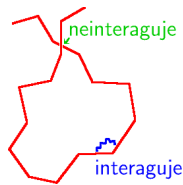


## Roztoky polymerů

1/15  
k13

Model **ideálního řetězce**:

- články řetězce spojeny ohebně (vazby, úhly, torze)
- články dostatečně daleko od sebe již neinteragují (rozumí se efektivní interakce zprostředkovaná rozpouštědlem)



= náhodná procházka (s protínáním) = trajektorie Brownova pohybu

Brownův pohyb:  $\langle r^2 \rangle = 6D\tau$ , čas  $\tau$  odpovídá počtu článků  $N$   
 $\Rightarrow$  velikost klubka  $\propto N^{1/2}$

**Lepší modely:**

- odpudivé síly  $\rightarrow$  vyloučený objem (články se nepřekrývají)
- přitažlivé síly  $\rightarrow$  „záporný vyloučený objem“ (články se na sebe lepí)

## Roztoky polymerů II

2/15  
k13

**dobré rozpouštědlo** – lyofilní polymer, články se (efektivně) odpuzují, řetězec se poněkud rozplete = náhodná procházka bez protínání – velikost klubka  $\propto N^{1.7}$

**entropická (sterická) repulze**  
 – klubka v dobrém rozpouštědle se odpuzují z důvodu vyloučeného objemu

**theta-rozpouštědlo** – přitažlivé a odpudivé interakce se vyrovnají (články řetězce interagují s rozpouštědlem stejně jako navzájem)  $\approx$  ideální řetězec – velikost klubka  $\propto N^{1/2}$

**špatné rozpouštědlo** – lyofobní polymer, články se (efektivně) přitahují, řetězec se sbalí do malého objemu (s určitým podílem rozpouštědla mezi) – velikost klubka  $\propto N^{1/3}$

**ne-rozpouštědlo** – žádné rozpouštědlo mezi řetězci – velikost  $\propto N^{1/3}$

## Elektroosmóza

5/15  
k13

Smoluchowského (též Helmholtzova-Smoluchowského) rovnice:

$$v = \frac{\epsilon \zeta \mathcal{E}}{\eta} \quad \text{též pomocí mobility: } u = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (1)$$

Elektrický proud plochou průřezu  $\mathcal{A}_0$ :  $I = \mathcal{A}_0 \epsilon \kappa = \mathcal{A}_0 \frac{U}{L} \kappa$  ( $\kappa$  = konduktivita)

Objemový průtok:  $\frac{dV}{dt} = v \cdot \mathcal{A}_0$

$$\frac{dV/dt}{I} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta \kappa} \quad (2)$$

Rov. (1) platí i pro elektroforézu s koeficientem  $\frac{2}{3}$ , jestliže jsou-li částice dost velké a daleko od sebe ( $\gg \lambda$ ). Pro malé částice přechází v iontovou vodivost,  $u \propto 1/\eta$ .

Rov. (1) a (2) se používají k měření  $\zeta$

Stabilita koloidu vyžaduje  $|\zeta|$  aspoň zhruba 40 mV.

**Izoelektrický bod**: taková koncentrace iontů/pH, že  $\zeta = 0$  ( $\approx$  částice není nabitá) – typické pro polyelektrolyty (např. proteiny, které obsahují jak  $-NH_2$ , tak  $-COOH$ ). Nejmenší odpuzování – nejlépe se svinuje.

**Příklad**: pohybují se bublinky v mýdlové vodě ke katodě nebo anodě?

$\text{katoda} \leftarrow \text{anoda}$

## Elektrokinetické jevy

[vlc show/hgheart.mov] 3/15  
k13



● elektroosmóza – pohyb iontového roztoku pórzním materiálem pod vlivem el. napětí  
 projev: elektroosmotický tok / elektroosmotický tlak (elevace)

● opačně: potenciál proudění – vznik napětí při proudění

● elektroforéza – pohyb koloidu v iontovém roztoku

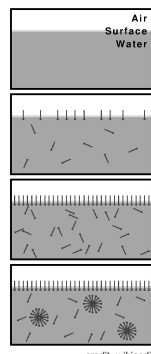
● opačně: sedimentační potenciál či proud

Nesměšujte s elektrokapilárním jevem (změna povrchového napětí např. rtuť při změně potenciálu)

video: jchemed.chem.wisc.edu

## Micely

7/15  
k13



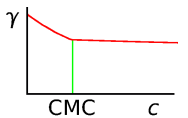
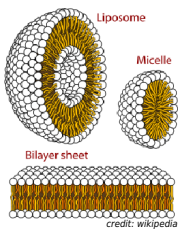
**Micela** = obvykle kulovitý útvar tvořený surfaktantem a stabilizovaný:

- lyofilní interakcí (s rozpouštědlem)
- lyofobní interakcí (vnitřek micely)

**Vznik**: roztok  $\rightarrow$  mikroagregace  $\xrightarrow{CMC}$  micela  $\rightarrow$  válcovité či laminární micely, kapalné krystaly ap.

**kritická micelární koncentrace (CMC)** = počátek vzniku micel („víc se jich na povrch nevejde“), zlom na křivce  $\gamma$  vs.  $c$  (zlom je trochu zakulacený – CMC není fázový přechod)

**Obrácená** (inverzní) micela (máslo)



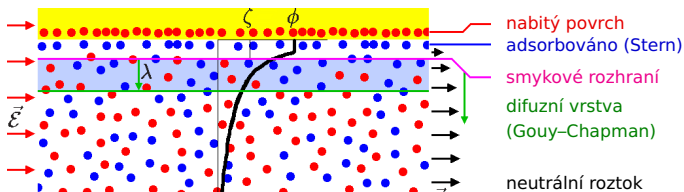
**Solubilizace** – schopnost micel absorbovat lyofobní látky

**Detergence** – praní, surfaktanty solubilizují hydrofobní špínu na povrchu

## Elektroosmóza

4/15  
k13

**smykové rozhraní** (pohybové rozhraní, *shear plane*, *slipping plane*) = plocha dělící pohybující se kapalinu od nepohyblivé u povrchu



Povrchový náboj =  $\sigma$ , intenzita el. pole =  $\mathcal{E}$  (rovnoběžně), viskozita =  $\eta$

Tečná el. síla na jednotku plochy:  $\sigma \mathcal{E} = \eta \frac{v}{\lambda} \Rightarrow$  rychlost  $v = \frac{\sigma \mathcal{E} \lambda}{\eta}$

Kapacita dvojvrstvy (na j. plochy)  $C/A = \epsilon/\lambda$

$$\sigma = \frac{C}{A} \zeta = \frac{\epsilon}{\lambda} \zeta \Rightarrow v = \frac{\epsilon \mathcal{E}}{\eta} \zeta$$

potenciál na smykovém rozhraní =  $\zeta$  = **zeta-potenciál** = elektrokinetický potenciál

## Vsuvka: klasifikace fázových přechodů

[showvid -d9 pic/harddisks vid] + 8/15  
k13

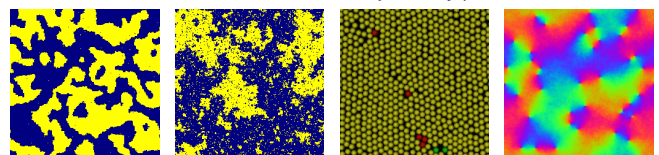
1. druhu: zlom na  $G$ , skok v entalpii, hustotě aj. (krystalizace, var)
2. druhu: (Ehrenfest)/spojité: zlom v entalpii, hustotě, vyšší derivace skok; nyní i: vyšší derivace divergují (kritický bod [CP], Curieův bod, lambda-přechod He, perkolace)

● Kosterlitz-Thouless: všechny derivace spojité; např.:  $f(x) = \begin{cases} e^{-1/x} & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \leq 0 \end{cases}$   
 (některé 2D systémy; nově zahrnuto pod spojité)

Zesklennění (*glass transition*) = viskozita  $> 10^{12}$  Pa s – není fázový přechod

Vznik micel (v CMC) není fázový přechod

Krystalizace micel (do laminární/fibrilární fáze) je fázový přechod 1. druhu



1. druh

2. druh (CP)

1. druh (?)

$\infty$ . řád

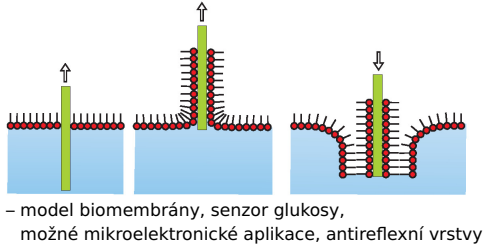
## Dvojvrstva

9/15  
k13

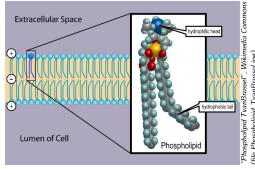
Dvě vrstvy surfaktantu; buněčná membrána = fosfolipidická dvojvrstva („slepená“ hydrofobními konci), obv. 2D kapalina

**vesikl** (angl. *vesicle*, č-s i vesikula, vezikl, vezikula); z dvojvrstvy, obsahuje kapalinu uvnitř lysosom (lyzozom), vakuola, transportní vesikl... umělý liposom: cílený transport léků

**filmy Langmuira a Blodgettové**: více (dvoj)vrstev, obv. 2D krystal



- model biomembrány, senzor glukosy, možné mikroelektronické aplikace, antireflexní vrstvy

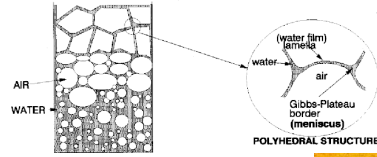


## Pěny

13/15  
k13

Plyn v kapalině

- vlhké pěny (kulovité bubliny)
- suché pěny (mnohostěny, 12-14)
- Plateauova pravidla (zákony)
- Gibbovy-Plateauovy kanálky



Stabilizace povrchově aktivními látkami (pěnotvorná činidla): detergenty, proteiny, prášky

Zánik: vytékání kapaliny, vypařování, Ostwaldovo zrání, protržení filmů

Suché pěny: např. pěnový polystyren

credits: <http://galerie.albumfotek.cz/krvavydedek/>, Kim&Kim

## Gely

10/15  
k13

Souvislá (perkolovaná) 3D síť dispergovaná složky (i prostředí), v klidu netečou

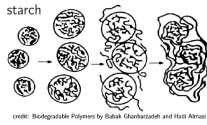
Obecně **lyogel**, ve vodě **hydrogel**, vyschlý **xerogel** (malý podíl vzduchu)

reverzibilní (vratný) gel  $\begin{matrix} \text{sušení} \\ \updownarrow \\ \text{bobtnání} \end{matrix}$  xerogel

někdy se reverzibilita vztahuje k procesu sol  $\rightleftharpoons$  gel

**Vznik gelů:**

- želatinizací (gelatinizací) roztoků makromolekul:
  - zesítnění chemickou vazbou
  - asociace (vdW, vodíkové vazby)
  - krystalické styčné body
  - geometrické síťování (propletení, *entanglement*)



- destabilizací (obv. lyofobních) solů se zesítněním (ne koagulací)

želatinizace pokračuje stárnutím gelu  
synerese = vypuzování kapaliny (jogurt)



## Gely

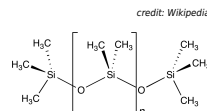
11/15  
k13

**Mechanické vlastnosti gelů:**

- elasticitu (málo kovalentních spojů)
- tixotropie (reverzibilní slabé spoje)

**Hydrogely:**

- kontaktní čočky (polyakrylamidy, „silikon“ – propustný pro kyslík  $\uparrow$ )
- pleny (polyakrylát sodný,  $[-CH_2-CH(COONa)-]_n$ ) nabitě řetězce se odpuzováním napimují a tvoří dutiny
- biomateriál – implantáty (silikon), léčení pro růst tkání



credit: Wikipedia

## Atmosférické aerosoly

15/15  
k13

**troposféra**

- mraky
  - kap(ič)ky obv. obsahují nukleární jádra (často soli jako  $(NH_4)_2SO_4$ ) polarizovatelné anionty se shromažďují na povrchu kapiček
- pevné aerosoly
  - nejstabilnější jsou částice  $\approx 300$  nm: **PM = Particulate Matter**
  - menší částice rychle difundují a adsorbují se
  - větší sedimentují
  - menší než cca  $10 \mu m$  (PM10, míní se aerodynamický průměr) se nezachytí v nose, dostávají se až do plicních sklípků a (menší) se mohou dostat až do krve
- smog (< *smoke and fog*): **VOC = Volatile Organic Compound**
  - Londýnského typu (kouř, mlha,  $SO_2$ ), redukční; vog = volcanic smog
  - fotochemický smog (L.A.):  $NO_2 + VOC + h\nu \rightarrow O_3 + \dots$ , oxidační

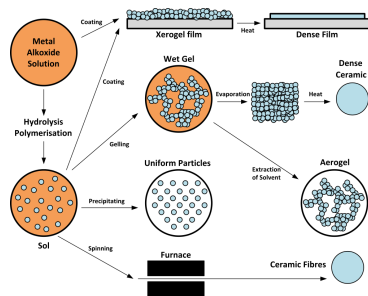
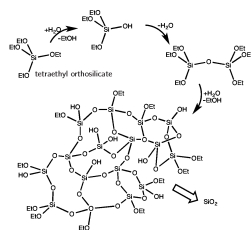
**stratoféra**

- saze (vznášejí se vlivem ohřevu slunečním zářením)
- sopečný popel,  $SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$  ( $\rightarrow$  ochlazení)
- nukleární zima (saze), vulkanická zima (popel,  $SO_x$ )

## Gely

12/15  
k13

**Sol-gel proces:** syntéza koloidních částic v kapalně fázi, želatinizace a následná výroba různých pevných materiálů (keramika, vrstvy, vlákna aj.)



credit: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel#/media/File:Sol-Gel\\_Scheme.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel#/media/File:Sol-Gel_Scheme.svg)

**Aerogel** = xerogel s velmi malou hustotou (superkritické sušení), silikagel až  $1.9 \text{ g dm}^{-3}$ ; alumina; aerografít  $0.18 \text{ g dm}^{-3}$  – pevnost v tahu 1 kPa

**Použití:** izolace, adsorbent, Čerenkovův detektor