

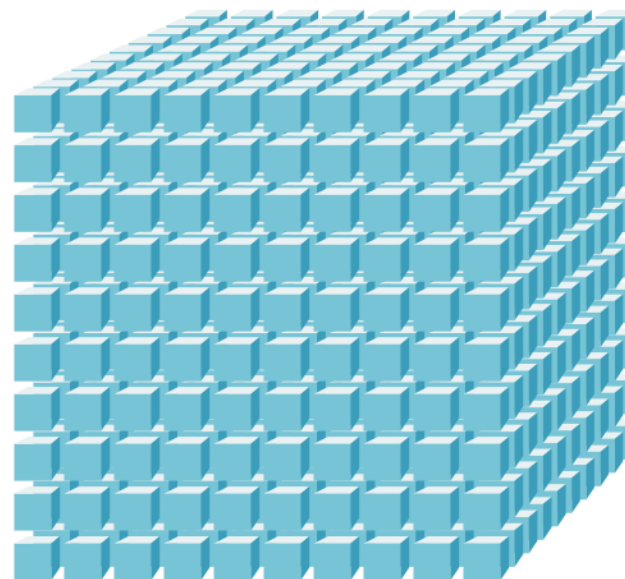
## 12. Disperzní systémy

- se **stupněm disperze** (rozptýlení, rozdrcení, rozmělnění) heterogenního systému vzrůstá povrch mezifází
- popis **dějů na fázovém rozhraní** (adsorpce, elektrická dvojvrstva...)
- **koloidy** (sóly; heterogenní systémy) mají řadu vlastností společných s homogenními **roztoky makromolekul**

$6 \text{ cm}^2$



$60 \text{ cm}^2$



krychle o hraně **1 cm** ... povrch  $6 \text{ cm}^2$

rozdělení hran na 10 stejných dílů

→ 1000 krychlí o hraně **0.1 cm** ... povrch  $6 \times 0.1^2 \times 1000 = 60 \text{ cm}^2$

rozdělení hran na  $n$  stejných dílů

→  $n^3$  krychlí o hraně  **$1/n \text{ cm}$**  ... povrch  $6 \times (1/n)^2 \times n^3 = 6n \text{ cm}^2$

délka hrany **1 nm** =  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}$  ...  $n = 10^7$  ... povrch  $6 \times 10^7 \text{ cm}^2 = 6000 \text{ m}^2$

(fotbalové hřiště:  $3804 \text{ m}^2$ )

## Termodynamika fázového rozhraní

povrchová práce  $dw = \gamma d\sigma = dG$

(velikost povrchu se minimalizuje)

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J$$

$$dG = \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J \Leftrightarrow dT = dp = 0$$

termodynamika dvoufázového systému s několika složkami

má-li mezifází zanedbatelnou velikost:

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

$$n_J = n_J^{\alpha} + n_J^{\beta}$$

zahrnutí mezifází (index  $\sigma$ ):

$$G = (G^{\alpha} + G^{\beta}) + G^{\sigma} \quad \Rightarrow \quad G^{\sigma} = G - (G^{\alpha} + G^{\beta})$$

$$n_J = (n_J^{\alpha} + n_J^{\beta}) + n_J^{\sigma} \quad \Rightarrow \quad n_J^{\sigma} = n_J - (n_J^{\alpha} + n_J^{\beta})$$

**povrchový nadbytek**  $\Gamma_J$  (látkové množství na jednotku plochy) je mírou přebytku | nedostatku látky v mezifází o ploše  $\sigma$ :

$$\Gamma_J = \frac{n_J^{\sigma}}{\sigma}$$

východisko:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J$$

$$dG = \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J \Leftrightarrow dT = dp = 0$$

$$n_J^\sigma = n_J - (n_J^\alpha + n_J^\beta) \Rightarrow dn_J^\sigma = dn_J - (dn_J^\alpha + dn_J^\beta)$$

$$\text{rovnováha: } \mu_J^\alpha = \mu_J^\beta = \mu_J^\sigma = \mu_J$$

$$G^\sigma = G - (G^\alpha + G^\beta) \Rightarrow dG^\sigma = dG - (dG^\alpha + dG^\beta)$$

odvození:

$$\begin{aligned}
 dG^\sigma &= +\left( \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J \right) - \\
 &\quad -\left( + \sum_J \mu_J^\alpha dn_J^\alpha \right) - \\
 &\quad -\left( + \sum_J \mu_J^\beta dn_J^\beta \right) = \\
 dG^\sigma &= \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J^\sigma
 \end{aligned}$$

$$G = \gamma\sigma + \sum_J \mu_J n_J^\sigma = G(\gamma, \sigma, \mu_J, n_J^\sigma) \quad (\text{stavová funkce})$$

matematika:

$$dG^\sigma = \gamma d\sigma + \sigma d\gamma + \sum_J \mu_J dn_J^\sigma + \sum_J n_J^\sigma d\mu_J$$

$$\Rightarrow \sigma d\gamma + \sum_J n_J^\sigma d\mu_J = 0 \quad \dots \quad d\gamma = -\sum_J \Gamma_J d\mu_J \quad (\text{Gibbs 1879})$$

výsledek:

$$d\gamma = -\sum_J \Gamma_J d\mu_J \quad \dots \quad \text{obecně}$$

pro jednu povrchově aktivní látku (D – detergent):

$$d\gamma = -\Gamma_D d\mu_D$$

$$\mu_D = \mu_D^\ominus + RT \ln c_D$$

$$d\mu_D = RT d \ln c_D \Rightarrow d \ln c_D = \frac{dc_D}{c_D}$$

$$d\gamma = -\Gamma_D RT \frac{dc_D}{c_D} \quad \dots \quad \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_D} \right)_T = -\Gamma_D \frac{RT}{c_D}$$

- hromadí-li se detergent na fázovém rozhraní,  $\Gamma_D > 0$ , klesá povrchové napětí (špinavá voda pění)
- $\Gamma_D \Leftarrow$  z měření  $\gamma$  (vhodně jen pro kapalně mezifázi)



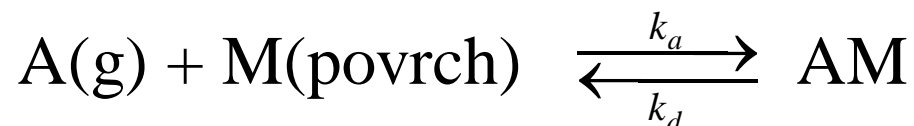
# ADSORPCE

adsorpce	fyzikální	chemická
	vdW-síly	chemické vazby
specifická	ne	ano
adsorpční entalpie	$\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\sim 200 \text{ kJ mol}^{-1}$
molekuly ztrácí identitu	ne	ano
desorpce je	proveditelná	obtížná   neproveditelná
adsorpce nastává	i do více vrstev	do jediné vrstvy

## Langmuirův dynamický model

(jednovrstevný, vratná, fyzikální adsorpce – příklad z mnoha)

- adsorpční místa – mohou být obsazená nebo prázdná
- sousední místa se neovlivňují
- frakce obsazených míst se nazývá **stupeň pokrytí**  $\theta \in \langle 0; 1 \rangle$   
poměr počtu obsazených adsorpčních míst ku počtu všech adsorpčních míst (je-li v kině se 400 sedadly 80 diváků, je stupeň pokrytí 0.2)
- předpokládá se vyrovnání rychlosti adsorpce s rychlostí desorpce



## Langmuirův dynamický model

*pro adsorpci z plynu :*

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad \dots \quad \text{rychlost adsorpce}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad \dots \quad \text{rychlost desorpce}$$

rovnováha:

$$k_a p N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{Kp}{(1 + Kp)}; \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

$$a = \text{konst} \frac{Kp}{(1 + Kp)} = a_{\max} \frac{Kp}{(1 + Kp)}; \quad a_{\max} = \lim_{\theta \rightarrow 1} a$$

$$\textit{pro adsorpci z roztoku : } p \rightarrow c \quad \dots \quad a = a_{\max} \frac{Kc}{(1 + Kc)}$$

## Sóly, koloidy a micely

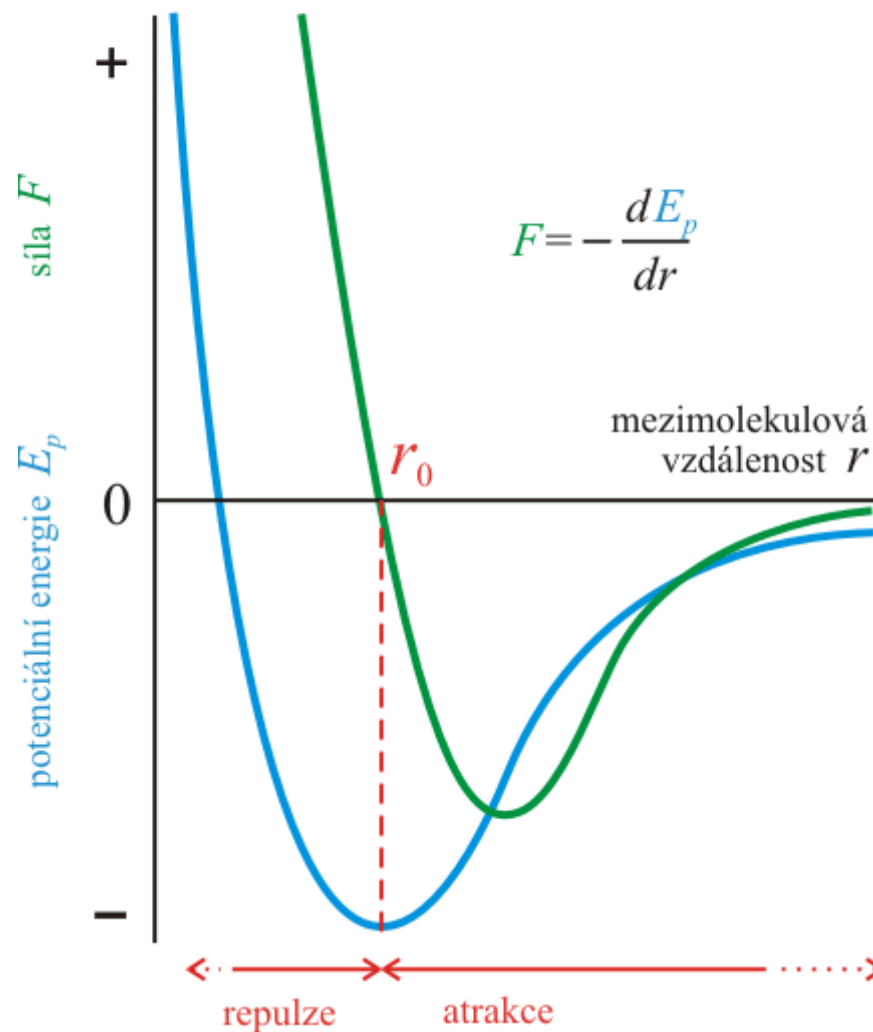
- koloid – sůl – **heterogenní**
- $dw = \gamma d\sigma = dG \leq 0$
- druhá věta  $\Rightarrow$  pokles  $G \rightarrow$  minimalizace velikosti povrchu
- sůl je **termodynamicky nestabilní**  $\rightarrow$  koagulace
- sůl nemůže vzniknout samovolně
- pravé roztoky detergentů mohou při vyšších koncentracích (nad kritickou micelární koncentrací) vytvářet **micely**
- micely mohou obsahovat rozpouštědlo, ale i další látky, v daném rozpouštědle nerozpustné (praní, farmaka...)

# Mezimolekulové interakce

projev elektromagnetického pole

„van der Waalsovy síly“

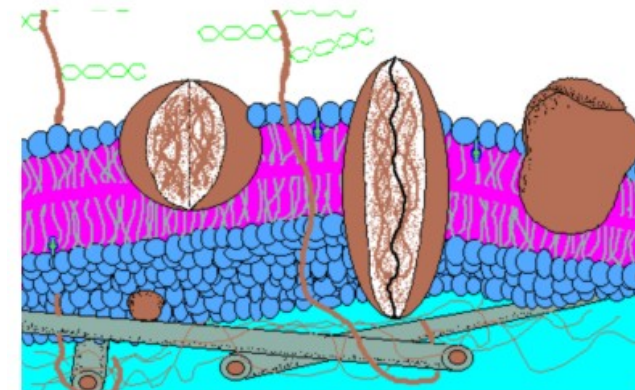
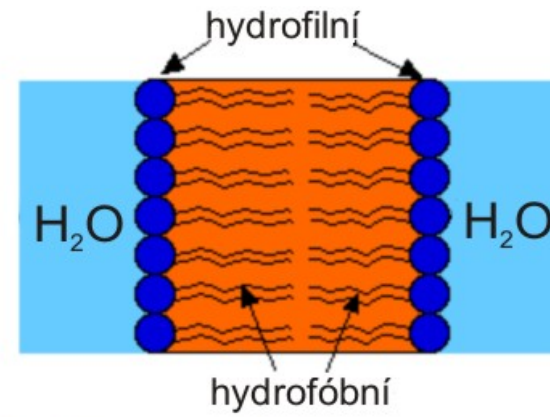
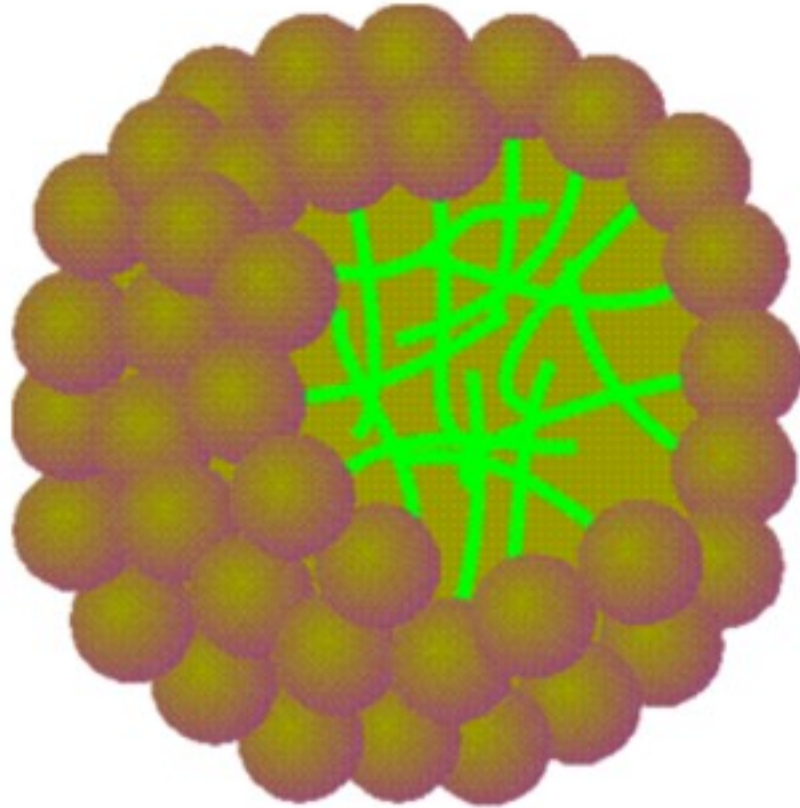
**Interagující molekuly**  
potenciální energie interakce  
a odpovídající síla



Micela

a

membrána



## Roztoky makromolekul a polyelektrolyty

- pravý roztok – homogenní
- termodynamicky stabilní (koagulace možná)
- vznikají samovolně
- přestože mají nízkou částicovou koncentraci, chovají se neideálně ← vysoký počet mezimolekulových interakcí s rozpouštědlem
  
- polyelektrolyt je tvořen makromolekulami, které jsou schopny ionizace mnoha skupin (protein)
- acidobazickou rovnováhu je možné řídit změnou pH – měnit náboj polymerní molekuly
  - náboj makromolekuly rozhoduje o její struktuře a rozpustnosti
  - nulový náboj odpovídá pH izoelektrického bodu – nejvyšší sklon ke koagulaci