FYZIKÁLNÍ CHEMIE FÁZOVÝCH ROZHRANÍ

1. ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA FÁZOVÝCH ROZHRANÍ

1.1 Fázová rozhraní

1.2 Fázová rozhraní z molekulárního hlediska

1.2.1 Mezimolekulární interakce

$$u = -\,\mathrm{konst.} \cdot r^{-6} \tag{1.2-1}$$

$$u = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}\;. \tag{1.2-2}$$

$$u^{\mathrm{objem}} = -\int_r^{\infty} N \frac{C}{r^6}\, 4p\, r^2\, \mathrm{d}r = -\frac{4}{3}\,\frac{N p\, C}{r^3} \tag{1.2-3}$$

$$u^{\mathrm{povrch}} = -\int_r^{\infty} N \frac{C}{r^6}\, 2p\, r^2\, \mathrm{d}r = -\frac{2}{3}\,\frac{N p\, C}{r^3} \tag{1.2-4}$$

1.2.3 Silové působení mezi makroskopickými útvary

$$u = -\int_h^{\infty} N_2 \int_s^{\infty} N_1 \frac{\mathrm{C}_{12}}{r^6}\, 2pr\,(r-s)\;\mathrm{d}s\, dr = -\frac{A_{12}}{12\,p\;h^2} \tag{1.2-5}$$

$A_{12} = N_1 \cdot N_2 \cdot p^2 \times \mathrm{C}_{12}$

$$u = -\frac{A}{12\;p\;\;h} \tag{1.2-6}$$

$$u = -\frac{A \cdot R^{1/2}}{24\;p\;\;h^{3/2}} \tag{1.2-7}$$

$$u = -\frac{A}{12\;p\;\;h} \tag{1.2-8}$$

$$u \sim \frac{1}{h} \tag{1.2-9}$$

$$A = A_{11} + A_{22} - 2\,A_{12} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad .\, A_{12} = (A_{11} \cdot A_{22})^{1/2}. \tag{1.2-10}$$

1.2.4 Pohyb molekul ve fázovém rozhraní

1.3 Vliv fázových rozhraní na termodynamické vlastnosti systému

$$\mathrm{d}W^{\mathrm{s}} = g \times \mathrm{d}A \tag{1.3-1}$$

$$\mathrm{d}W = \mathrm{d}W^{\mathrm{obj}} + \mathrm{d}W^{\mathrm{s}} + \mathrm{d}W^{\mathrm{el}} = -\,p\;\mathrm{d}V + g\;\mathrm{d}A + E\;\mathrm{d}Q \tag{1.3-2}$$

1.3.1 Fázová rozhraní bez elektrického náboje

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\;\mathrm{d}V + g\;\mathrm{d}A + \Sigma\,\mu_i\;\mathrm{d}n_i \tag{1.3-3}$$

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + g\;\mathrm{d}A + \Sigma\,\mu_i\;\mathrm{d}n_i \tag{1.3-4}$$

$$\mathrm{d}F = -\,S\;\mathrm{d}T - p\;\mathrm{d}V + g\;\mathrm{d}A + \Sigma\,\mu_i\;\mathrm{d}n_\mathrm{i} \tag{1.3-5}$$

$$\mathrm{d}G = -\,S\;\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + g\;\mathrm{d}A + \Sigma\,\mu_i\;\mathrm{d}n_\mathrm{i} \tag{1.3-6}$$

$$g = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,\,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,\,p} \tag{1.3-7}$$

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T + g = Q^{\mathrm{s}} + g \qquad (1.3\text{-}8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{A_i} \qquad (1.3\text{-}9)$$

$$Q^{\mathrm{s}} = -T\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_A . \qquad (1.3\text{-}10)$$

1.3.2 Elektricky nabitá fázová rozhraní

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + g\,\mathrm{d}A + E\,\mathrm{d}q + \Sigma\,\mu_i\,\mathrm{d}n_i\,. \qquad (1.3\text{-}11)$$

$$\mathrm{d}G = g\,\mathrm{d}A + E\,\mathrm{d}q\,. \qquad (1.3\text{-}12)$$

$$\mathrm{d}G = g\,\mathrm{d}A + A\,\mathrm{d}g + E\,\mathrm{d}q + q\,\mathrm{d}E\,. \qquad (1.3\text{-}13)$$

$$A\,\mathrm{d}g + q\,\mathrm{d}E = 0 \qquad (1.3\text{-}14)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{T,\,p,\,m} = -\frac{q}{A} \qquad (1.3\text{-}15)$$

2. ROVNOVÁHA V SYSTÉMECH S VÝZNAMNOU PLOCHOU FÁZOVÉHO ROZHRANÍ

2.1 Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní

2.1.1 Podmínka mechanické rovnováhy na zakřiveném rozhraní Laplaceova-Youngova rovnice

$$1/R_1 + 1/R_2 = k \qquad (2.1\text{-}1)$$

$$dA = k \cdot dV \qquad (2.1\text{-}2)$$

$$p^{\mathrm{i}} \cdot \mathrm{d}V = p^{\mathrm{e}} \cdot \mathrm{d}V + g \cdot \mathrm{d}A \qquad (2.1\text{-}3)$$

$$p^{\mathrm{i}} - p^{\mathrm{e}} = \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}V} = g \cdot k = g \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (2.1\text{-}4)$$

$$\boxed{p^{\mathrm{i}} - p^{\mathrm{e}} = \frac{2g}{r}} \qquad (2.1\text{-}5)$$

$$\boxed{h\,(r^{(\mathbf{l})} - r^{(\mathrm{g})})\,g = \frac{2g}{r}} \qquad (2.1\text{-}6)$$

2.1.2 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu v jednosložkových systémech Kelvinova a Thomsonova rovnice

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}} = -S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}T^{\mathrm{i}} + V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}p^{\mathrm{i}} \quad \text{a} \quad \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}} = -S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}T^{\mathrm{e}} + V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}p^{\mathrm{e}} \qquad (2.1\text{-}7)$$

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}} = \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}\ , \qquad (2.1\text{-}8)$$

$$\mathrm{d}p^{\mathrm{i}} - \mathrm{d}p^{\mathrm{e}} = \mathrm{d}\left(\frac{2g}{r}\right). \qquad (2.1\text{-}9)$$

2.1.2.1 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází v systémech se zakřiveným rozhraním za konstantní teploty. Kelvinova rovnice

$$V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})} << V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} \quad , \qquad\qquad V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} = \frac{\boldsymbol{RT}}{p^{(\mathrm{g})}}$$

$$\boxed{\boldsymbol{RT}\cdot\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = \frac{2\,g\;V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}}{r}} \tag{2.1-10}$$

$$\boldsymbol{RT}\cdot\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = -\frac{2\,g\;V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}}{R}\cdot\cos q \tag{2.1-11}$$

$$\boxed{\boldsymbol{RT}\cdot\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = -\frac{2\,g\;V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}}{r}} \tag{2.1-12}$$

$$\boldsymbol{RT}\cdot\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = -\frac{2\,g\;V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}}{R}\cdot\cos q \tag{2.1-13}$$

$$\boldsymbol{RT}\;\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}\cdot\left(\frac{2\,g}{r} - \frac{Q^2}{32\,p^2\cdot e_{\mathrm{o}}\cdot r^4}\right) \tag{2.1-14}$$

2.1.2.2 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází v systémech se zakřiveným rozhraním za konstantního tlaku. Thomsonova rovnice

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = -\frac{2\,g\cdot V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}}{\Delta_{\mathrm{výp}}H_{\mathrm{m}}\,r} \tag{2.1-15}$$

$$\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T_r} = \frac{\boldsymbol{R}}{\Delta_{\mathrm{výp}}H_{\mathrm{m}}}\;\ln\left(1+\frac{2g}{r\,p}\right) \tag{2.1-16}$$

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = \frac{2\,g\cdot V_{\mathrm{m}}^{(\mathbf{l})}}{\Delta_{\mathrm{výp}}H_{\mathrm{m}}\cdot R}\cos q \tag{2.1-17}$$

2.1.2.3 Aplikace Kelvinovy a Thomsonovy rovnice na systémy pevná látka-pára a pevná látka-kapalina

Rovnováha mezi pevnou fází se zakřiveným povrchem a párou

$$\boxed{\boldsymbol{RT}\;\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = \pm V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}\cdot g_{\mathrm{sg}}\cdot\frac{2}{r}} \tag{2.1-18}$$

Rovnováha mezi pevnou fází se zakřiveným povrchem a taveninou

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = -\frac{2\,g_{\mathrm{s}\mathbf{l}}\cdot V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}}{\Delta_{\mathrm{tá}}H_{\mathrm{m}}\cdot r} \tag{2.1-19}$$

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = \frac{2\,g_{\mathrm{s}\mathbf{l}}\cdot V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}}{\Delta_{\mathrm{tá}}H_{\mathrm{m}}\cdot R}\cdot\cos q \tag{2.1-20}$$

2.1.3 Vliv zakřivení na fázovou rovnováhu ve vícesložkových systémech

$$(m_i^{\bullet})_r = (m_i)_r^{\mathrm{roztok}}\,. \tag{2.1-21}$$

$$(m_i^{\bullet})_\infty = (m_i)_\infty^{\mathrm{roztok}}\,. \tag{2.1-22}$$

$$(m_i)_r^{\mathrm{roztok}} - (m_i)_\infty^{\mathrm{roztok}} = (m_i^{\bullet})_r - (m_i^{\bullet})_\infty\,, \tag{2.1-23}$$

$$(\mu_i)_r^{\text{roztok}} - (\mu_i)_\infty^{\text{roztok}} = \boldsymbol{R}T \ln \frac{(a_i)_r}{(a_i)_\infty} \tag{2.1-24}$$

$$(\mu_i^\bullet)_r - (\mu_i^\bullet)_\infty = \int_p^{p+2\gamma/r} V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\mathbf{l})}\,\mathrm{d}p = \frac{2\gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\mathbf{l})}}{r} \tag{2.1-25}$$

$$\boldsymbol{R}T \ln \frac{(a_i)_r}{(a_i)_\infty} = \frac{2\gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\mathbf{l})}}{r} \tag{2.1-26}$$

$$\boxed{\boldsymbol{R}T \ln \frac{(c_i)_r}{(c_i)_\infty} = \frac{2\gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\mathbf{l})}}{r}} \tag{2.1-27}$$

$$\boxed{\boldsymbol{R}T \cdot n \cdot \ln \frac{(\gamma_\pm)_r \cdot (c_i)_r}{(\gamma_\pm)_\infty \cdot (c_i)_\infty} = \frac{2\gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\mathbf{l})}}{r}} \tag{2.1-28}$$

2.2 Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní

$$\Sigma\gamma_{ij}\,\mathrm{d}A_{ij} + \Sigma\mathrm{d}E_\mathrm{p} = 0 \tag{2.2-1}$$

$$\Sigma\gamma_{ij}\,\mathrm{d}A_{ij} = 0 \tag{2.2-2}$$

2.2.1 Rozhraní tuhá fáze/kapalina/plyn

2.2.1.1 Kapka kapaliny na povrchu tuhé látky

$$\boxed{\gamma_\mathrm{sg} = \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}} + \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cos\theta} \quad \Rightarrow \quad \cos\theta = \frac{\gamma_\mathrm{sg} - \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}}}{\gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}} \tag{2.2-3}$$

(a) $\theta = 0°$
$\gamma_\mathrm{sg} > \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}} + \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}$
rozestírání
$\gamma_\mathrm{sg} = \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}} + \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}$
dokonalé smáčení

(b) $0° < \theta < 90°$ (c) $90° < \theta < 180°$
$\gamma_\mathrm{sg} < \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}} + \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}$
$\gamma_\mathrm{sg} < \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}}$ — dobré smáčení
$\gamma_\mathrm{sg} > \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}}$ — špatné smáčení (nesmáčení)

(a) $\theta = 180°$
$\gamma_\mathrm{sg} = \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}} - \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}$
dokonalé nesmáčení

2.2.1.2 Kapalina v kapiláře

$$\gamma_\mathrm{s\mathbf{l}}\, 2\pi R\, h - \gamma_\mathrm{sg}\, 2\pi R\, h + \pi R^2 h^2\, \rho\, g = 0 \tag{2.2-4}$$

$$h = \frac{2\gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cos\theta}{\rho\, g R} \tag{2.2-5}$$

2.2.1.3 Chování pevné částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází

$$-(V_\mathrm{o}\cdot\rho^{(\mathrm{s})} - V\cdot\rho^{(\ell)})\cdot g\cdot \mathrm{d}h + \gamma_{\ell\mathrm{s}}\cdot L\cdot \mathrm{d}h - \gamma_\mathrm{sg}\cdot L\cdot \mathrm{d}h = 0 \tag{2.2-6}$$

$$(V_\mathrm{o}\cdot\rho^{(\mathrm{s})} - V\cdot\rho^{(\mathbf{l})})\cdot g = -\gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cdot L\cdot\cos\theta \tag{2.2-7}$$

2.2.1.4 Úhel smáčení

2.2.1.5 Smáčecí teplo

$$\Delta_\mathrm{sm}H = A\,(\sigma_{\mathrm{s}\ell} - \sigma_\mathrm{sg}) \tag{2.2-8}$$

$$\Delta_\mathrm{sm}H = A\left[-T\left(\frac{\partial\gamma_\mathrm{sg}}{\partial T}\right)_{A,p} + \gamma_\mathrm{sg} + T\left(\frac{\partial\gamma_\mathrm{s\mathbf{l}}}{\partial T}\right)_{A,p} - \gamma_\mathrm{s\mathbf{l}}\right] = A\left[T\left(\frac{\partial(\gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cdot\cos\theta)}{\partial T}\right)_{A,p} - \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cdot\cos\theta\right]$$

$$= A\left[T\cdot\cos\theta\cdot\left(\frac{\partial\gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}}{\partial T}\right)_{A,p} + T\cdot\gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cdot\left(\frac{\partial\cos\theta}{\partial T}\right)_{A,p} - \gamma_\mathrm{\mathbf{l}g}\cdot\cos\theta\right] \tag{2.2-9}$$

2.2.2 Rozhraní pevná látka - dvě kapalné fáze

2.2.3 Rozhraní dvě kapaliny - plyn

$$g_{\mathrm{B}} > g_{\mathrm{A}} + g_{\mathrm{AB}} \tag{2.2-10}$$

$$g_{\mathrm{B}} < g_{\mathrm{A}} + g_{\mathrm{AB}} \tag{2.2-11}$$

$$g_{\mathrm{B}} \cos q_1 = g_{\mathrm{A}} \cos q_2 + g_{\mathrm{AB}} \cos q_3 \tag{2.2-12}$$

2.2.4 Kohezní a adhezní práce, rozestírací koeficient

$$W_{\mathrm{k}} = 2 g_{\mathrm{A}} \tag{2.2-13}$$

$$W_{\mathrm{a}} = g_{\mathrm{A}} + g_{\mathrm{B}} - g_{\mathrm{AB}} \tag{2.2-14}$$

$$\boxed{S_{\mathrm{A/B}} = W_{\mathrm{a}} - W_{\mathrm{k}} = g_{\mathrm{B}} - g_{\mathrm{AB}} - g_{\mathrm{A}} > 0} \tag{2.2-15}$$

2.3 Povrchové filmy nerozpustných látek

2.3.1 Povrchové filmy na kapalinách

$$p = g_{\mathrm{o}} - g \tag{2.3-1}$$

$$\boxed{p\, A_{\mathrm{M}} = k_B\, T} \tag{2.3-2}$$

$A_{\mathrm{M}} = A/(n\, N_A)$

$z = (p\, A_{\mathrm{M}})/(k_B\, T)$

$$p\,(A_{\mathrm{M}} - s) = k_B\, T\ , \tag{2.3-3}$$

2.3.2 Povrchové filmy na pevných látkách (filmy Lagmuira a Blodgettové, LB filmy)

2.4 Snížení energie systému adsorpcí na fázovém rozhraní

2.4.1 Gibbsova adsorpční izoterma

$$\mathrm{d}G^s = g\ \mathrm{d}A + \Sigma m_i^s\ \mathrm{d}n_i^s \tag{2.4-1}$$

$$G^s = g\ A + \sum_{i=1}^{k} m_i^s\ n_i^s\quad , \tag{2.4-2}$$

$$\mathrm{d}G^s = g\ \mathrm{d}A + A\ dg + \sum_{i=1}^{k} m_i^s\ \mathrm{d}n_i^s + \sum_{i=1}^{k} n_i^s\ \mathrm{d}m_i^s \tag{2.4-3}$$

$$A\ \mathrm{d}g + \sum_{i=1}^{k} n_i^s\ \mathrm{d}m_i^s = 0 \tag{2.4-4}$$

$$m_i^a = m_i^b = m_i^s = m_i \tag{2.4-5}$$

$$-\mathrm{d}g = \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i^s}{A}\ \mathrm{d}m_i = \sum_{i=1}^{k} \Gamma_i\ \mathrm{d}m_i \tag{2.4-6}$$

$$-\mathrm{d}g = \frac{n_2^s}{A} \cdot \mathrm{d}m_2 = \Gamma_2^{\,1} \cdot \mathrm{d}m_2 \tag{2.4-7}$$

$$-\mathrm{d}g = \Gamma_2^{\,1} \cdot \mathrm{d}m_2 + \Gamma_3^{\,1} \cdot \mathrm{d}m_3 + \Gamma_4^{\,1} \cdot \mathrm{d}m_4 + \mathbf{L}\ . \tag{2.4-8}$$

$$-\mathrm{d}g = \frac{n_1^s}{A}\ \mathrm{d}m_1 + \frac{n_2^s}{A}\ \mathrm{d}m_2 \tag{2.4-9}$$

$$n_1\,\mathrm{d}m_1 + n_2\,\mathrm{d}m_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}m_1 = -\frac{n_2}{n_1}\mathrm{d}m_2 \tag{2.4-10}$$

$$-\,\mathrm{d}g = \frac{n_2^s - n_2(n_1^s / n_1)}{A}\mathrm{d}m_2 = \Gamma_{2,1}\,\mathrm{d}m_2 \tag{2.4-11}$$

$$m_2 = m_2{}^o + \boldsymbol{RT}\ln a_2 \quad ; \quad \mathrm{d}m_2 = \boldsymbol{RT}\,\mathrm{d}\ln a_2 \tag{2.4-12}$$

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\ln a_2}\right)_{T,\,p} = -\frac{a_2}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}a_2}\right)_{T,\,p} \tag{2.4-13}$$

$$\boxed{\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\ln c_2}\right)_{T,\,p} = -\frac{c_2}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}c_2}\right)_{T,\,p}} \tag{2.4-14}$$

$$\mathrm{d}m_2 = \boldsymbol{RT}\,\mathrm{d}\ln f_2 \tag{2.4-15}$$

$$\Gamma_i = -\frac{1}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\ln f_i}\right)_T = -\frac{f_i}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}f_i}\right)_T , \tag{2.4-16}$$

$$\Gamma_i = -\frac{1}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\ln p_i}\right)_T = -\frac{p_i}{\boldsymbol{RT}}\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}p_i}\right)_T . \tag{2.4-17}$$

2.5.2 Povrchový tlak

$$p = g_o - g = -\int_{g_o}^{g}\mathrm{d}g = \sum_{i=2}^{k}\int_{m_{io}}^{m_i}\Gamma_{i,1}\,\mathrm{d}m_i \tag{2.4-18}$$

2.5.3 Experimentální ověření Gibbsovy adsorpční izotermy

3. MOBILNÍ FÁZOVÁ ROZHRANÍ

3.1 Fázové rozhraní kapalina/plyn

3.1.1 Povrchové napětí čistých kapalin

Hodnoty povrchových napětí

Odhad povrchového napětí organických látek

$$\boxed{[\mathrm{P}] = \frac{M\cdot g^{1/4}}{(r^{(\mathrm{l})} - r^{(\mathrm{g})})} \cong \frac{M\cdot g^{1/4}}{r^{(\mathrm{l})}}} \tag{3.1-1}$$

3.1.2 Povrchové napětí roztoků

3.1.2.1 Závislost povrchového napětí na složení

Vodné roztoky

$$g_o - g = a\cdot\ln(1 + b\cdot c_2) \tag{3.1-2}$$

$$g = g_o - a\cdot b\cdot c_2 \tag{3.1-3}$$

Směsi organických látek

$$g = \sum_i g_i . c_i \tag{3.1-4}$$

$$g^{1/4} = r \sum_i \frac{[\mathrm{P}_i]}{M_i} \cdot x_i = r \sum_i \frac{g_i^{1/4}}{r_i} \cdot x_i \, , \tag{3.1-5}$$

3.1.2.2 Relativní adsorpce na rozhraní roztok - plynná fáze

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{\boldsymbol{R}\,T}\left(\frac{\P g}{\P\ \ln c_2}\right)_{T,p} = -\frac{c_2}{\boldsymbol{R}\,T}\left(\frac{\P g}{\P\ c_2}\right)_{T,p}$$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a \cdot b \cdot c_2}{\boldsymbol{R}T\ (1 + b \cdot c_2)} \tag{3.1-6}$$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a \cdot b}{\boldsymbol{R}T} \cdot c_2 \ . \tag{3.1-7}$$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a}{\boldsymbol{R}\,T} = \Gamma_\mathrm{m} \tag{3.1-8}$$

3.1.3 Teplotní závislost povrchového napětí

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[g \cdot V_\mathrm{m}^{2/3}\right] = -k \quad , \quad V_\mathrm{m} = \frac{M}{r^{(\mathbf{l})}}} \tag{3.1-9}$$

$$g_2 \cdot \left(\frac{M}{r_2^{(\mathbf{l})}}\right)^{2/3} - g_1 \cdot \left(\frac{M}{r_1^{(\mathbf{l})}}\right)^{2/3} = -k \cdot (T_2 - T_1) \tag{3.1-10}$$

$$g \cdot \left(\frac{M}{r^{(\mathbf{l})}}\right)^{2/3} = k \cdot (T_\mathrm{c} - T) \tag{3.1-11}$$

$$g \cdot \left(\frac{M}{r^{(\mathbf{l})} - r^{(\mathrm{g})}}\right)^{2/3} = k \cdot (T_\mathrm{c} - T) \quad \text{nebo} \quad g \cdot \left(\frac{M}{r^{(\mathbf{l})} - r^{(\mathrm{g})}}\right)^{2/3} = k \cdot (T_\mathrm{c} - T - 6) \tag{3.1-12}$$

$$g = a\,(T_\mathrm{c} - T) \qquad \text{nebo} \qquad g = b\,(T_\mathrm{c} - T - 6) \tag{3.1-13}$$

$$g = B\,(1 - T_\mathrm{r})^n \, , \tag{3.1-14}$$

3.1.4 Vliv tlaku na povrchové napětí

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} . \tag{3.1-15}$$

3.1.5 Vliv zakřivení fázového rozhraní

$$\frac{g_r}{g_\infty} = 1 - \frac{d}{r} \tag{3.1-16}$$

3.1.6 Vliv elektrického náboje fázového rozhraní

$$g' = g \ - \ \frac{Q^2}{64\,p^2 \cdot e_\mathrm{o} \cdot \ r^3} \tag{3.1-17}$$

3.2 Mezifázové napětí

3.2.1 Dvousložkové dvoufázové systémy

3.2.2 Třísložkové dvoufázové systémy

3.2.3 Odhad mezifázových napětí

$$\gamma_{AB} = |\,\gamma_A - \gamma_B| \qquad (3.2\text{-}1)$$

$$g_{AB} = g_A + g_B - 2 \cdot f_{AB} \cdot \sqrt{g_A \cdot g_B}\,, \qquad (3.2\text{-}2)$$

$$g_{AB} = g_A + g_B - 2 \cdot \sqrt{g_A^d \cdot g_B^d} \qquad (3.2\text{-}3)$$

3.2.4 Adsorpce na fázovém rozhraní kapalina-kapalina

3.2.5 Vliv teploty a dalších faktorů na mezifázového napětí

3.3 Metody pro měření povrchového a mezifázového napětí

3.3.1 Statické metody

Metoda kapilární elevace

$$\boxed{g = \frac{h \cdot r \cdot R \cdot g}{2 \cos q}} \qquad (3.3\text{-}1)$$

$$g = \tfrac{1}{2}(R \cdot h + \tfrac{1}{3} R^2) \cdot r \cdot g \qquad (3.3\text{-}2)$$

Metody založené na sledování tvaru kapek a bublin

$$\gamma = {}^1\!/_4\, \omega^2\, (\rho_1 - \rho_2)\, r^3 \qquad (3.3\text{-}3)$$

Wilhelmyho metoda vyvažování destičky

$$F = 2\,(d + t) \cdot g \cdot \cos q \cong 2\, d \cdot g \qquad (3.3\text{-}4)$$

3.3.2 Semistatické metody

Metoda maximálního přetlaku v bublině

$$p = h \cdot r \cdot g + \frac{2g}{r} \qquad (3.3\text{-}5)$$

Metoda odtrhování prstence (du Noüyho)

$$g = \frac{F}{4p \cdot r_p} \cdot f \qquad (3.3\text{-}6)$$

Metoda vážení kapky (stalagmometrická)

$$m\,.\,g = 2\,p\,.\,R\,.\,g \qquad (3.3\text{-}7)$$

$$\frac{g}{g_{ref}} = \frac{m}{m_{ref}} \cdot \frac{F}{F_{ref}} \qquad (3.3\text{-}8)$$

$$g_{AB} = \frac{V \cdot (r_A - r_B) \cdot g}{2\;p \cdot R} \cdot F \qquad (3.3\text{-}9)$$

3.3.3 Dynamické metody

4. FÁZOVÁ ROZHRANÍ PEVNÁ LÁTKA-PLYN a PEVNÁ LÁTKA-KAPALINA

4.1 Povrchy pevných látek

4.1.1 Povaha povrchů pevných látek

4.1.2 Povrchová energie pevných látek

Stanovení povrchové energie pevných látek.

4.1.3 Velikost plochy povrchu a pórovitost pevných látek

4.1.3.1 Stanovení velikosti plochy povrchu pevných látek

$$\boxed{A_{sp} = \boldsymbol{N_A} \cdot a_\mathrm{m} \cdot s} \qquad (4.1\text{-}1)$$

4.1.3.2 Stanovení objemu a rozdělení velikostí pórů.

$$p = -\frac{2\,g \cdot \cos\ q}{R} \qquad (4.1\text{-}2)$$

4.2 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - plyn

4.2.1 Adsorbenty

4.2.2 Povaha adsorpce z hlediska adsorpčních sil

Fyzikální adsorpce
Chemisorpce
Lokalizované adsorpční filmy
Nelokalizované adsorpční filmy

4.2.3 Teorie a popis adsorpce

4.2.3.1 Freundlichova izoterma

$$\boxed{a = k \cdot p^{1/\boldsymbol{n}}} \qquad (4.2\text{-}1)$$

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n}\ \ln p \qquad (4.2\text{-}2)$$

4.2.3.2 Langmuirova izoterma

$$r_\mathrm{ads} = k_\mathrm{ads} \cdot (1 - q) \cdot p \qquad (4.2\text{-}3)$$

$$r_\mathrm{des} = k_\mathrm{des} \cdot q \qquad (4.2\text{-}4)$$

$k_\mathrm{des} \sim \exp\ (Q_\mathrm{ads}/\boldsymbol{RT})$. $r_\mathrm{ads} = r_\mathrm{des}$:

$$k_\mathrm{ads} \cdot (1 - q) \cdot p = k_\mathrm{des} \cdot q \qquad (4.2\text{-}5)$$

$$q = \frac{(k_\mathrm{ads}/k_\mathrm{des}) \cdot p}{1 + (k_\mathrm{ads}/k_\mathrm{des}) \cdot p} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}\ . \qquad (4.2\text{-}6)$$

$$\boxed{a = a_\mathrm{m} \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}} \qquad (4.2\text{-}7)$$

$$a = a_\mathrm{m} \cdot b \cdot p, \qquad (4.2\text{-}8)$$

$$a = a_\mathrm{m} \qquad (4.2\text{-}9)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_\mathrm{m}} + \frac{p}{a_\mathrm{m}} \qquad (4.2\text{-}10)$$

4.2.3.3 Izoterma BET

$$a = a_\mathrm{m} \cdot \frac{C \cdot p_\mathrm{rel}}{(1 - p_\mathrm{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_\mathrm{rel})]} \quad , \tag{4.2-11}$$

$$C = \exp \left(- \frac{Q_\mathrm{ads} - Q_\mathrm{kond}}{\boldsymbol{RT}} \right), \tag{4.2-12}$$

$$\frac{p_\mathrm{rel}}{a \cdot (1 - p_\mathrm{rel})} = \frac{1}{a_\mathrm{m} \cdot C} + \frac{C - 1}{a_\mathrm{m} \cdot C} \cdot p_\mathrm{rel} \, , \tag{4.2-13}$$

$$a = a_\mathrm{m} \cdot \frac{C \cdot p_\mathrm{rel}}{(1 - p_\mathrm{rel})} \cdot \left(\frac{1 - (x+1) \cdot p_\mathrm{rel}^{x} + x \cdot p_\mathrm{rel}^{x+1}}{1 + (C-1) \cdot p_\mathrm{rel} - C \cdot p_\mathrm{rel}^{x+1}} \right), \tag{4.2-14}$$

4.2.3.4 Polányiho potenciální teorie

$$F = \boldsymbol{R}T \cdot \ln \, (p^\mathrm{s} / p) \tag{4.2-15}$$

$$\upsilon_\mathrm{ads} = m_\mathrm{ads} / r_\mathbf{1} \tag{4.2-16}$$

4.2.3.5 Kapilární kondenzace a adsorpční hystereze

4.2.3.6 Adsorpce ze směsí plynů

$$a_1 = a_{\mathrm{m}1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2} \quad , \quad a_2 = a_{\mathrm{m}2} \cdot \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2} \tag{4.2-17}$$

$$a_1 = a_{\mathrm{m}1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_2 \cdot p_2} \quad , \quad a_2 = a_{\mathrm{m}2} \cdot \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_2 \cdot p_2} \tag{4.2-18}$$

4.2.4 Termodynamika adsorpce z plynné fáze na pevných látkách

4.2.4.1 Gibbsova adsorpční izoterma a povrchový tlak

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial g}{\partial m} \right)_T = - \frac{f}{\boldsymbol{RT}} \left(\frac{\partial g}{\partial f} \right)_T \text{, pro ideální plyn} \quad \Gamma = - \frac{p}{\boldsymbol{RT}} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \tag{4.2-19}$$

$$a = \Gamma \cdot A_\mathrm{sp} \tag{4.2-20}$$

$$p = g_\mathrm{o} - g = - \int_{g_\mathrm{o}}^{g} \mathrm{d}g = \frac{\boldsymbol{R}T}{A_\mathrm{sp}} \int_0^p \frac{a(p)}{p} \cdot \mathrm{d}p \tag{4.2-21}$$

$$p = \frac{\boldsymbol{R}T}{A_\mathrm{sp}} \int_0^p \frac{a_\mathrm{m} \cdot b \cdot p}{p} \cdot \mathrm{d}p = \frac{\boldsymbol{R}T}{A_\mathrm{sp}} \cdot a_\mathrm{m} \cdot b \cdot p = \boldsymbol{R}T \cdot \frac{a}{A_\mathrm{sp}} \tag{4.2-22}$$

$$p \cdot A_\mathrm{m} = \boldsymbol{R}T \tag{4.2-23}$$

$$p \cdot A_\mathrm{m} = n \, \boldsymbol{R}T \tag{4.2-24}$$

4.2.4.2 Adsorpční tepla

Integrální adsorpční teplo $Q_\mathrm{int}(a)$

Diferenciální adsorpční teplo $Q_\mathrm{dif}(a)$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = - \frac{Q_\mathrm{dif}(a)}{\boldsymbol{R}T^2}} \tag{4.2-25}$$

$$Q_\mathrm{int}(a) = \frac{1}{a} \int_0^a Q_\mathrm{dif}(a) \, \mathrm{d}a \tag{4.2-26}$$

4.2.5 Kinetika adsorpce

$$r_i = k_i \cdot \left(a_i \cdot c_\mathrm{n} - \frac{c_i}{K_i} \right) \text{ , kde } K_i = \left(\frac{c_i}{a_i \cdot c_\mathrm{n}} \right)_\mathrm{rovn} \qquad (4.2\text{-}27), (4.2\text{-}28)$$

$$k_i = A \cdot \exp\left(-\frac{E_i^*}{\boldsymbol{RT}} \right) , \qquad (4.2\text{-}29)$$

4.2.6 Experimentální stanovení adsorpce z plynné fáze na pevných látkách

Volumetrické metody

Gravimetrické metody

4.3 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - kapalina

4.3.1 Molekulární adsorpce

$$\boxed{W_i = n^\mathrm{o} \cdot (x_i^\mathrm{o} - x_i)} \qquad (4.3\text{-}1)$$

$$\boxed{W_i = \upsilon^\mathrm{o} \cdot (c_i^\mathrm{o} - c_i)} \qquad (4.3\text{-}2)$$

4.3.1.1 Izotermy koncentrační změny

4.3.1.2 Složení adsorbované fáze a individuální izotermy

$$n^\mathrm{o} = n^s + n \quad \text{a} \quad n_2^\mathrm{o} = n_2^s + n_2 = x_2^s \cdot n^s + x_2 \cdot n \qquad (4.3\text{-}3)$$

$$W_2 = n^\mathrm{o} \cdot (x_2^\mathrm{o} - x_2) = \underbrace{n^\mathrm{o} \cdot x_2^\mathrm{o}}_{n_2^\mathrm{o}} - n^\mathrm{o} \cdot x_2 = n^s \cdot x_2^s + \underbrace{n \cdot x_2 - n^\mathrm{o} \cdot x_2}_{x_2 \cdot (-n^s)} \qquad (4.3\text{-}4)$$

$$W_2 = n^s \cdot (x_2^s - x_2) \qquad (4.3\text{-}5)$$

$$W_2 = n_2^s \cdot x_1 - n_1^s \cdot x_2 \qquad (4.3\text{-}6)$$

4.3.1.3 Analytické vyjádření složených izoterem

$$W_2 = A \cdot x_2^a \cdot x_1 - B \cdot x_1^b \cdot x_2 \qquad (4.3\text{-}7)$$

$$W_2 = a_2 \cdot \frac{b_2 \cdot x_2}{1 + b_2 \cdot x_2} \cdot x_1 - a_1 \cdot \frac{b_1 \cdot x_1}{1 + b_1 \cdot x_1} \cdot x_2 \qquad (4.3\text{-}8)$$

$$W_2 = A \cdot x_2^a \quad , \quad W_2 = a_{2\mathrm{m}} \cdot \frac{b_2 \cdot x_2}{1 + b_2 \cdot x_2} \qquad (4.3\text{-}9),(4.3\text{-}10)$$

$$\boxed{W_2 = k \cdot c_2^n} \quad , \quad \boxed{W_2 = W_\mathrm{m} \cdot \frac{b \cdot c_2}{1 + b \cdot c_2}} \qquad (4.3\text{-}11),(4.3\text{-}12)$$

$$W_2 = n^s \cdot \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot (K-1)}{1 + x_2 \cdot (K-1)} \qquad (4.3\text{-}13)$$

$$K = \frac{x_2^s / x_1^s}{x_2 / x_1} . \qquad (4.3\text{-}14)$$

4.3.1.4 Termodynamika adsorpce na rozhraní kapalina-pevná látka

$$W_2 = n_2^s \cdot x_1 - n_1^s \cdot x_2 = x_1 \cdot \left(n_2^s - n_1^s \, \frac{x_2}{x_1} \right) = x_1 \cdot \left(n_2^s - n_1^s \, \frac{n_2}{n_1} \right) \qquad (4.3\text{-}15)$$

$$\Gamma_{2,1} = \frac{W_2}{x_1 \cdot A_\mathrm{sp}} = -\left(\frac{\partial g}{\partial m_2} \right)_{T,p} \qquad (4.3\text{-}16)$$

$$p = g_\mathrm{o} - g = \frac{\boldsymbol{RT}}{A_\mathrm{sp}} \int_0^{x_2} \frac{W_2}{x_1} \, \mathrm{d} \ln x_2 \qquad (4.3\text{-}17)$$

4.3.1.5 Vztahy mezi adsorptivitou a vlastnostmi systému

4.3.2 Iontová adsorpce

4.3.2.1 Prostá iontová adsorpce

4.3.2.2 Výměnná iontová adsorpce

4.3.2.3 Hydrolytická iontová adsorpce

4.3.3 Experimentální stanovení adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách

4.4 Elektrické vlastnosti fázových rozhraní

4.4.1 Elektrická dvojvrstva

$$-\frac{s_1}{s_0} = \frac{\sqrt{I}}{k + \sqrt{I}} \qquad (4.4\text{-}1)$$

$$V = V_0 \cdot \exp\left(-x/\mathbf{l}\right), \qquad (4.4\text{-}2)$$

$$\mathbf{l} = \left(\frac{e_\mathrm{r} \cdot e_\mathrm{o} \cdot k_B \cdot T}{\mathrm{e}^2 \cdot \sum(z_i^2 n_{io})}\right)^{1/2} = \frac{\text{konst.}}{I^{1/2}}, \qquad (4.4\text{-}3)$$

4.4.2 Elektrokinetický potenciál

4.4.3 Elektrokinetické jevy

4.4.3.1 Elektroforéza a sedimentační potenciál

$$u_i = \frac{\upsilon}{E} = \mathrm{C} \cdot \frac{e_\mathrm{r} \cdot e_\mathrm{o}}{h} \cdot z \qquad (4.4\text{-}4)$$

$$U_\mathrm{sed} = \mathrm{C} \cdot \frac{e_\mathrm{r} \cdot e_\mathrm{o} \cdot z \cdot n}{h \cdot k} \cdot \upsilon \cdot (r - r_\mathrm{o}) \cdot \boldsymbol{g} \cdot \Delta h \qquad (4.4\text{-}5)$$

4.4.3.2 Elektroosmóza a potenciál proudění

$$\dot{V} = \frac{e_\mathrm{r} \cdot e_\mathrm{o} \cdot z \cdot I}{h \cdot k}. \qquad (4.4\text{-}6)$$

$$U_p = \frac{e_\mathrm{r} \cdot e_\mathrm{o} \cdot z \cdot p}{h \cdot k} \qquad (4.4\text{-}7)$$

4.4.4 Měření elektrokinetických jevů

FYZIKÁLNÍ CHEMIE KOLOIDNÍCH SOUSTAV

5. CHARAKTERISTIKA DISPERZNÍCH SOUSTAV

5.1 Definice disperzní soustavy

5.1.1 Přehled disperzních systémů

5.2 Charakterizace disperzních soustav

5.2.1 Velikost a tvar částic

5.2.2 Kvantitativní charakterizace velikosti částic

5.2.3 Statistické zpracování údajů o velikosti částic

$$F_W(r) = \frac{\mathrm{d}\, m_r}{m \cdot \mathrm{d}\, r}, \tag{5.2-1}$$

$$F_N(r) = \frac{\mathrm{d}\, N_r}{N \cdot \mathrm{d}\, r}, \tag{5.2-2}$$

$$\boxed{\int_0^\infty F(r)\ \mathrm{d}\, r = 1}, \tag{5.2-3}$$

$$\boxed{I(r) = \int_0^{r_\mathrm{C}} F(r)\ \mathrm{d}\, r}, \tag{5.2-4}$$

$$\boxed{Q(r) = \int_{r_\mathrm{C}}^{0} F(r)\ \mathrm{d}\, r}, \tag{5.2-5}$$

$$I(r) = \int_0^r F(r)\ \mathrm{d}\, r = 1 - \int_r^\infty F(r)\ \mathrm{d}\, r = 1 - Q(r), \tag{5.2-6}$$

$$\frac{\mathrm{d}\, I(r)}{\mathrm{d}\, r} = F(r) \quad \text{a} \quad \frac{\mathrm{d}\, Q(r)}{\mathrm{d}\, r} = -F(r) \qquad \text{(5.2-7) a (5.2-8)}$$

Grafické znázornění rozdělovacích funkcí

5.2.4 Střední rozměr částic a střední molární hmotnost

$$\bar{r}_W = \frac{\Sigma(r_i \cdot m_i)}{\Sigma m_i} = \Sigma[r_i \cdot F_W(r)] \quad , \quad \bar{r}_W = \int_0^\infty r \cdot F_W(r) dr \qquad \text{(5.2-9) , (5.2-10)}$$

$$\bar{r}_N = \frac{\Sigma(r_i \cdot N_i)}{\Sigma N_i} = \Sigma[r_i \cdot F_N(r)] \quad , \quad \bar{r}_N = \int_0^\infty r \cdot F_N(r) dr \qquad \text{(5.2-11) , (5.2-12)}$$

$$\boxed{\bar{M}_W = \frac{\Sigma(w_i \cdot M_i)}{\Sigma w_i} = \frac{\Sigma(c_i \cdot M_i^2)}{\Sigma(c_i \cdot M_i)} = \Sigma(W_i \cdot M_i)} \tag{5.2-13}$$

$$\boxed{\bar{M}_N = \frac{\Sigma(N_i \cdot M_i)}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma(c_i \cdot M_i)}{\Sigma c_i} = \Sigma(x_i \cdot M_i)} \tag{5.2-14}$$

5.3 Koloidně disperzní systémy

5.4 Řešené příklady

6. KINETICKÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV

6.1 Tepelný pohyb disperzních částic

$$\bar{e}_{\mathrm{k}} = \frac{1}{2}\, m \cdot \bar{u}^2 = \frac{3}{2} k_B T \qquad (6.1\text{-}1)$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2 \cdot \bar{e}_{\mathrm{k}}}{m}} = \sqrt{\frac{3\, k_B T}{m}}\ ; \qquad (6.1\text{-}2)$$

$$\bar{D} = \sqrt{\frac{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2 + \cdots}{n}} \qquad (6.1\text{-}3)$$

6.2 Difuze

$$J_i = \frac{\mathrm{d}\, n_i}{A \cdot \mathrm{d}\, \tau} = u_i \cdot c_i\ . \qquad (6.2\text{-}1)$$

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\mathrm{d}\, c_i}{\mathrm{d}\, x}\ . \qquad (6.2\text{-}2)$$

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = D_i \cdot \frac{\mathrm{d}^2 c_i}{\mathrm{d}x^2}\ . \qquad (6.2\text{-}3)$$

6.2.1 Difuzní koeficient - Einsteinova rovnice

$$F_{\mathrm{dif}} = -\frac{1}{N_A}\left(\frac{\P\ \mu_i}{\P\ x}\right)_{T,p} = -\frac{\boldsymbol{R}\, T}{N_A}\left(\frac{\P\ \ln a_i}{\P\ x}\right)_{T,p} \qquad (6.2\text{-}4)$$

$$F_{\mathrm{dif}} = -\frac{\boldsymbol{R}\, T}{N_A}\left(\frac{\P\ \ln c_i}{\P\ x}\right)_{T,p} = -\frac{k_B\, T}{c_i}\left(\frac{\P\ c_i}{\P\ x}\right)_{T,p}\ . \qquad (6.2\text{-}5)$$

$$F_{\text{tření}} = u_i \cdot f_i\ . \qquad (6.2\text{-}6)$$

$$-\frac{k_B\ T}{c_i}\left(\frac{\P\ c_i}{\P\ x}\right)_{T,p} = u_i \cdot f_i\ ; \qquad (6.2\text{-}7)$$

$$u_i = -\frac{D_i}{c_i}\left(\frac{\P\ c_i}{\P\ x}\right)_{T,p} \qquad (6.2\text{-}8)$$

$$\boxed{D_i = \frac{k_B\ T}{f_i}}\ . \qquad (6.2\text{-}9)$$

$$\boxed{f_i = 6\, p\ h_{\mathrm{o}}\ r_i} \qquad (6.2\text{-}10)$$

$$\boxed{D_i = \frac{k_B\, T}{6\, p\ h_{\mathrm{o}}\ r_i}}\ . \qquad (6.2\text{-}11)$$

$$f_i = 6\, p \cdot h_{\mathbf{0}} \cdot r_i \cdot \frac{a - b}{5\, b} \qquad (6.2\text{-}12)$$

$$f_i = \frac{6\, p\ h_{\mathbf{0}}\ r_i}{\left(1 + A \cdot \frac{l}{r_i}\right)}\ . \qquad (6.2\text{-}13)$$

$$f_i = \tfrac{4}{3} p \cdot \bar{c} \cdot r_{\mathbf{0}} \cdot r_i^2 \cdot a\ . \qquad (6.2\text{-}14)$$

6.2.3 Difuzní koeficient a střední posuv – Einsteinova-Smoluchowského rovnice

$$\overline{D}^2 = 2\,D\cdot\Delta t \tag{6.2-15}$$

Einsteinova-Smoluchowského rovnice $$\overline{D} = \sqrt{\frac{2\,k_B\cdot T}{f}\cdot\Delta t} = \sqrt{\frac{k_B\cdot T\cdot\Delta t}{3\pi\cdot h_\mathrm{o}\cdot r_i}}\,. \tag{6.2-16}$$

6.2.4 Měření difuzního koeficientu

6.3 Sedimentace disperzních systémů

6.3.1 Rychlost sedimentace

6.3.1.1 Rychlost sedimentace v gravitačním poli

$$\upsilon_i\cdot g\cdot(r_i - r_\mathrm{o}) = f_i \times u_\mathrm{sed}\,. \tag{6.3-1}$$

$$\boxed{u_\mathrm{sed} = \frac{\upsilon_i\cdot g}{f_i}\cdot(r_i - r_\mathrm{o}) = \frac{m_i\cdot g}{f_i}\cdot\left(1-\frac{r_\mathrm{o}}{r_i}\right) = \frac{M\cdot g}{N_A\cdot f_i}\cdot\left(1-\frac{r_\mathrm{o}}{r_i}\right)}, \tag{6.3-2}$$

$$\boxed{u_\mathrm{sed} = \frac{2}{9}\cdot\frac{(r_i - r_\mathrm{o})}{h_\mathrm{o}}\cdot r_i^2\cdot g}\,. \tag{6.3-3}$$

6.3.1.2 Rychlost sedimentace v poli ultracentrifugy

$$F_\mathrm{odst\check{r}} = \upsilon_i\cdot(r_i - r_\mathrm{o})\cdot w^2\cdot x \tag{6.3-4}$$

$$\boxed{u_\mathrm{sed} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\upsilon_i\cdot w^2\cdot x}{f_i}\cdot(r_i - r_\mathrm{o})}. \tag{6.3-5}$$

$$\ln x = \frac{\upsilon_i\cdot w^2}{f_i}\cdot(r_i - r_\mathrm{o})\cdot t + \mathrm{konst.} \tag{6.3-6}$$

$$\ln\frac{x_2}{x_1} = \frac{\upsilon_i\cdot w^2}{f_i}\cdot(r_i - r_\mathrm{o})\cdot(t_2 - t_1) \tag{6.3-7}$$

6.3.1.3 Sedimentační koeficient

$$s = \frac{u_\mathrm{sed}}{g}\text{, popř. } s = \frac{u_\mathrm{sed}}{w^2\cdot x} \tag{6.3-8}$$

$$s = \frac{\ln\,(x_2/x_1)}{w^2\cdot(t_2 - t_1)} \tag{6.3-9}$$

$$\upsilon_i = \frac{s}{D_i}\cdot\frac{k_B\cdot T}{(r_i - r_\mathrm{o})}\quad,\quad \boxed{s = \frac{\upsilon_i\cdot D_i}{k_B\cdot T}(r_i - r_\mathrm{o})} \tag{6.3-10}$$

$$m_i = \frac{s}{D_i}\cdot\frac{k_B\cdot T}{1-(r_\mathrm{o}/r_i)}\quad,\quad \boxed{s = m_i\cdot D_i\cdot\frac{1-(r_\mathrm{o}/r_i)}{k_B\cdot T}} \tag{6.3-11}$$

6.3.2 Sedimentační rovnováha

6.3.2.1 Sedimentační rovnováha v gravitačním poli

$$\frac{\upsilon_i\cdot g}{f_i}\cdot(r_i - r_\mathrm{o}) = -\frac{k_B\cdot T}{f_i}\cdot\frac{1}{c_i}\cdot\left(\frac{\partial\ c_i}{\partial\ y}\right)_{T,p} \tag{6.3-12}$$

$$\boxed{\ln c_i = -\frac{\upsilon_i\cdot g}{k_B\ T}\cdot(r_i - r_\mathrm{o})\cdot y + \mathrm{konst} = -\frac{M\cdot g}{\boldsymbol{R}\ T}\cdot\left(1-\frac{r_\mathrm{o}}{r_i}\right)\cdot y + \mathrm{konst}} \tag{6.3-13}$$

$$\ln\frac{c_{i_2}}{c_{i_1}} = \frac{\upsilon_i\cdot g}{k_B\ T}\cdot(r_i - r_\mathrm{o})\cdot(y_1 - y_2) = \frac{M\cdot g}{\boldsymbol{R}\ T}\cdot\left(1-\frac{r_\mathrm{o}}{r_i}\right)\cdot(y_1 - y_2)\,. \tag{6.3-14}$$

6.3.2.2 Sedimentační rovnováha v odstředivém poli

$$\frac{\upsilon_i \cdot w^2}{f_i} \cdot (r_i - r_o) \cdot x = + \frac{k_B \cdot T}{f_i} \cdot \frac{1}{c_i} \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{T,\,p} . \tag{6.3-15}$$

$$\boxed{\ln c_i = \frac{\upsilon_i \cdot w^2 \cdot (r_i - r_o)}{2\,k_B\,T} \cdot x^2 + \text{konst.}} \tag{6.3-16}$$

$$\ln \frac{c_{i_2}}{c_{i_1}} = \frac{\upsilon_i \cdot w^2 \cdot (r_i - r_o)}{2\,k_B\,T} \cdot (x_2^2 - x_1^2) \tag{6.3-17}$$

6.3.3 Sedimentační měření

6.4 Membránové rovnováhy

6.4.1 Osmóza

$$m_1^{\bullet}(p_{\mathrm{I}}) = m_1[p_{\mathrm{II}}, (a_1)_{\mathrm{II}}] \ , \qquad p_{\mathrm{II}} > p_{\mathrm{I}} \tag{6.4-1}$$

$$m_1[p_{\mathrm{II}}, (a_1)_{\mathrm{II}}] = m_1^{\bullet}(p_{\mathrm{II}}) + \boldsymbol{RT} \ln\ (a_1)_{\mathrm{II}} ; \tag{6.4-2}$$

$$m_1^{\bullet}(p_{\mathrm{I}}) = m_1^{\bullet}(p_{\mathrm{II}}) + V_{\mathrm{m}1}^{\bullet} \cdot (p_{\mathrm{I}} - p_{\mathrm{II}}) . \tag{6.4-3}$$

$$m_1^{\bullet}(p_{\mathrm{II}}) + V_{m1}^{\bullet} \cdot (p_{\mathrm{I}} - p_{\mathrm{II}}) = m_1^{\bullet}(p_{\mathrm{II}}) + \boldsymbol{RT} \cdot \ln\,(a_1)_{\mathrm{II}} . \tag{6.4-4}$$

$$p_{\mathrm{II}} - p_{\mathrm{I}} = -\frac{\boldsymbol{RT}}{V_{m1}^{\bullet}} \cdot \ln\,(a_1)_{\mathrm{II}} . \tag{6.4-5}$$

$$p = -\frac{\boldsymbol{RT}}{V_{m1}^{\bullet}} \cdot \ln\,x_1 = -\frac{\boldsymbol{RT}}{V_{m1}^{\bullet}} \cdot \ln\,(1 - x_2) . \tag{6.4-6}$$

$$\boxed{p = \frac{x_2}{V_{m1}^{\bullet}} \cdot \boldsymbol{RT} \approx \frac{n_2}{n_1 \cdot V_{m1}^{\bullet}} \cdot \boldsymbol{RT} \approx \frac{n_2}{V} \cdot \boldsymbol{RT} = c_2 \cdot \boldsymbol{RT}} , \tag{6.4-7}$$

$$p = \Sigma c_i \cdot \boldsymbol{RT} , \tag{6.4-8}$$

$$\Delta p = p_{\mathrm{II}} - p_{\mathrm{I}} = \left[(\Sigma c_2)_{\mathrm{II}} - (\Sigma c_2)_{\mathrm{I}}\right] \cdot \boldsymbol{RT} \tag{6.4-9}$$

$n_2 = c_2\,N_A$

$$p = n_2 \cdot \frac{\boldsymbol{R}}{N_A} T = n_2 \cdot k_B \cdot T \tag{6.4-10}$$

$w_2 = c_2\,M_2$

$$\boxed{p = \frac{w_2}{M_2} \cdot \boldsymbol{RT}} \tag{6.4-11}$$

$$p = \boldsymbol{RT} \cdot \left(\frac{w_2}{M_2} + B \cdot w_2^2 + C \cdot w_2^3 + \mathbf{L}\right) \tag{6.4-12}$$

$$\boxed{\frac{p}{w_2} = \frac{\boldsymbol{RT}}{M_2} + \boldsymbol{RT} \cdot B \cdot w_2} \tag{6.4-13}$$

6.4.2 Měření osmotického tlaku (osmometrie)

Způsob měření

Membrány

6.4.3 Střední molární hmotnost polydisperzních systémů z osmotických měření

$$p = \frac{\boldsymbol{RT}}{M} \cdot \sum_i w_i , \tag{6.4-14}$$

$$p = \sum_i \pi_i = \boldsymbol{RT} \cdot \sum_i \left(\frac{w_i}{M_i}\right) \tag{6.4-15}$$

$$M = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \left(\frac{w_i}{M_i}\right)} = \frac{\sum_i (N_i \cdot M_i)}{\sum_i N_i} = \sum_i (x_i \cdot M_i) = \bar{M}_N \tag{6.4-16}$$

6.4.4 Donnanovy rovnováhy

$$(m_1)_{\mathrm{I}} = (m_1)_{\mathrm{II}}\,,$$

$$p_{\mathrm{II}} - p_{\mathrm{I}} = \Delta p = -\frac{\boldsymbol{R}T}{V_{m1}^{\bullet}} \cdot \ln \frac{(a_1)_{\mathrm{II}}}{(a_1)_{\mathrm{I}}} \approx \left[(\sum c_2)_{\mathrm{II}} - (\sum c_2)_{\mathrm{I}}\right] \cdot \boldsymbol{R}T\,, \qquad (6.4\text{-}17)$$

$$\tilde{m}_K[p_{\mathrm{I}},(a_K)_{\mathrm{I}}] = \tilde{m}_K[p_{\mathrm{II}},(a_K)_{\mathrm{II}}]\,,\ \tilde{m}_A[p_{\mathrm{I}},(a_A)_{\mathrm{I}}] = \tilde{m}_A[p_{\mathrm{II}},(a_A)_{\mathrm{II}}] \qquad (6.4\text{-}18)$$

$$m_K^{\ominus}(p_{\mathrm{I}}) + \boldsymbol{R}T \ln (a_K)_{\mathrm{I}} + z_K \cdot F \cdot j_{\mathrm{I}} = m_K^{\ominus}(p_{\mathrm{II}}) + \boldsymbol{R}T \ln (a_K)_{\mathrm{II}} + z_K \cdot F \cdot j_{\mathrm{II}} \qquad (6.4\text{-}19)$$

$$m_A^{\ominus}(p_{\mathrm{I}}) + \boldsymbol{R}T \ln (a_A)_{\mathrm{I}} - z_A \cdot F \cdot j_{\mathrm{I}} = m_A^{\ominus}(p_{\mathrm{II}}) + \boldsymbol{R}T \ln (a_A)_{\mathrm{II}} - z_A \cdot F \cdot j_{\mathrm{II}} \qquad (6.4\text{-}20)$$

$$j_{\mathrm{II}} - j_{\mathrm{I}} = E_M = \frac{\boldsymbol{R}T}{z_K F} \ln \frac{(a_K)_{\mathrm{I}}}{(a_K)_{\mathrm{II}}} \qquad (6.4\text{-}21)$$

$$j_{\mathrm{II}} - j_{\mathrm{I}} = E_M = \frac{\boldsymbol{R}T}{z_A F} \ln \frac{(a_A)_{\mathrm{II}}}{(a_A)_{\mathrm{I}}} \qquad (6.4\text{-}22)$$

$$(a_K)_{\mathrm{I}}^{z_A} \cdot (a_A)_{\mathrm{I}}^{z_K} = (a_K)_{\mathrm{II}}^{z_A} \cdot (a_A)_{\mathrm{II}}^{z_K} \qquad (6.4\text{-}23)$$

$$\boxed{(c_K)_{\mathrm{I}}^{z_A} \cdot (c_A)_{\mathrm{I}}^{z_K} = (c_K)_{\mathrm{II}}^{z_A} \cdot (c_A)_{\mathrm{II}}^{z_K}} \qquad (6.4\text{-}24)$$

Membránová hydrolýza

6.4.5 Membránové separační procesy

6.5 Řešené příklady

7. REOLOGICKÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV

7.1 Reologické chování

7.1.1 Newtonova rovnice

$$t_{xy} = -h \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} \qquad (7.1\text{-}1)$$

$$h = \frac{2}{3} \frac{(\boldsymbol{R}\,M)^{1/2}}{N_A \cdot p^{3/2} \cdot s^2} T^{1/2} \qquad (7.1\text{-}2)$$

$$\ln h = A + \frac{B}{T} \qquad (7.1\text{-}3)$$

7.2 Viskozita disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím

$$h = \frac{t_{xy}}{-(\mathrm{d}u_x / \mathrm{d}y)} \qquad (7.2\text{-}1)$$

$$\boxed{h_{\mathrm{rel}} = \frac{h}{h_{\mathrm{o}}}} \qquad (7.2\text{-}2)$$

$$h_{\mathrm{i}} = \frac{h - h_{\mathrm{o}}}{h_{\mathrm{o}}} = h_{\mathrm{rel}} - 1 \qquad (7.2\text{-}3)$$

$$h_{\mathrm{red}} = \frac{h_{\mathrm{i}}}{w_2} \qquad (7.2\text{-}4)$$

$$h_{\mathrm{inh}} = \frac{\ln h_{\mathrm{rel}}}{w_2} \qquad (7.2\text{-}5)$$

$$[h] = \lim_{w_2 \to 0} h_{\mathrm{red}} = \lim_{w_2 \to 0} h_{\mathrm{inh}} \qquad (7.2\text{-}6)$$

7.2.1 Einsteinova rovnice pro viskozitu

$$\boxed{h = h_{\mathrm{o}}\,(1 + 2{,}5\,j\,)}, \qquad (7.2\text{-}7)$$

$$h_{\mathrm{rel}} = 1 + 2{,}5\,j \ , \quad \text{popř.} \ \ h_{\mathrm{i}} = 2{,}5\,j \qquad (7.2\text{-}8)\ ,\ (7.2\text{-}9)$$

$$j = \frac{w_2}{r_2} \qquad (7.2\text{-}10)$$

$$h_{\mathrm{red}} = \frac{2{,}5}{r_2} = [h] \qquad (7.2\text{-}11)$$

7.2.2 Vliv koncentrace a vzájemného působení mezi disperzními částicemi na viskozitu

$$\boxed{h_{\mathrm{i}} = 2{,}5\,j + k_2\,j^{\,2} + k_3\,j^{\,3} + \mathbf{L}} \qquad (7.2\text{-}12)$$

7.2.3 Zdánlivý objem částice a viskozita disperzního systému
7.2.4 Viskozita roztoků lineárních makromolekul a jejich molární hmotnost

$$\boxed{[h] = K \cdot (M_{\mathrm{rel}})^{a}} \qquad (7.2\text{-}13)$$

$$\overline{M}_{\eta} = \left[\sum (W_i \cdot M_i^{a})\right]^{1/a} \qquad (7.2\text{-}14)$$

7.2.4 Vliv tvaru částic na viskozitu

7.2.5 Vliv náboje částic na viskozitu

$$[h] = 2{,}5 + f \cdot z^2\ , \qquad (7.2\text{-}15)$$

7.3 Reologie koncentrovaných disperzních systémů

pro $t_{xy} < t_{\mathrm{s}}$ látka zůstává tuhá
$$\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} = 0 \qquad (7.3\text{-}1)$$

pro $t_{xy} > t_{\mathrm{d}}$ látka teče jako newtonská kapalina
$$\tau_{xy} = -\eta \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} + \tau_{\mathrm{d}} \qquad (7.3\text{-}2)$$

při malých napětích
$$\tau_{xy} = -\eta \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}\ , \qquad (7.3\text{-}3)$$

při velkých napětích
$$\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} = \text{konst}. \qquad (7.3\text{-}4)$$

Časově závislé reologické vlastnosti - tixotropie a reopexie

7.4 Měření viskozity

$$\frac{t}{t'} = \frac{h}{h'} \cdot \frac{r'}{r} \qquad (7.4\text{-}1)$$

$$\frac{h}{h'} = \frac{u'}{u} \cdot \frac{(r_{\mathrm{k}} - r)}{(r_{\mathrm{k}} - r')} = \frac{t}{t'} \cdot \frac{(r_{\mathrm{k}} - r)}{(r_{\mathrm{k}} - r')} \qquad (7.4\text{-}2)$$

$$j = k\,h\,w \qquad (7.4\text{-}3)$$

7.5 Řešené příklady

8. OPTICKÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SYSTÉMŮ

8.1 Rozptyl světla

8.1.1 Teoretické základy

8.1.1.1 Intenzita světla rozptýleného v určitém směru

Klasická teorie rozptylu světla – Rayleighova rovnice

$$I_q = I_o \cdot \frac{p^2 \cdot a^2}{e_o^2 \cdot l^4 \cdot r^2} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{(1+\cos^2 q)}{2} \qquad (8.1\text{-}1)$$

$$a = 3\, e_o \cdot \upsilon \cdot \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2\, n_0^2} \qquad (8.1\text{-}2)$$

Fluktuační teorie rozptylu světla - Einsteinova-Debyeova rovnice

$$I_q = I_o \cdot \frac{2\, p^2 \cdot n_0^2 \cdot (1+\cos^2 q) \cdot w}{N_A \cdot l^4 \cdot r^2 \cdot (\frac{1}{M} + 2\, B \cdot w + \mathbf{L})} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}w}\right)^2 \qquad (8.1\text{-}3)$$

$$a = e_o \cdot \frac{M}{N_A} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}w}\right) \cdot 2\, n_0 \qquad (8.1\text{-}4)$$

8.1.1.2 Celková intenzita světla rozptýleného ve všech směrech

$$I_r = \int_0^p I_q \cdot 2p\, r^2 \cdot \sin\, q \cdot \mathrm{d}\, q \qquad (8.1\text{-}5)$$

$$I_r = I_o\, \frac{24\, p^3 \cdot n \cdot \upsilon^2}{l^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2\, n_0^2}\right)^2 \qquad (8.1\text{-}6)$$

$$I_r = I_o\, \frac{32\, p^3}{3\, N_A \cdot l^4} \cdot n_0^2 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\, n}{\mathrm{d}\, w}\right)^2 \cdot \frac{w}{(\frac{1}{M} + 2\, B \cdot w + \mathbf{L})} \qquad (8.1\text{-}7)$$

8.1.1.3 Odchylky od Rayleighovy a Einsteinovy-Debyeovy rovnice

8.1.2 Studium disperzních soustav metodami rozptylu světla

8.1.2.1 Měření rozptylu světla

8.1.2.1 Zpracování experimentálních dat o rozptylu světla

$$R_q = \frac{I_q}{I_o} \cdot \frac{r^2}{(1+\cos^2 q)} \qquad (8.1\text{-}8)$$

$$\boxed{\frac{K \cdot w}{R_q} = \frac{1}{M} + 2\, B \cdot w + \mathbf{L}} \qquad (8.1\text{-}9)$$

$$K = \frac{2 \cdot p^2}{N_A \cdot l^4} \cdot n_0^2 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\, n}{\mathrm{d}\, w}\right)^2 \qquad (8.1\text{-}10)$$

$$I_o - I_r = I_o \cdot \exp(-t \cdot x) \qquad (8.1\text{-}11)$$

$$t = -\ln\left(\frac{I_o - I_r}{I_o}\right)_{x=1} \;;\; \frac{I_r}{I_o} \qquad (8.1\text{-}12)$$

$$\boxed{\frac{H \cdot w}{t} = \frac{1}{M} + 2\, B \cdot w + \mathbf{L}} \qquad (8.1\text{-}13)$$

$$H = \frac{32\,p^{3}}{3\,N_A \cdot l^{4}} \cdot n_o^2 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,w}\right)^2 \qquad (8.1\text{-}14)$$

$$t = \frac{16\,p}{3} \cdot R_q \qquad \text{a} \qquad H = \frac{16\,p}{3} \cdot K \qquad (8.1\text{-}15) \text{ a } (8.1\text{-}16)$$

8.2 Dvojlom za toku

8.3 Mikroskopie

8.3.1 Optická mikroskopie

$$d = \frac{l}{n \cdot \sin\ a} \qquad (8.3\text{-}1)$$

8.3.2 Ultramikroskopie

$$w = \frac{m_p}{V} \qquad \Rightarrow \qquad \upsilon = \frac{w \cdot V}{r_p \cdot N} \qquad (8.3\text{-}2)$$

8.3.3 Elektronová mikroskopie

$$\frac{h}{l} = m_e\,\mathrm{v}_e \qquad (8.3\text{-}3)$$

$$\frac{1}{2} m_e\,\mathrm{v}_e^2 = \mathrm{e} \cdot U \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{v}_e = \sqrt{\frac{2\ \mathrm{e}\,.\cdot U}{m_e}} \qquad (8.3\text{-}4)$$

$$l = \frac{\mathrm{h}}{\sqrt{2\,\mathrm{e} \cdot U \cdot m_e}} = 1{,}23 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{\sqrt{U}} \qquad (8.3\text{-}5)$$

8.3.4 Rentgenografie a difrakce elektronů

8.4. Řešené příklady

9. HETEROGENNÍ DISPERZE

9.1 Stabilita heterogenních lyofobních systémů 160

9.1.1 Izotermní převod látky 161

9.1.2 Agregace disperzních částic 161

9.1.2.1 Elektrostatická stabilizace 161

$$u = \underbrace{2\,\frac{e\,V_S^2}{l} \cdot \exp\left(-\frac{h}{l}\right)}_{u^{\text{odpuz}}\,(\text{elstat.})} - \underbrace{\frac{A}{12\,p\,h^2}}_{u^{\text{přit}}\,(\text{vdW})} \qquad (9.1\text{-}1) \qquad \text{a} \qquad u = \underbrace{2\,\frac{e\,V_S^2}{l} \cdot \exp\left(-\frac{h}{l}\right)}_{u^{\text{odpuz}}\,(\text{elstat.})} - \underbrace{\frac{A \cdot R}{12\,p\,h}}_{u^{\text{přit}}\,(\text{vdW})} \qquad (9.1\text{-}2)$$

$$c_{\text{krit}} \approx z^{-6} \qquad (9.1\text{-}3)$$

9.1.2.2 Stérická stabilizace 163

9.1.2.3 Porovnání elektrostatické a stérické stabilizace

9.1.2.4 Elektrostérická stabilizace

9.1.2.5 Stabilizace pevnými částicemi

9.1.3 Kinetika koagulace lyofobních systémů

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k \cdot n^2 \qquad (9.1\text{-}4)$$

$$n = \frac{n_o}{1 + k \cdot n_o \cdot t} \qquad (9.1\text{-}5)$$

$$k = 8\,p\ D\,R\,e \qquad (9.1\text{-}6)$$

$$e = \exp\left(-\frac{u_{\max}}{k_B\,T}\right) \qquad (9.1\text{-}7)$$

9.2 Principy metod pro přípravu heterogenních lyofobních systémů

9.2.1 Dispergační metody

9.2.2 Kondenzační metody

9.3 Lyofobní soly

9.3.1 Struktura lyofobních micel

9.3.2 Vlastnosti lyofobních solů

9.3.3 Příprava lyosolů

9.3.4 Zánik lyosolů

9.4 Emulze

9.4.1 Klasifikace emulzí

9.4.2 Stabilita a struktura emulzí

9.4.3 Vlastnosti emulzí

9.4.4 Příprava emulzí

9.4.5 Rozrážení emulzí

9.5 Pěny

9.5.1 Klasifikace pěn

9.5.2 Stabilita pěn

9.5.3 Příprava pěn

9.5.4 Odpěňování

9.6 Soustavy s plynným disperzním prostředím (aerosoly)

9.6.1 Stabilita aerosolů

9.6.2 Vlastnosti aerosolů

9.6.3 Vznik a příprava aerosolů

9.6.4 Odstraňování aerosolů

9.7 Soustavy s pevným disperzním prostředím

9.7.1 Vznik a příprava soustav s pevným disperzním prostředím

9.7.2 Soustavy s plynným disperzním podílem

9.7.3 Soustavy s kapalným disperzním podílem

9.7.4 Soustavy s tuhým disperzním podílem

10. ASOCIATIVNÍ (MICELÁRNÍ) KOLOIDY

10.1 Struktura molekul asociujících povrchově aktivních látek

10.2 Micely a kritická micelární koncentrace

10.2.1 Vznik micel

$$n\,\mathrm{S} \rightleftarrows \mathrm{S}_n \qquad (10.2\text{-}1)$$

$$K = c_{\mathrm{S}_n}/c_{\mathrm{S}}^{\,n} \qquad (10.2\text{-}2)$$

10.2.2 Stanovení kritické micelární koncentrace

10.2.3 Faktory ovlivňující tvorbu micel

10.2.3.1 Vliv chemické struktury PAL

$$\ln \mathrm{KMK} = \mathrm{A} - \mathrm{B} \cdot n_{\mathrm{C}} \qquad (10.2\text{-}3)$$

10.2.3.2 Vliv příměsí

10.2.3.3 Vliv teploty a tlaku

10.2.4 Struktura, velikost a tvar micel

10.3 Solubilizace

10.3.1 Mechanizmus solubilizace

10.3.2 Využití solubilizace

10.3.3 Mikroemulze

11. KOLOIDNÍ ROZTOKY VYSOKOMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

11.1 Vysokomolekulární látky

11.2 Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů

$$r_{ef} = \sqrt{(\Sigma r_i^2)/n} \quad , \qquad (11.2\text{-}1)$$

11.3 Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů

11.4 Vlastnosti roztoků vysokomolekulárních látek

11.4.1 Difuze a sedimentace

11.4.2 Osmotický tlak

11.4.3 Elektrické vlastnosti

11.4.4 Optické vlastnosti

11.4.5 Viskozita

11.4.6 Rozpustnost a stabilita lyofilních koloidů

Vliv teploty

Přídavek špatného rozpouštědla

Přítomnost elektrolytů

11.4.7 Zvláštnosti globulárních proteinů

12. GELY

12.1 Rozdělení gelů

12.2 Reverzibilní gely

12.2.1 Fyzikálně síťované gely

12.2.2 Kovalentně síťované gely

12.2.3 Vliv podmínek na průběh gelace reverzibilních gelů

12.2.4 Botnání reverzibilních xerogelů

12.2.4.1 Kvantitativní charakteristiky botnání

$$Q = \frac{m_t - m_o}{m_o} = \frac{r \,.\, \Delta V}{m_o} \qquad (12.2\text{-}1)$$

12.2.4.2 Vliv podmínek na průběh botnání

12.3 Ireverzibilní gely

12.3.1. Vliv podmínek na průběh gelace ireverzibilních gelů

12.4 Vlastnosti gelů

12.4.1 Mechanické vlastnosti

12.4.2 Elektrická vodivost a difuzivita

12.4.3 Stárnutí gelů