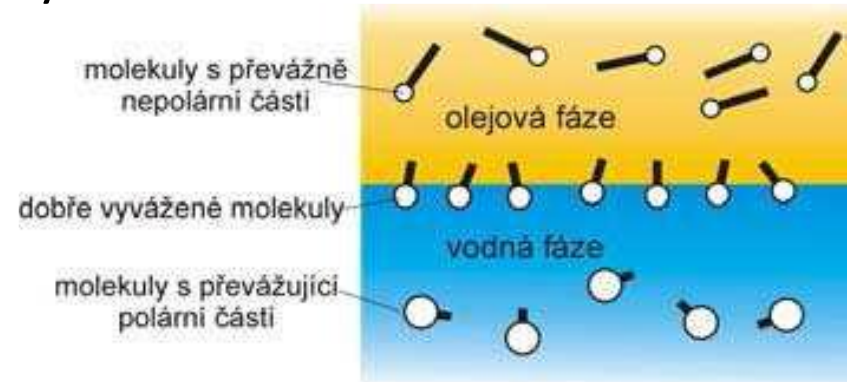
Optimum - vyvážená polární a nepolární část molekuly (určuje délka uhlovodíkového řetězce a afinita polární skupiny k vodě).

HLB (z angl. hydrophilic-lipophilic balance) - charakterizuje vzájemný vztah hydrofilní a lipofilní části molekuly.

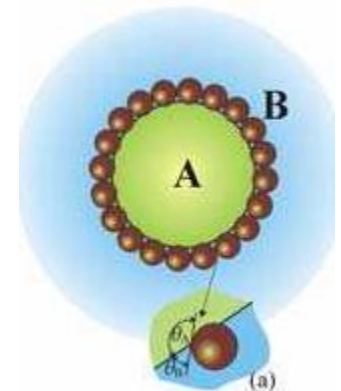
↑HLB = **hydrofilní surfaktanty**,
dobře stabilizují emulze O/V

↓HLB = **hydrofobní surfaktanty**,
dobře stabilizují emulze V/O

Ve stabilizované emulzi je spojitě disperzní prostředí tvořeno tou fází, k níž má použitý emulgátor za daných podmínek větší afinitu.



Práškové emulgátory - částečně smáčeny oběma fázemi, fáze, která více smáčí prášek musí být vně kapénky; důležitá je velikost částic (velké částice sedimentují, malé částice opouštějí rozhraní vlivem tepelného pohybu).



Fázová rozhraní pevná fáze-kapalina

Suspenze

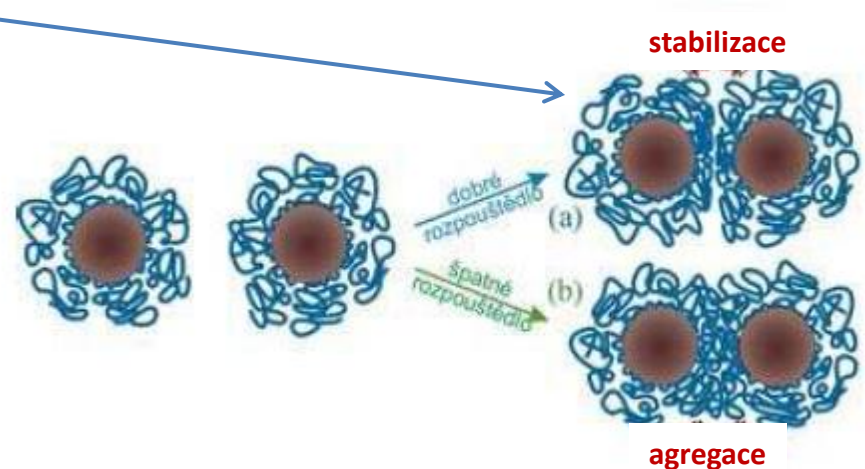
Minimálně dvě fáze, vnitřní (dispergovaná) fáze pevná, vnější (disperzní) fáze kapalná.

Stabilita suspenzí

1. **Agregace** (koloidní disperze) – shlukování částic (koagulace)

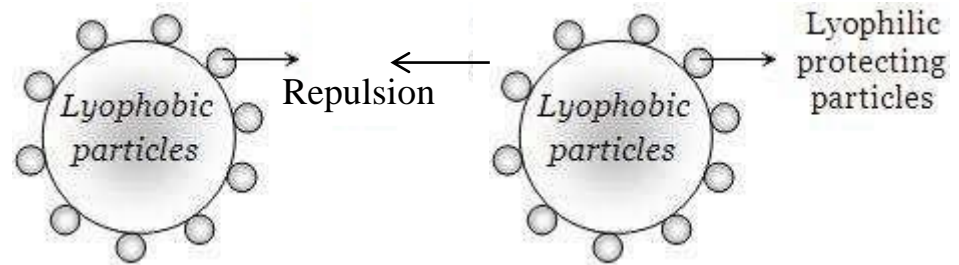
a) **Elektrostatická stabilizace** – odpuzování stejně nabitých částic, přídavek elektrolytu může vyvolat koagulaci.

b) **Sterická stabilizace** – přídavek látky, která se adsorbuje na povrch částice, ale současně je rozpustná v disperzním prostředí (povrchově aktivní látky, makromolekuly).



Fázová rozhraní pevná fáze-kapalina

c) **Elektrosterická stabilizace** – přidavek lyofilního koloidu k lyofobnímu koloidu, kdy alespoň jeden nese elektrický náboj.



d) **Stabilizace pevnými částicemi**

2. **Sedimentace** (hrubé disperze)

a) **Rychlost sedimentace** (Stokesova rovnice):

$$v = \frac{2 r^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{9 \eta}$$

r poloměr částic

ρ_1, ρ_2 hustota vnitřní
a vnější fáze

η viskozita vnější fáze

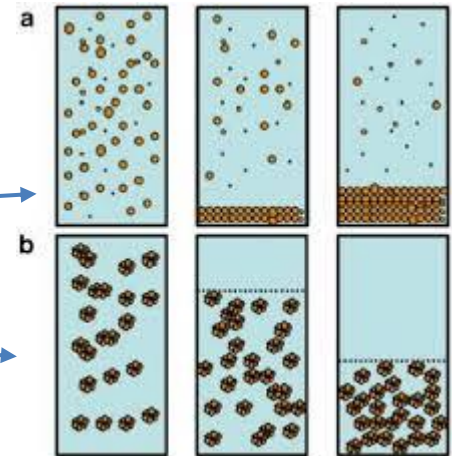
g gravitační zrychlení



Fázová rozhraní pevná fáze-kapalina

b) **Smáčivost** – ovlivňuje roztřepatelnost sedimentu a agregátní stav suspendované látky:

- suspenze **neflokulované**
- suspenze **flokulované**
- suspenze **flotující**



Suspenze	Smáčivost	Roztřepatelnost	Použití ve farmacii
Neflokulované	velmi dobrá	špatná	ano, převážně parenterálie
Flokulované	dobrá	dobrá	ano, většina léčivých suspenzí
Flotující	špatná	-	ne

Ovlivnění smáčivosti

- přídavek povrchově aktivní látky (sterická stabilizace)
- přídavek elektrolytu zvyšuje flokulaci suspenzí (potlačení elektrostatické stabilizace)

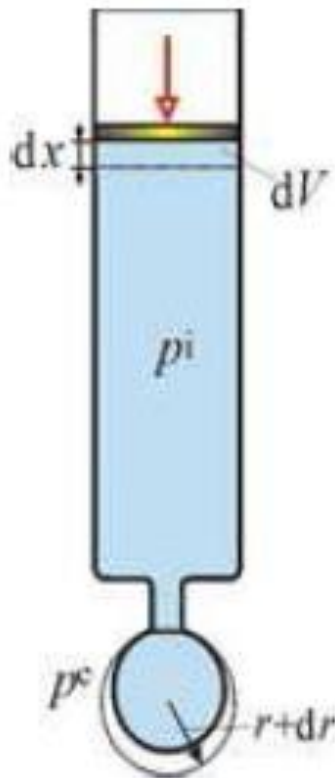
Rovnováha v systémech s fázovým rozhraním

V každém systému probíhají samovolné takové děje, které vedou k ustavení rovnováhy. Suma energií všech fázových rozhraní v systému je minimalizována:

- **zmenšením plochy** (zakřivením) fázových rozhraní
- **záměnou fázových rozhraní** za jiná, energeticky výhodnější (smáčení, rozestírání)
- **adsorpcí**, tj. takovou změnou složení na fázovém rozhraní, která vede ke snížení mezifázové energie

Snížení energie zmenšením plochy fázového rozhraní

Zakřivení fázového rozhraní (např. kapky kapaliny v páře, bublinky páry v kapalině apod.) může významně ovlivnit vlastnosti celého systému.



$$p^i \cdot dV = p^e \cdot dV + \gamma \cdot dS$$

$$(\gamma = dW / dS)$$

$$p^i - p^e = \gamma \cdot dS / dV = \gamma \cdot (1/R_1 + 1/R_2)$$

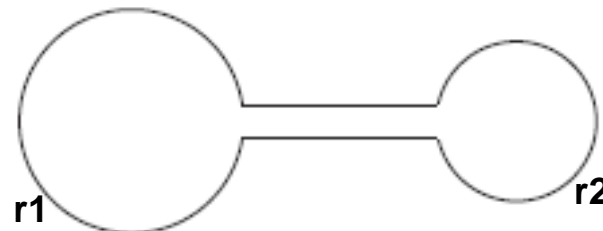
R – poloměry křivosti

Laplaceova rovnice

kulovitá kapka nebo bublina:

$$p^i - p^e = 2\gamma / r$$

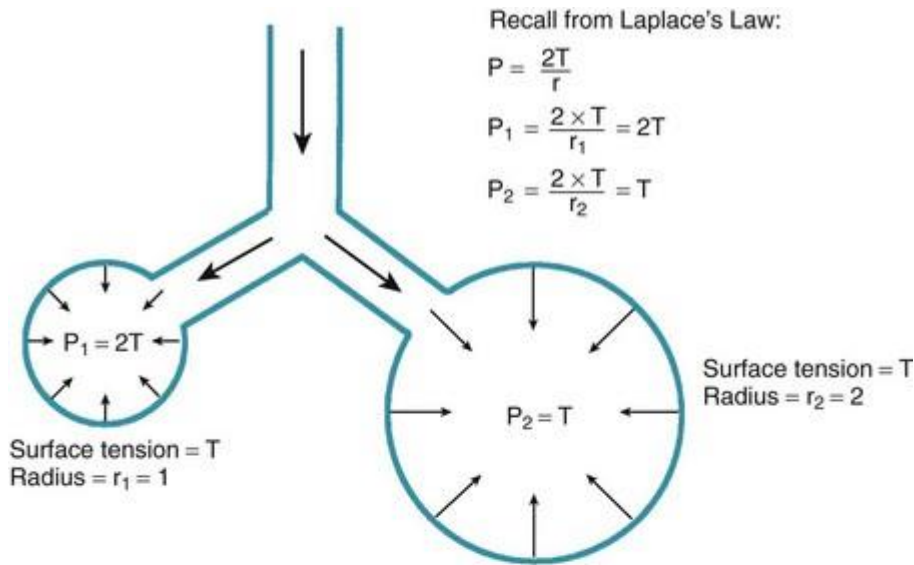
$$p^i = p^e + 2\gamma / r$$



γ_1	=	γ_2
r_1	>	r_2
P_1	<	P_2

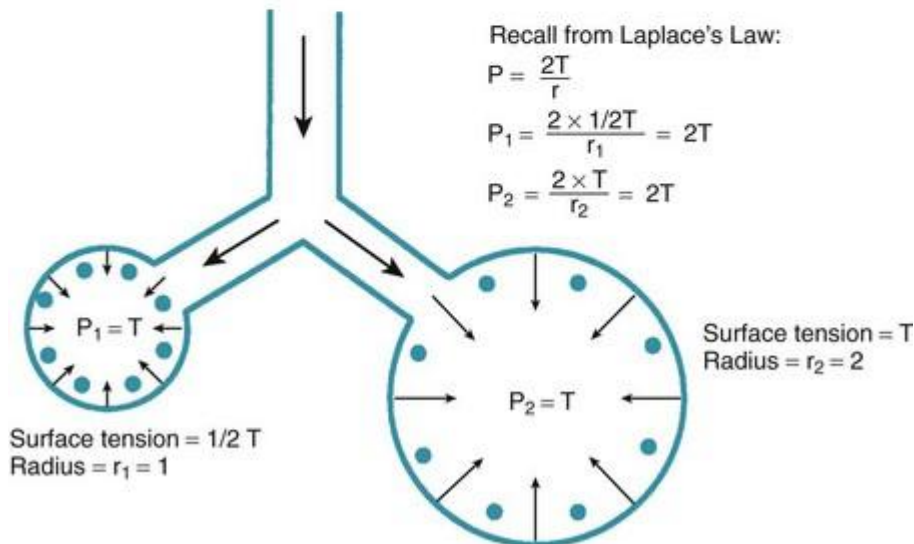
Význam při dýchání – povrchově aktivní látky v plicích (viz Biofyzika)

Povrchově aktivní látky v plicích



Plicní sklípky bez surfaktantu:

$P_1 > P_2 \Rightarrow$ Malé plicní sklípky jsou nestabilní.



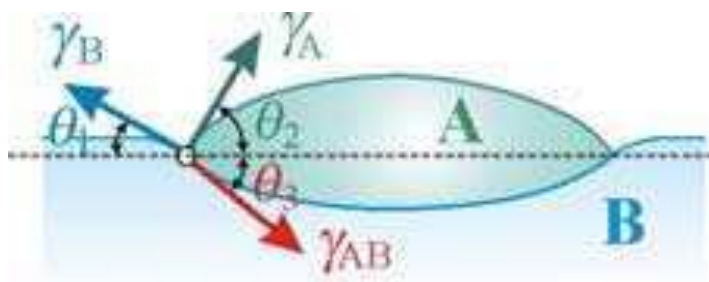
Plicní sklípky se surfaktantem:

$P_1 = P_2 \Rightarrow$ Plicní sklípky jsou stabilní.

Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní

Rozhraní kapalina-kapalina-plyn (rozprostírání)

Chování kapky kapaliny na povrchu jiné kapaliny, s níž se nemísí, závisí na povrchovém napětí kapalin a mezifázovém napětí na rozhraní.



$$\gamma_B > \gamma_A + \gamma_{AB}$$

kapka se rozestře

$$\gamma_B < \gamma_A + \gamma_{AB}$$

kapka zaujme

rovnovážný tvar

Kohezní a adhezní práce

síly kohezní - mezi molekulami kapaliny v jedné fázi

síly adhezní - mezimolekulární síly mezi dvěma fázemi, jejichž rozhraní při rozestírání zvětšuje svou plochu

kohezní práce $W_k = 2 \gamma_A$

adhezní práce $W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$

Kapalina A se rozestře po povrchu kapaliny B když:

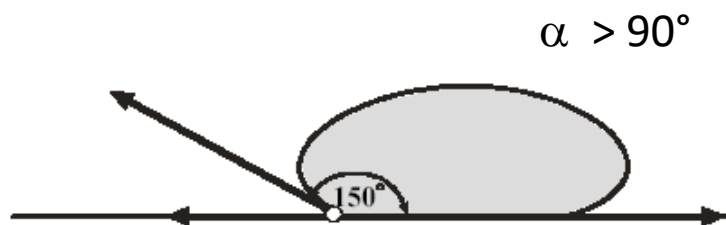
$$W_a > W_k$$

Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní

Rozhraní pevná fáze-kapalina-plyn (smáčení)

Je-li povrchové napětí pevné látky větší než součet povrchového napětí kapaliny a mezifázové napětí pevná látka-kapalina, kapalina povrch pevné látky **smáčí**: $\sigma_s > \sigma_l + \sigma_{sl}$

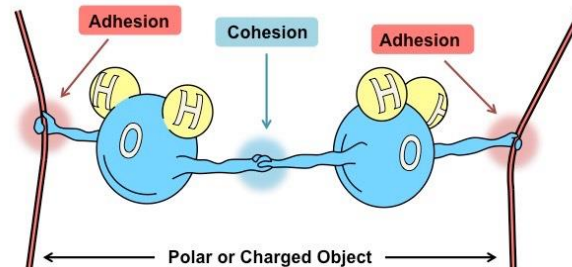
Jestliže platí $\sigma_s < \sigma_l + \sigma_{sl}$, kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky **rovnovážný tvar**, charakterizovaný **úhlem smáčení** α .



- $\alpha = 180^\circ$
- $\alpha > 90^\circ$
- $\alpha < 90^\circ$
- $\alpha = 0^\circ$

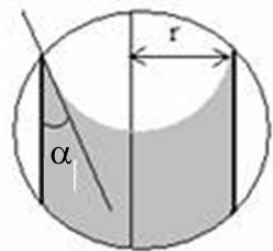
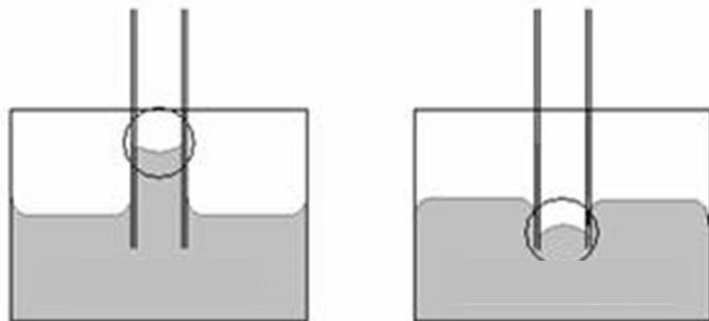
- dokonalé nesmáčení
- špatné smáčení
- dobré smáčení
- dokonalé smáčení

smáčení $\Rightarrow W_a > W_k$

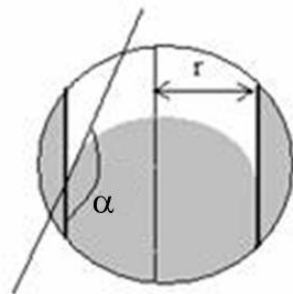


Rozhraní pevná fáze-kapalina-plyn

Důležitým případem rovnováhy na rozhraní pevná látka-kapalina-plyn je chování kapaliny v tenkých trubicích (kapilárách), v nichž se hladina kapaliny ustavuje výše (**kapilární elevace**) nebo níže (**kapilární deprese**) než hladina okolní kapaliny.



dutý (konkávní)



vypuklý (konvexní)

Při kapilární elevaci vystoupá kapalina do takové výšky, ve které bude povrchová a tíhová síla kapaliny v rovnováze

$$h = (2 \cdot \sigma \cdot \cos \alpha) / (\rho \cdot r \cdot g)$$

r – poloměr kapiláry

g – tíhové zrychlení

ρ – hustota kapaliny

Využití při stanovení povrchového napětí kapalin (skleněné kapiláry téměř dokonale smáčeny, $\cos \alpha = 1$).

Příklad

Můžete-li považovat kmen a listy stromu za soustavu kapilár, odhadněte, jaký je jejich průměr, jestliže 41 m vysoký strom neusychá. Předpokládejte, že voda dokonale smáčí stěny kapilár, povrchové napětí vody má hodnotu 70 mN m^{-1} a hustota 1 g cm^{-3} .

$$h = (2 \cdot \sigma \cdot \cos \alpha) / (\rho \cdot r \cdot g)$$

$$r = (2 \cdot \sigma \cdot \cos \alpha) / (\rho \cdot h \cdot g)$$

$$r = 2 \cdot 0,070 / 1000 \cdot 41 \cdot 9,81$$

$$r = 3,48 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

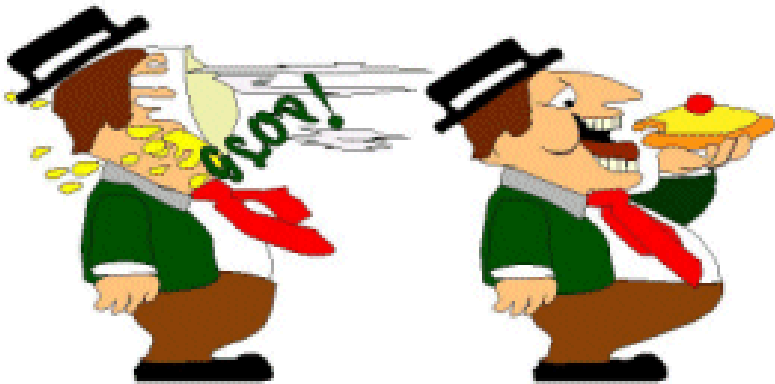
$$d = 0,7 \text{ } \mu\text{m}$$



Snížení energie systému adsorpcí na fázovém rozhraní

U vícesložkových systémů dochází ke snížení energie také **změnou koncentrace na fázovém rozhraní, tzv. adsorpcí**. Termínem adsorpce se obvykle míní **adsorpce pozitivní**, při níž je koncentrace určité složky v rozhraní vyšší než v objemových fázích. Při tzv. negativní adsorpci je naopak koncentrace některé ze složek systému v rozhraní nižší než v objemových fázích.

Adsorption versus Absorption



Adsorpce na pohyblivém (plyn-kapalina nebo kapalina-kapalina) a pevném fázovém rozhraní (plyn-pevná látka nebo kapalina-pevná látka).

Snížení energie systému adsorpcí na fázovém rozhraní

Adsorpce je samovolný děj, při němž, jako při každém samovolném ději, klesá Gibbsova energie.

Molekuly plynu mohou na povrchu adsorbentu vykonávat pouze dvourozměrný pohyb, a proto při adsorpci ztrácejí jeden translační stupeň volnosti a nastává pokles entropie. Z toho plyne, že adsorpční teplo, pro které platí $\Delta_{\text{ads}} H = \Delta_{\text{ads}} G + T \cdot \Delta_{\text{ads}} S$, je záporné.

Adsorpce je tedy vždy **děj exotermický** a adsorbované množství při konstantním tlaku s rostoucí teplotou klesá.

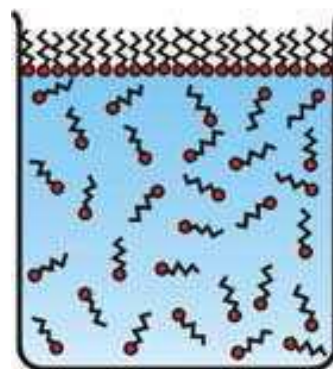
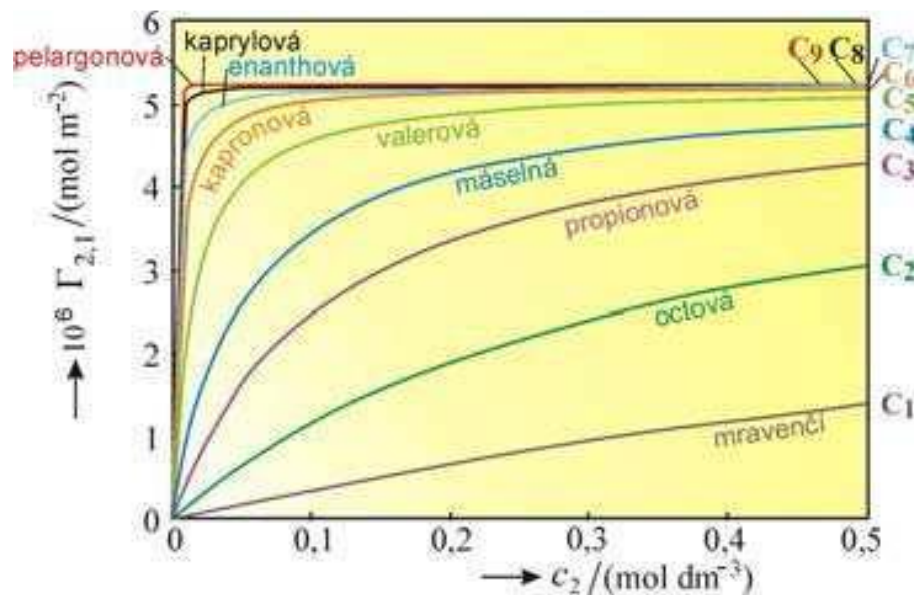


Rozhraní kapalina-plyn

Koncentrace rozpuštěné látky je vyšší v povrchové vrstvě roztoku než uvnitř roztoku – **adsorpce na kapalném povrchu**. Její míru udává **povrchový nadbytek** Γ , který je přibližně (zředěné \odot) dán Gibbsovou adsorpční izotermou: $\Gamma = -c/RT * d\gamma/dc$

Adsorbované množství roste v oblasti malých koncentrací lineárně. Maximální hodnota Γ je pro členy homologické řady stejná.

Model nasycené monomolekulární vrstvy: molekuly rozpuštěné látky těsně uspořádány tak, že jejich hydratované polární skupiny se orientují do vodné fáze a uhlovodíkové řetězce směřují z vodné fáze.



Rozhraní pevná látka-plyn a pevná látka-kapalina

Povrchy pevných látek - na rozdíl od kapalin bývá povrch pevných látek nerovný v mikroměřítku i v makroměřítku. Povrch pevných látek není homogenní a síla působící v rovině povrchu je různá v různých místech a je také různá v různých směrech.

Specifický povrch - plocha povrchu vztažená na jednotku hmotnosti (m^2/g).

Vnější povrch - geometrický povrch částice (viditelná část povrchu).

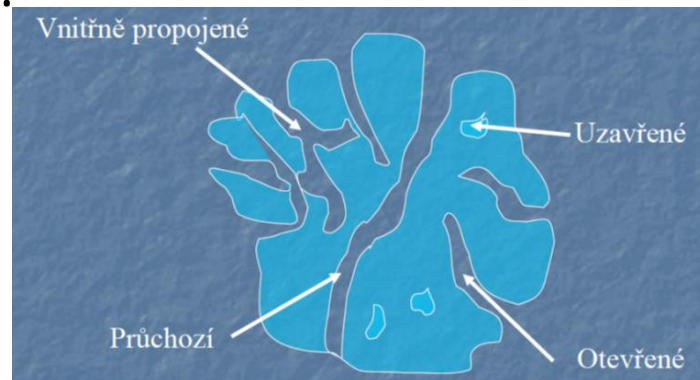
Vnitřní povrch - povrch všech pórů a trhlin, které částici prostupují.

Neporézní látky - malý vnější specifický povrch (vyjma jemných prášků).

Velikost vnitřního povrchu je obvykle zanedbatelná.

Porézní látky - mohou mít tak velký vnitřní povrch, že naopak jejich vnější povrch je zanedbatelný.

Struktura pórů ovlivňuje vlastnosti porézní látky (adsorpční síla, permeabilita, reaktivita).



Rozhraní pevná látka-plyn a pevná látka-kapalina

Adsorbent - pevná látka s velkou adsorpční kapacitou (velký specifický povrch), např. zeolity, aktivní uhlí, silikagel, Al_2O_3 .

Fyzikální adsorpce

Molekuly jsou k povrchu pevné látky vázány fyzikálními silami (van der Waalsovými), které působí mezi všemi druhy částic. Fyzikální adsorpce není proto specifická a probíhá na celém povrchu pevné látky.

Chemisorpce

Molekuly jsou vázány s molekulami povrchu adsorbentu chemickou vazbou; chemisorpce je proto velmi specifická - vazba může vznikat jen mezi určitými molekulami.

Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn

Při styku pevné látky s plynem dochází vždy k zachycování molekul plynu na jejím povrchu – adsorpci (zvýšení koncentrace molekul určité látky na fázovém rozhraní vzhledem k okolí).

Charakteristické vlastnosti adsorpce plynů na pevné látce:

1. **Specifický povrch** (velikost povrchu)
2. **Druh plynu** – množství adsorbovaného plynu závisí na jeho vlastnostech. Snadněji zkapalnitelný plyn (tj. s vyšší kritickou teplotou) bude lépe adsorbován.
3. **Teplota adsorpce** - energie uvolněná při adsorpci 1 molu plynu na pevný povrch. Exotermní proces. Fyzikální adsorpce – uvolněná teplota malá (cca 5 kcal mol⁻¹), chemisorpce – vznik chemických vazeb, uvolněná teplota velká (cca 20-100 kcal mol⁻¹).
4. **Vliv teploty** – fyzikální adsorpce klesá s rostoucí teplotou (Le Chatelierův princip), chemisorpce se může s teplotou zvyšovat (aktivační energie).

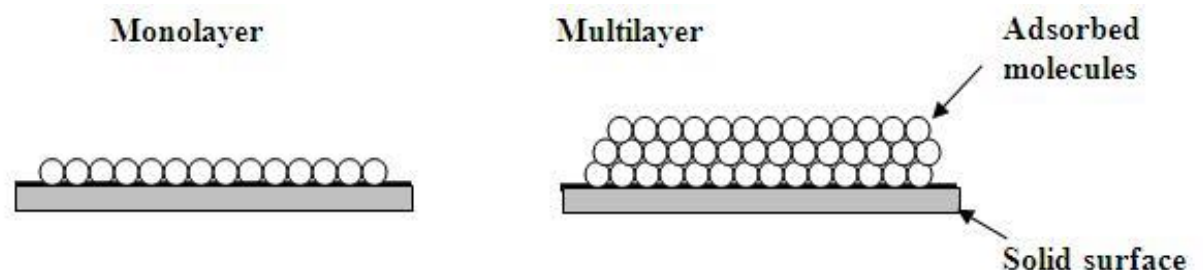
Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn

Charakteristické vlastnosti adsorpce plynů na pevné látky:

5. **Vliv tlaku** – zvýšení tlaku vede k vyšší adsorpci, snížení tlaku k desorpci. Chemisorpce – vliv tlaku zanedbatelný.

6. **Reversibilita** – fyzikální adsorpce je reversibilní (adsorpce/desorpce), chemisorpce je ireverzibilní.

7. **Tloušťka adsorbované vrstvy** – u fyzikální adsorpce dochází při určitých tlacích k vícevrstvé adsorpci, chemisorpce je monovrstvá (další vrstvy mohou být vázány fyzikálními silami).



Kinetika adsorpce

Pro adsorpci na porézních adsorbentech musíme uvažovat celý sled následných dějů:

1. difuze k vnějšímu povrchu adsorbentu (vnější difuze)
2. difuze póry k vlastnímu povrchu adsorbentu (vnitřní difuze)
3. vlastní adsorpce

Nejpomalejší děj je řídicím dějem kinetiky vlastní adsorpce.

Fyzikální adsorpce – řídicím dějem bývá difuze (u porézních adsorbentů vnitřní difuze).

Chemisorpce – řídicím dějem je vlastní adsorpce – chemická reakce (rychlost vyjádřena kinetickými vztahy)

$$k_i = A \cdot \exp(-E_i^*/RT) \quad k_i - \text{rychlostní konstanta adsorpce}$$

E_i^* - aktivační energie adsorpce

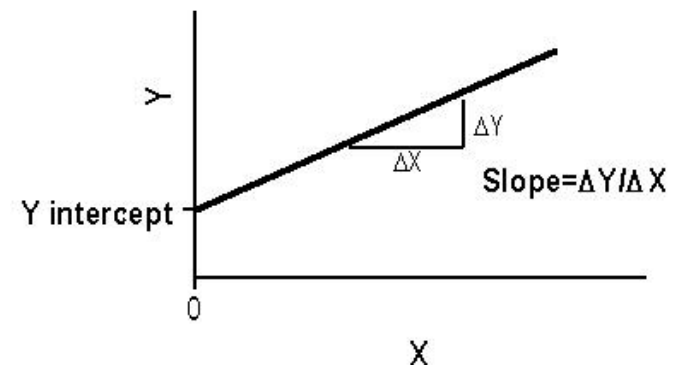
A - frekvenční faktor

Teorie a popis adsorpce

Za stálých podmínek (T , p) nastane rovnovážný stav, který je charakterizovaný adsorbovaným množstvím. Závislost adsorbovaného množství látky na parciálním tlaku adsorbující se složky v plynné fázi (nebo koncentrace v kapalně fázi) při konstantní teplotě se nazývá **adsorpční izoterma**. Adsorbované množství se vyjadřuje v molech, jako hmotnost nebo objem plynu na jednotku hmotnosti pevné látky (stanovení velikosti povrchu adsorbentu komplikované).

Nejběžnější typy adsorpčních izoterm:

1. lineární (v reálných případech se množství adsorbované látky blíží k určité limitní hodnotě)
2. Freundlichova izoterma
3. Langmuirova izoterma
4. Izoterma BET



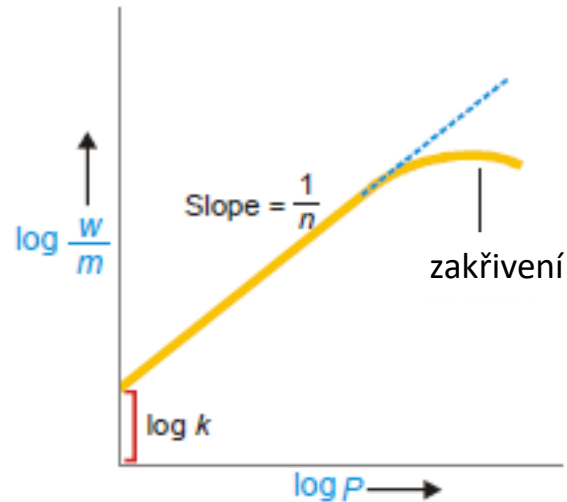
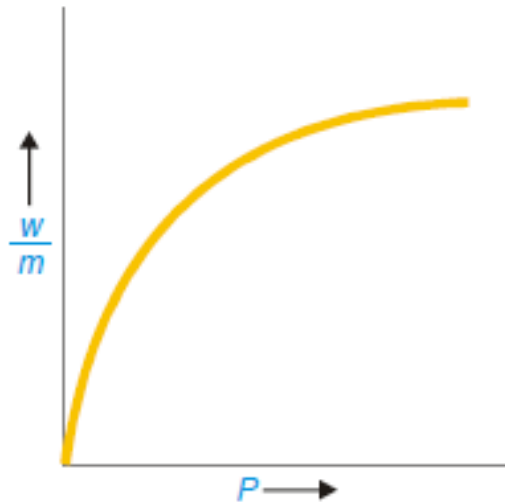
Freundlichova izoterma

Vyjádření závislosti adsorbovaného množství (w/m) na rovnovážném tlaku p za konstantní teploty:

$$w/m = k \cdot p^{1/n} \quad k, n \text{ jsou konstanty}$$

lineární tvar :

$$\log w/m = \log k + 1/n \log p$$

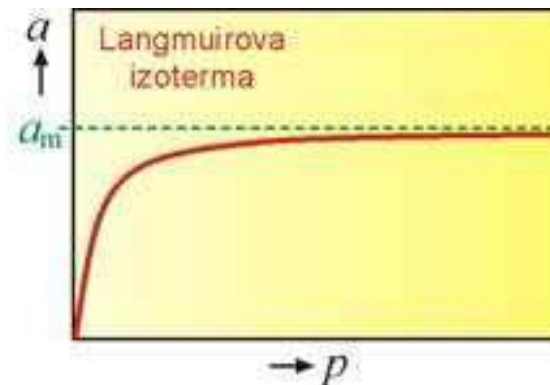
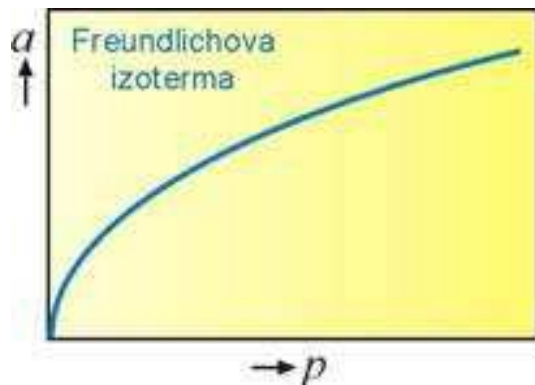


Omezení - **platnost při nízkých tlacích**, při vyšších tlacích odchylky od linearity.

Langmuirova izoterma

Průběh adsorpce **při vyšších rovnovážných tlacích** (koncentracích) vystihuje lépe Langmuirova izoterma, která byla odvozena z těchto zjednodušených předpokladů:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují



Množství adsorbované látky (a) je úměrné rovnovážnému tlaku (p) a množství, které chybí do úplného nasycení ($a_m - a$):

$$a = a_m \cdot (k \cdot p) / (1 + k \cdot p)$$

k – konstanta (závisí na teplotě, adsorbentu a adsorbované látce)

Langmuirova izoterma

Oblast velmi nízkých tlaků ($k \cdot p \ll 1$) - závislost lineární: $a = a_m \cdot k \cdot p$

Oblast velmi vysokých tlaků ($k \cdot p \gg 1$) - adsorbované množství se blíží limitní hodnotě: $a = a_m$

Při vyhodnocení izotermy se používá lineární tvar:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m \cdot k} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{a_m}$$

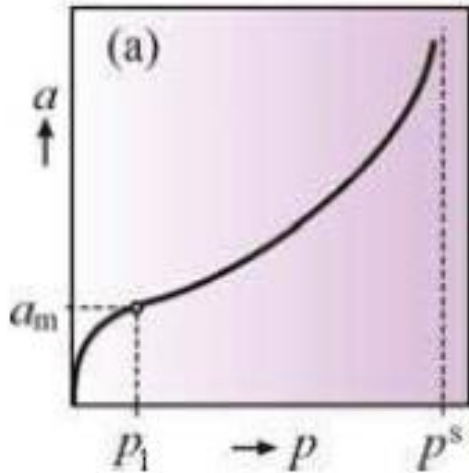
směrnice

$$k = \frac{a}{p \cdot (a_m - a)}$$

Langmuirova rovnice je vhodná pro popis **monovrstvé adsorbce** (chemisorpce). U fyzikální adsorbce pouze v případech, kde se nepředpokládá tvorba více vrstev molekul.

Izoterma BET

Popis adsorpce na rovinných površích, pro více adsorpčních vrstev.



$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}})} \cdot \left(\frac{1 - (x+1) \cdot p_{\text{rel}}^x + x \cdot p_{\text{rel}}^{x+1}}{1 + (C-1) \cdot p_{\text{rel}} - C \cdot p_{\text{rel}}^{x+1}} \right)$$

a – adsorbované množství

a_m – adsorbované množství při úplném pokrytí
povrchu monomolekulární vrstvou

C – konstanta (závisí na adsorpčním a kondenzačním
teple)

p_{rel} – poměr rovnovážného tlaku ku tlaku nasycené
páry adsorbátu

x – počet vrstev ($x \rightarrow 1$: Langmuirova izoterma)

Aplikace adsorpčních izoterm: **stanovení specifického povrchu
adsorbentů**

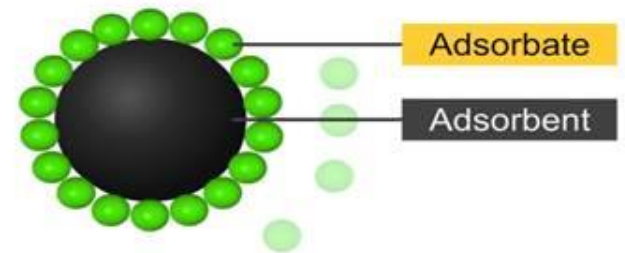
Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - kapalina

Adsorpce z roztoků – měřitelná, projevuje se změnou ve složení roztoku. Široké průmyslové i laboratorní využití.

Lyosféra – adsorbovaná vrstva, která při pohybu pevné fáze vůči kapalině lpí na pevném povrchu.

Řídí se stejnými principy jako při adsorpci plynů na pevných látkách:

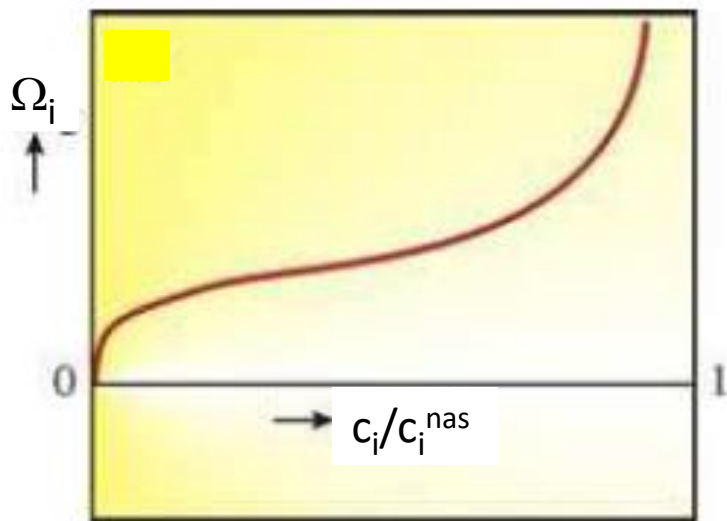
1. určité adsorbenty adsorbují některé rozpuštěné látky efektivněji než jiné
2. zvýšení teploty snižuje míru adsorpce (exotermní proces)
3. zvětšení specifického povrchu zvyšuje rozsah adsorpce
4. při adsorpci dochází k ustavení rovnováhy mezi adsorbovaným množstvím a koncentrací adsorbátu v roztoku



Molekulární adsorpce

Zachycují se **celé molekuly** (případně oba druhy iontů ve stejné míře).
Většinou se uplatňují síly fyzikální povahy – fyzikální adsorpce.

Adsorpční izoterma



celková adsorpce složky i :

$$\Omega_i = V^0 \cdot (c_i^0 - c_i)$$

V^0 – počáteční objem roztoku na 1 g adsorbentu

c_i^0 – koncentrace látky v roztoku před adsorpcí

c_i – koncentrace látky v roztoku po adsorpci

c_i/c_i^{nas} – relativní koncentrace (poměr rovnovážné koncentrace ku koncentraci nasyceného roztoku)

Teoretické vyjádření složitější než u plynů – rovnice Freundlichova typu
– rovnice Langmuirova typu

Molekulární adsorpce

Souvislost mezi adsorptivitou a vlastnostmi systému:

1. **Polarita**: polární látky se dobře adsorbují na polárních adsorbentech z nepolárních roztoků a naopak.
2. **Vzájemná rozpustnost**: z rozpouštědla, které se málo adsorbuje, je rozpuštěná látka tím více adsorbovaná, čím méně je v daném rozpouštědle rozpustná.

Aplikace:

1. **adsorpční chromatografie** (pevná fáze polární např. silikagel, pohyblivá fáze nepolární např. hexan, toluen)
2. **adsorpce toxických látek a nečistot** (medicína, ekologie)
3. **nosiče léčiv**
4. **sušení plynů**
5. **heterogenní katalýza** (reagující molekuly adsorbovány na povrch katalyzátoru)

Iontově výměnná adsorpce

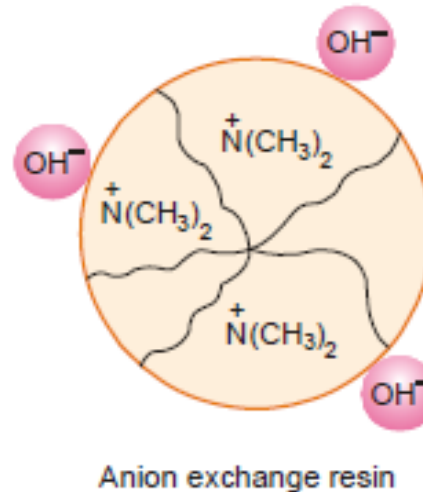
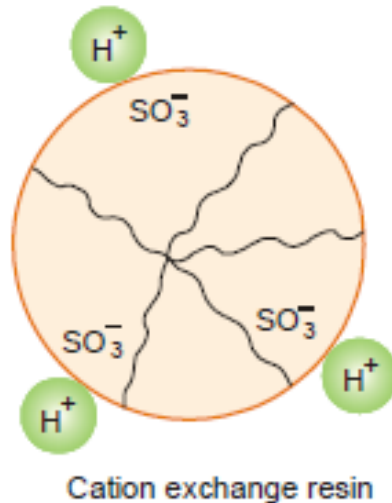
Přednostně se adsorbuje jeden z iontů elektrolytu.

Adsorbent nahrazuje ionty adsorbované z roztoku jinými ionty, které do roztoku uvolní.

Měníč kationtů (**katexy**) – polymery obsahující kyselé funkční skupiny.



Měníče aniontů (**anexy**) – polymery obsahující bazické funkční skupiny.



Iontově výměnná adsorpce

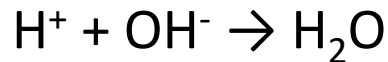
Aplikace:

1. **Změkčování vody** (odstranění Ca^{2+} a Mg^{2+}) – průmysl



2. **Výroba deionizované vody** – průmysl, farmacie

- využití katexů i anexů



3. **Léky na bázi iontoměníčů**

Katexy: úprava rovnováhy elektrolytů v organismu (léčba edému, snížení absorpce sodíku).

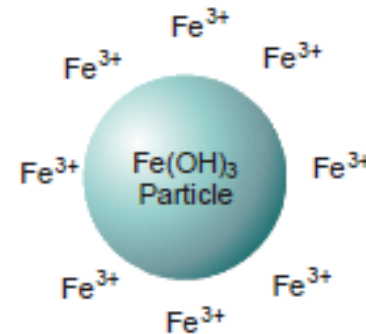
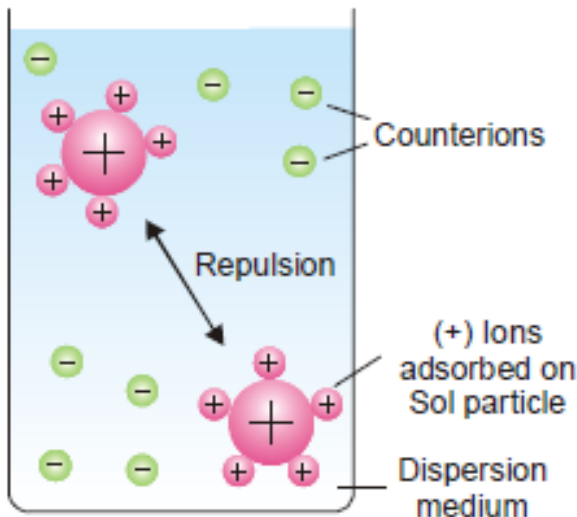
Katexy, anexy: Léčba intoxikace

Další využití: ochrana před působením GIT, maskování chuti, desintegrant

Elektrické vlastnosti mezifází

Vznik elektrického náboje na fázových rozhraních heterogenních systémů (koloidy). Některé mechanismy vzniku el. náboje:

1. ionizace povrchových vrstev
2. přednostní rozpouštění některého z iontů krystalové mřížky
3. adsorpce jednoho druhu iontů



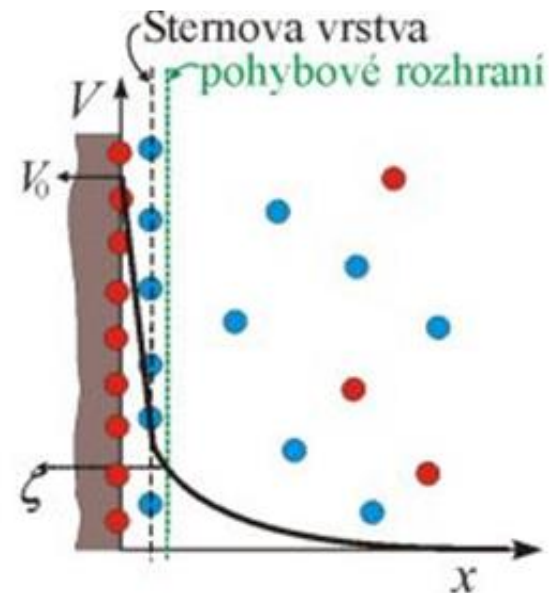
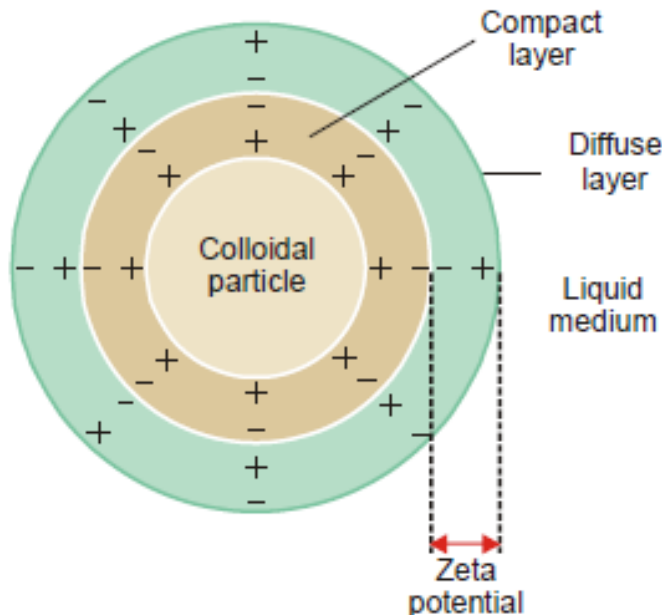
Vzájemné odpuzování mezi podobně nabitými částicemi zabraňuje vzniku agregátů – **důležité pro stabilitu koloidních systémů.**

Elektrická dvojvrstva

Sternův model

Vnější vrstva je k vnitřní vázána převážně **adsorpčními silami**. Zbytek náboje vnitřní vrstvy neutralizován ionty vázanými **elektrostatickými silami** (tvoří difuzní vrstvu).

Při pohybu částice vůči okolní kapalině se vnitřní vrstva a část vnější vrstvy vázaná adsorpčními silami pohybuje s částicí. Zbytek difuzní části dvojvrstvy se pohybuje s kapalinou. Potenciál na tzv. pohybovém rozhraní se nazývá elektrokinetický (**zeta potenciál**).



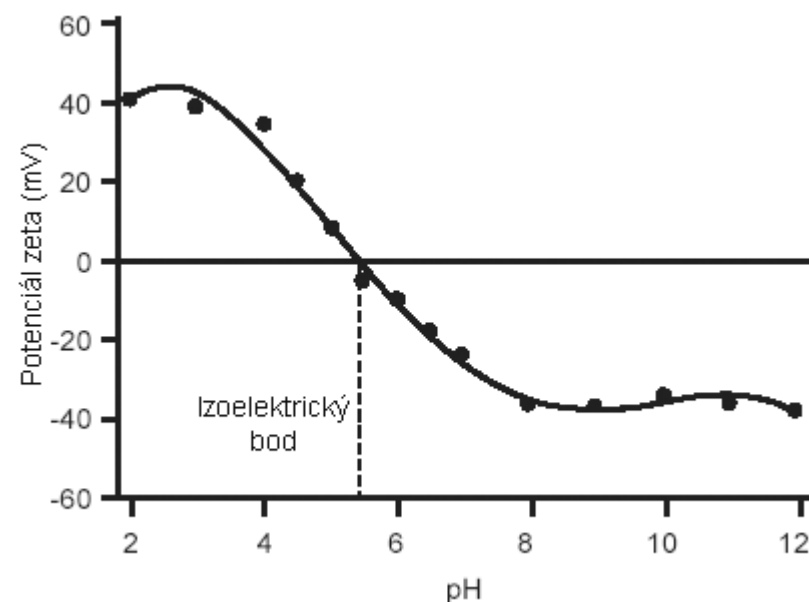
Elektrická dvojvrstva

Zeta potenciál

Znaménko zeta potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější elektrické dvojvrstvy. Nebývá vyšší než 0,1 V; velikost je výrazně ovlivňována přidavkem elektrolytu.

Velikost zeta potenciálu **naznačuje potenciální stabilitu koloidního systému**. Jestliže všechny částice v suspenzi mají velký záporný nebo kladný potenciál zeta, pak budou inklinovat k odpuzování se navzájem (neagregují). Dělicí čára mezi stabilní a nestabilní suspenzí se zpravidla bere buď při +30 mV nebo -30 mV.

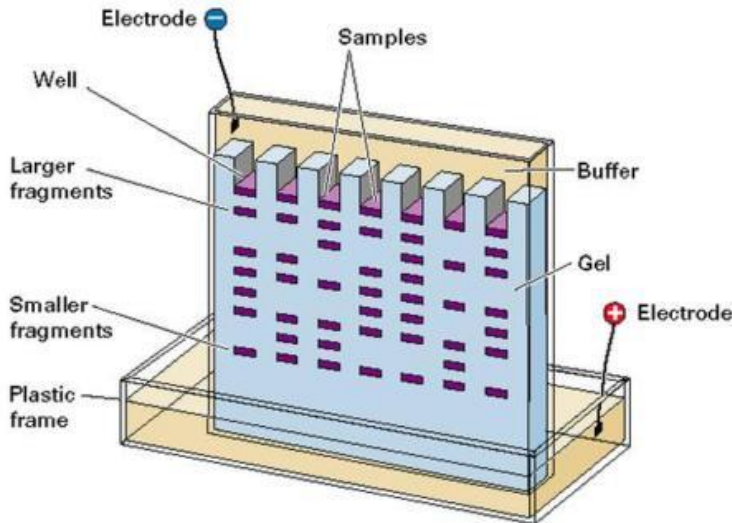
Zeta potenciál je výrazně ovlivněn hodnotou **pH** (ovlivnění disociace).



Elektrokinetické jevy

Gelová elektroforéza

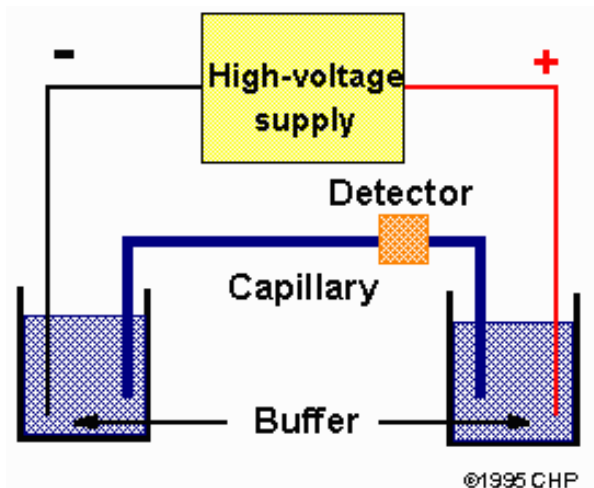
- metoda pro **separaci** a analýzu makromolekul (**DNA, RNA a proteinů**) v **závislosti na jejich velikosti, uspořádání a náboji**. Jedná se o druh elektroforézy, která využívá gelu o různé velikosti pórů, skrze které se fragmenty makromolekul pohybují.



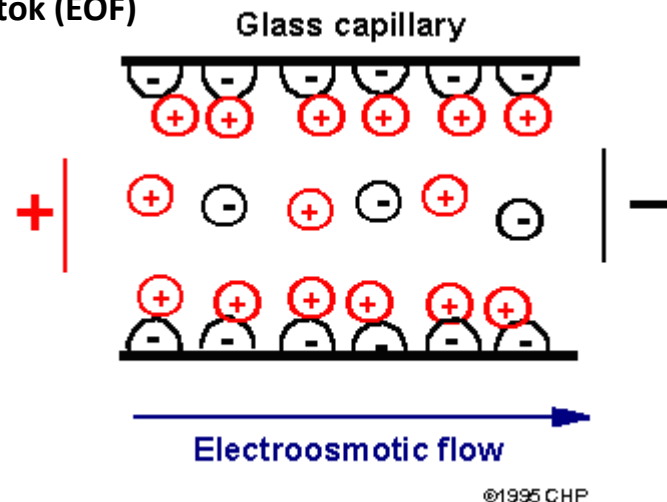
Přítomnost gelu zabraňuje vzniku elektroosmotického toku a **směrem k detektoru se pohybuje pouze jeden druh iontů** (např. záporně nabitě fosfátové skupiny).

Elektrokinetické jevy

Kapilární elektroforéza: kombinace efektu elektroforézy a elektroosmózy



Elektroosmotický tok (EOF)



EOF vzniká ionizací silanolových skupin na vnitřní straně kapiláry (při $\text{pH} > 7$). V důsledku této ionizace se vnitřní stěna kapiláry chová, jako by měla negativní náboj. Tento negativní náboj přitahuje kationty z roztoku, které migrují ke katodě. Vzhledem k malým rozměrům kapiláry s sebou strhávají i anionty, které migrují také ke katodě. **Díky EOF je tedy v kapilární elektroforéze možné stanovit současně kationty, anionty i částice bez náboje.**