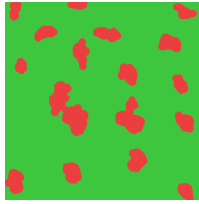


## Disperzní systémy

1/23  
k12

jsou složeny ze dvou (i více) fází (a také roztoky polymerů). Zpravidla **dispergovaná fáze** ve **spojité fázi**  
Obvykle s/l, l/l, ...



Rozdělení podle velikosti částic:

- hrubě disperzní (heterogenní),  $> 1 \mu\text{m}$
- koloidní  $1 \mu\text{m} - 1 \text{nm}$  (nepravé roztoky)
  - heterogenní (micely, sraženiny, ...), nanočástice
  - homogenní (roztoky makromolekul)
- analytické (homogenní) (pravé roztoky)

Příklady: roztoky polymerů, asfalt, škrob, čerstvá sraženina, mléko, ...

## Příprava disperzí

5/23  
k12

- polymerace
- přesycení roztoku (např. ouzo), podchlazení (metastabilní stav), příp. spinodální dekompozice (nestabilní)
- vznik micel přesycením roztoku surfaktantu nad kritickou micelární koncentrací (CMC)
- mechanicky z větších částic (mletí, ultrazvuk)
- elektricky (oblouk, katodické rozprašování)
- srážecí aj. reakce – produkt je nerozpustný (např. AgBr při přípravě fotografických „emulzí“), často následováno peptizací.

Mikrokrystalky sraženiny bývají slepeny, protože v koncentrovaném roztoku je el. dvojrstva příliš tenká a nestabilizuje koloid (viz teorie DLVO), po vymytí iontů může dojít k oddělení krystallků – peptizací.

Agregace slabými silami:

volné disperzní částice  $\xrightleftharpoons[\text{peptizace}]{\text{flokulace}}$  slabě vázané agregáty

## Vlastnosti disperzí

2/23  
k12

- Vzhled: hrubě – mléčně zakalené až neprůhledné (turbidita) velikost  $\gg \lambda$ : bílá/šedá (pro nebarevné částice)
- velikost  $\approx \lambda$ : Tyndallův jev, víc se rozptyluje modrá velikost  $\ll \lambda$ : Rayleighův rozptyl světla (modrá obloha, červánky)
- pozn.: pružný (elastický) rozptyl, energie fotonu se nemění

- Koligativní vlastnosti – měřitelné jen u jemných disperzí
- Brownův pohyb; difuzivita klesá s rostoucí hruabostí ( $D = k_B T / 6\pi\eta R$ )
- Viskozita – větší než u spojité fáze, často neNewtonovské chování
  - plasticita = teče po překonání meze
  - dilatance = objem a také viskozita (*shear thickening*) roste pro větší napětí (voda + škrob)
- Hustota – mezi oběma fázemi
- Povrchové napětí – často klesá



credit: <http://www.physics.emory.edu/~weeks/squishy/>

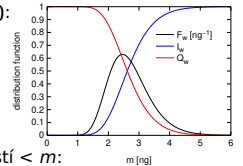
## Rozdělovací funkce

[show/fraktaly.sh] 6/23  
k12

**Hmotnostní diferenciální rozdělovací funkce**  $F_w(m)$ :  
podíl (pravděpodobnost = počet/celkový počet)

částic s hmotností v intervalu  $(m, m + dm)$  je  $F_w(m)dm$ .

$$\text{normalizace: } \int_0^{\infty} F_w(m)dm = 1$$



**Integrální rozdělovací funkce:** podíl částic s hmotností  $< m$ :

$$I_w(m) = \int_0^m F_w(m')dm', \quad Q_w(m) = \int_m^{\infty} F_w(m')dm' = 1 - I_w(m) \text{ doplňková}$$

Obdobně rozdělovací funkce velikosti částic ...

- Monodisperzní systém – částice stejné velikosti (špičaté rozdělení); někdy i krystalizují (virus tabákové mozaiky – 2D)  
Koule: fcc 74%, náhodné těsné uspořádání (*random close packing*) 64%
- Polydisperzní systém: např. asfaltová směs na silnici (příklad náhodného fraktálu),  
**zkus odhadnout podíl minerálního plniva!**

Frakce = skupiny částic (přibližně) stejné velikosti (získáme filtrací)

## Disperzní systémy – klasifikace

3/23  
k12

		dispergovaná látka		
		(s)	(l)	(g)
prostředí	(s)	tuhý sol tuhá směs	tuhá emulze	tuhá pěna
	(l)	(lyo)sol suspenze	emulze	pěna
	(g)	aerosol kouř, prach	aerosol mlha	-

koloidy ( $< 1 \mu\text{m}$ )  
hrubé disperze ( $> 1 \mu\text{m}$ )

### Tvar částic:

- globulární (koule), izometrické částice ( $r_x \approx r_y \approx r_z$ )
- laminární (placky), anizometrické částice ( $r_x \approx r_y \gg r_z$ )
- fibrilární (vlákna), anizometrické částice ( $r_x \gg r_y \approx r_z$ )

## Sedimentace

7/23  
k12

Potenciál vnějších sil (např. tíha) =  $U$

Vnější síla:  $F = -\text{grad } U$

Asfaltová směs:  
95 % minerálního plniva,  
5 % živice;  
u litého 93 % a 7 %

**Tíhová síla** (zrychlení =  $g$ ):

$$F = -mg, \quad U = mhg$$

**Síla v odstředivce (centrifuze):**

$$F = ma = mR\omega^2, \quad U = -\frac{1}{2}m(R\omega)^2, \quad \omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{\tau}$$

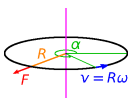
$\omega$  = úhlová (kruhová) frekvence

$a$  = zrychlení

$\nu$  = frekvence (v Hz nebo RPM, 1 RPM = 1/min =  $\frac{1}{60}$  Hz)

$R$  = poloměr otáčení

$\tau$  = perioda jedné otočky



## Disperzní systémy – klasifikace

4/23  
k12

### Interakce:

- lyofilní disperze (částice smáčí disperzní prostředí) ve vodě: hydrofilní
- lyofobní disperze (částice nesmáčí disperzní prostředí) ve vodě: hydrofobní
- volné – částice daleko od sebe, neinteragují
- vázané – částice interagují („slepí se“) (gel)

## Rychlost sedimentace

8/23  
k12

Hustota částic =  $\rho_1$

Hustota disperzního prostředí =  $\rho$

Viskozita disperzního prostředí =  $\eta$

Objem částice =  $V_1$

Koeficient tření =  $f$

Rychlost sedimentace =  $v$

### V poli tíže:

Sílu musíme korigovat o vztlak (podle Archimedova zákona):

$$F = V_1(\rho_1 - \rho)g, \quad v = \frac{F}{f} = \frac{V_1(\rho_1 - \rho)g}{f}$$

Kulové částice:  $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3, f = 6\pi\eta r$  (Stokes)

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

**V centrifuze:** místo  $g$  použijeme  $R\omega^2$

(typicky 1000g – 10 000g, ultracentrifuga až 10<sup>6</sup>g)

Malé částice sedimentují pomalu.

Molekuly taky sedimentují (velmi pomalu): obohacování uranu centrifugací UF<sub>6</sub>(g).



## Sedimentační rovnováha

9/23  
k12

### Z Boltzmannovy pravděpodobnosti

Ideální roztok: koncentrace  $\propto$  Boltzmannova pravděpodobnost  $\Rightarrow$

$$c(r) = c_0 \exp\left(\frac{-U(r)}{k_B T}\right)$$

V tíhovém poli je to barometrická rovnice:

$$c(h) = c(0) \exp\left(\frac{-\Delta m g h}{k_B T}\right)$$

V centrifuze o úhlové frekvenci  $\omega = 2\pi \times$  frekvence:

$$c(r) = c(0) \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\Delta m (R\omega)^2}{k_B T}\right)$$

kde  $\Delta m = V_1(\rho_1 - \rho)$

## Příklad – pokračování

[xcat centrifuge.eu] 13/23  
k12

$$\begin{aligned} v &= \frac{2r^2}{9\eta}(\rho_{\text{protein}} - \rho_{\text{voda}})a \\ &= \frac{2 \times (3.278 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{9 \times 0.891 \times 10^{-3} \text{ Pa s}} \times 353 \text{ kg m}^{-3} \times 315827 \text{ m s}^{-2} \\ &= 2.99 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} = \underline{1.08 \text{ mm h}^{-1}} \end{aligned}$$

Tloušťka, ve které klesne koncentrace na 1/e

$$\exp\left(\frac{-h\Delta\rho V_1 a}{k_B T}\right) = \exp(-1)$$

$$h = \frac{k_B T}{\Delta\rho V_1 a} = \frac{1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{353 \text{ kg m}^{-3} \times 1.476 \times 10^{-25} \text{ m}^3 \times 315827 \text{ m s}^{-2}} = 0.25 \text{ mm}$$

$\Rightarrow$  lze očekávat dobrou sedimentaci

## Sedimentační rovnováha

10/23  
k12

### Z rychlostí sedimentace a difuze

$$v_{\text{sedimentace}} = \frac{F}{f} = -\frac{\nabla U}{f}$$

$$v_{\text{difuze}} = \frac{J}{c} = -\frac{D \nabla c}{c} = -D \nabla \ln c = -\frac{k_B T}{f} \nabla \ln c$$

$$v_{\text{sedimentace}} + v_{\text{difuze}} = 0 \Rightarrow c = c_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

Nechť  $\mu$  je na 1 částici (ne mol). Aproximace nekonečného zředění:

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln(c/c^{\text{st}}) \Rightarrow v_{\text{difuze}} = -\frac{1}{f} \nabla \mu$$

Pak

$$v_{\text{sedimentace}} + v_{\text{difuze}} = 0$$

je ekvivalentní vztahu

$$U + \mu = \text{const}$$

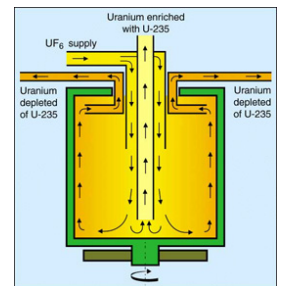
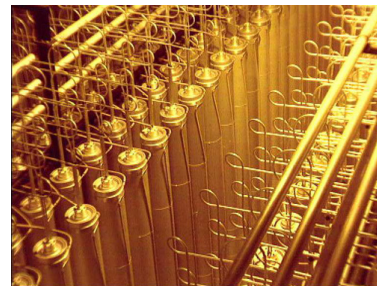
Před časem jsme naopak **předpokládali**, že  $U + \mu = \text{const}$ , a z toho **odvodili**  $D = k_B T / f$ .

## Obohacování uranu

+ 14/23  
k12

**Příklad.** O kolik se maximálně obohatí uran (z  $^{238}\text{U}$  na  $^{235}\text{U}$ ) v ultracentrifuze obsahující plynný  $\text{UF}_6$  za teploty  $T = 350 \text{ K}$ ? Otáčky jsou  $90\,000 \text{ min}^{-1}$ , na obvodu je nadzvuková rychlost (počítejte  $500 \text{ m s}^{-1}$ ). V přírodním uranu je  $0.71\%$   $^{235}\text{U}$  a zbytek je  $^{238}\text{U}$ .

$$R = 5.3 \text{ cm}, \omega = 9425 \text{ s}^{-1} \Rightarrow 0.13\%$$



## Příklad

11/23  
k12

Rovnovážná koncentrace monodisperzních olejových kapiček (stabilizovaných aniontovým surfaktantem) v kvetě  $10 \text{ cm}$  vysoké je dvojnásobná u povrchu než u dna. Vypočítejte průměr kapiček. Teplota je  $25^\circ \text{ C}$ , hustota vody je  $0.997 \text{ g cm}^{-3}$ , hustota oleje je  $0.920 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$c(h) = c(0) \exp\left(\frac{-\Delta m g h}{k_B T}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta m = -\ln \frac{c(h)}{c(0)} \times \frac{k_B T}{g h} = -\ln 2 \times \frac{1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{9.81 \text{ m s}^{-2} \times 0.1 \text{ m}} = -2.91 \times 10^{-21} \text{ kg}$$

$$\Delta m = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta \rho = \frac{\pi}{6} d^3 \Delta \rho$$

$$\Delta \rho = 920 \text{ kg m}^{-3} - 997 \text{ kg m}^{-3} = -77 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\Rightarrow d = \sqrt[3]{\frac{6\Delta m}{\pi \Delta \rho}} = \sqrt[3]{\frac{6 \times (-2.91 \times 10^{-21} \text{ kg})}{\pi \times (-77 \text{ kg m}^{-3})}} = 4.16 \times 10^{-8} \text{ m} \doteq \underline{42 \text{ nm}}$$

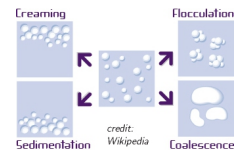
## Stabilita disperzí

15/23  
k12

Disperze jsou termodynamicky metastabilní (velká plocha rozhraní)

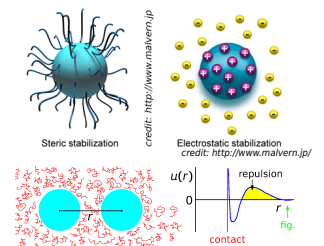
### Zánik disperze:

- sedimentace (usazování), creaming (vzplývání)
- flokulace (vratně), koagulace (nevratně)
- koalescence (splývání kapek)
- Ostwaldovo zrání (podle Kelvinovy rovnice)



### Stabilizace:

- elektrická dvojrvtvost DLVO teorie (viz dále)
- sterická (adsorpce makromolekul v dobrém rozpouštědle)
- depletion (makromolekuly mezi)
- elektrosterická
- kinetická (ve viskózním prostředí)



## Příklad

[xcat centrifuge.eu] 12/23  
k12

Uvažujme globulární protein o molekulové hmotnosti  $120 \text{ kDa}$ . Jaká je rychlost sedimentace v centrifuze o rotující rychlost  $24\,000 \text{ RPM}$  v bodě  $R = 5 \text{ cm}$  od osy rotace? Hustota proteinu je  $1.35 \text{ g cm}^{-3}$ , viskozita vody je  $0.891 \text{ mPa s}$ , hustota vody  $0.997 \text{ g cm}^{-3}$ . Zabrání difuze sedimentaci za teploty  $25^\circ \text{ C}$ ?

$$\omega = 2\pi \times \frac{24000}{\text{min}} = 2\pi \times \frac{24000}{60 \text{ s}} = 2\pi \times 400 \text{ s}^{-1} = 2513 \text{ s}^{-1}$$

$$a = \omega^2 R = 315827 \text{ m s}^{-2}$$

$$V_1 = \frac{M}{N_A \rho_{\text{protein}}} = \frac{120 \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1350 \text{ kg m}^{-3}} = 1.476 \times 10^{-25} \text{ m}^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}} = 3.278 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\Delta \rho = 1350 \text{ kg m}^{-3} - 997 \text{ kg m}^{-3} = 353 \text{ kg m}^{-3}$$

## DLVO teorie

16/23  
k12

Дерягин (Derjaguin, Deryagin) + Landau (Ландау), Verwey (Verweij) + Overbeek.

- odpuzování nabitých povrchů stíněných Gouyovou-Chapmanovou difúzní vrstvou koloid stabilizuje
- přitahování způsobené disperzními (Londonovými) silami se snaží částice „slepit“

Stabilita je daná poměrem obou sil

- povrchový náboj koloid stabilizuje
- disperzní síly koloid destabilizují

## DLVO teorie: Elektrostatické odpuzování

17/23  
k12

Difúzní (Gouy-Chapman) vrstva, 1:1 elektrolyt, malé  $\phi e/k_B T$ :

$$\phi = \phi_0 e^{-x/\lambda}, \text{ kde } \lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2cF^2}}$$

Povrchový náboj = mínus náboj vrstvy,

$$\sigma = - \int_0^\infty (\rho_+ - \rho_-) dx = - \int_0^\infty cF \left\{ \exp\left[-\frac{\phi(x)e}{k_B T}\right] - \exp\left[\frac{\phi(x)e}{k_B T}\right] \right\} dx$$

Pro malé  $\frac{\phi(x)e}{k_B T}$ :  $\sigma \approx \int_0^\infty 2cF \frac{\phi(x)e}{k_B T} dx = 2\lambda cF \phi_0 \frac{e}{k_B T} = \frac{\epsilon}{\lambda} \phi_0$

$\epsilon/\lambda$  = kapacita Gouyovy-Chapmanovy dvojevrstvy (na jednotku plochy)

Energie (na jednotku plochy rozhraní) povrchového náboje  $\sigma$  v potenciálu  $\phi_0$  je v superpoziciční aproximaci (proto  $2 \times$  - nepřesná úvaha!)

$$E_{elst} = 2\sigma\phi_0 e^{-d/\lambda} = 2 \frac{\lambda \sigma^2}{\epsilon} e^{-d/\lambda} = 2 \frac{\epsilon \phi_0^2}{\lambda} e^{-d/\lambda}$$

Vztahy pro nerovinná rozhraní jsou složitější, vždy však obsahují  $e^{-d/\lambda}$

## DLVO: case study

[plot/dlvo.sh] 21/23  
k12

Disperze oxidu titaničitého v  $\otimes$  NaCl.

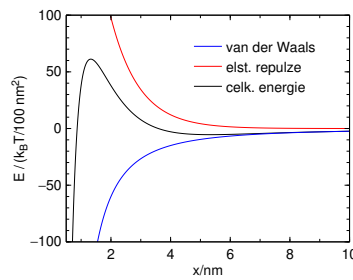
$$A(\text{TiO}_2) = 19.5 \times 10^{-20} \text{ J}, A(\text{H}_2\text{O}) = 3.7 \times 10^{-20} \text{ J} \Rightarrow A \approx 6.2 \times 10^{-20} \text{ J}$$

● vzorce pro rovinná rozhraní

$k_B T$  = tepelné „kvantum“

● energie vyjádřena v jednotkách  $k_B T$  na  $100 \text{ nm}^2$

● obrázek:  $\phi_0 = 0.15 \text{ V}$ ,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$



bariéra  $60 k_B T / 100 \text{ nm}^2$   
 $e^{-E/k_B T} = e^{-60} = 1 \times 10^{-26}$

↓  
krychličky o hraně  $10 \text{ nm}$  budou stabilní

Velmi zhruba:  
stabilní pro bariéru  $> 25 k_B T$

$$e^{-25} \approx 10^{-11}$$

## van der Waalsovy síly

18/23  
k12

Pro 2 molekuly ve vzdálenosti  $r$  ( $r \gg$  překryv orbitalů) energie interakce ubývá jako  $\propto 1/r^6$ :

$$u(r) = -\frac{C}{r^6}$$

● náboj-náboj:  $u \propto 1/r$

● dipól-náboj:  $u \propto 1/r^2$  (pevná orientace dipólů)

● dipól-dipól:  $u \propto 1/r^3$

● volně rotující dipól-volně rotující dipól:  $u \propto 1/r^6$

● dipól-indukovaný dipól:  $u \propto 1/r^6$

● Londonova (disperzní) síla (fluktuující dipól-indukovaný dipól):  
fluktuační  $\Rightarrow$  dipól  $\Rightarrow$  el. pole  $\propto 1/r^3 \Rightarrow$  indukovaný dipól  $\propto 1/r^3 \Rightarrow u \propto 1/r^6$   
Zpravidla nejvýznamnější

● Londonova síla pro  $r \gg 1 \mu\text{m}$ :  $u \propto 1/r^7$ .

## DLVO: case study - odhad poločasů nestability

22/23  
k12

● Difuzivita kulové částice o průměru  $2R = 10 \text{ nm}$  (Stokesův vzorec):

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6\pi \times 0.89 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1} \times 5 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

● Jsou-li částice od sebe řádově  $r = R$  daleko, je typický čas setkání

$$\tau \approx \frac{r^2}{6D} = \frac{(5 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{6 \times 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 1 \times 10^{-7} \text{ s}$$

● Je-li pravděpodobnost překonání bariéry rovna  $\pi = e^{-25} = 10^{-11}$ , dostanu typickou škálu flokulace:

$$\frac{\tau}{\pi} \approx 10000 \text{ s} \approx \text{hodiny}$$

## DLVO teorie: van der Waalsovy síly

19/23  
k12

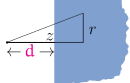
$$u(r) = -\frac{C}{r^6}$$

Jednotlivé příspěvky považujeme za nezávislé (platí s přesností 80 až 90 %)

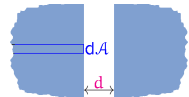
Pro dvě tělesa sečteme (zintegrujeme); např. pro štěrbinu:

Nejprve bod-povrch (poloprostor):

Dále přes sloupeček o ploše  $dA$ :



$$u_{stěna}(d) = -\mathcal{N}C \frac{2\pi}{12d^3}$$



$$E_{vdW} = -\frac{\pi \mathcal{N}^2 C}{12d^2} = -\frac{A}{12\pi d^2}$$

(na jednotku plochy)

$\mathcal{N} = N_A n/V$  = číselná hustota

$A = (\pi \mathcal{N})^2 C$  je Hamakerova konstanta dané látky,  $[A] = \text{J}$

Dvě R-koule, povrchy  $d$  od sebe, první člen rozvoje pro  $d \ll R$ :  $E_{vdW} = -\frac{AR}{12\pi d}$

## DLVO: závěry

23/23  
k12

● velmi malá vzdálenost povrchů: přitahování (adheze)

● velmi velká vzdálenost povrchů: rychle ubývající přitahování

● střední vzdálenost při vhodných hodnotách potenciálu: energetická bariéra

Výška bariéry a tedy i stabilita se zvyšuje při:

● zvýšení potenciálu (povrchového náboje) (v abs. hodnotě)

● snížení koncentrace solí (prodlouží se dosah repulze)

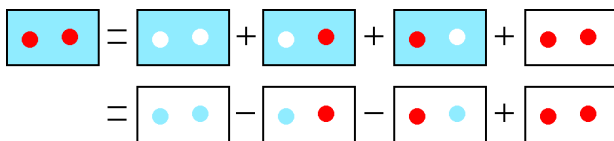
## DLVO: koloid v prostředí

20/23  
k12

Křížová interakce mezi médii,

$$u_{12}(r) = -\frac{C_{12}}{r^6}, \quad A_{12} = \pi^2 \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 C_{12}$$

Částice z 2 v materiálu 1 ( $0$  = částice daleko od sebe)



$$A_{1/2} = A_{11} - 2A_{12} + A_{22}$$

Aproximace (kombinační pravidlo):

$$A_{12} \approx \sqrt{A_{11} A_{22}}$$

Potom

$$A_{1/2} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$$