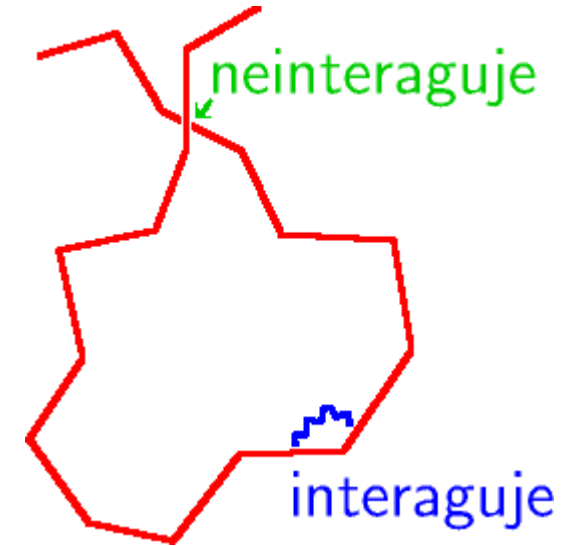


Model **ideálního řetězce**:

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



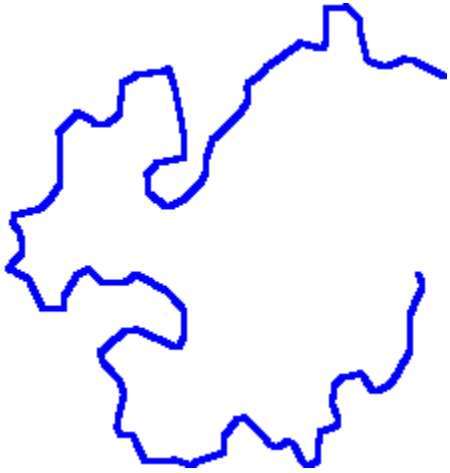
= náhodná procházka (s protínáním) = trajektorie Brownova pohybu

Brownův pohyb:  $\langle r^2 \rangle = 6D\tau$ , čas  $\tau$  odpovídá počtu článků  $N$

⇒ velikost klubka  $\propto N^{1/2}$

**Lepší modely:**

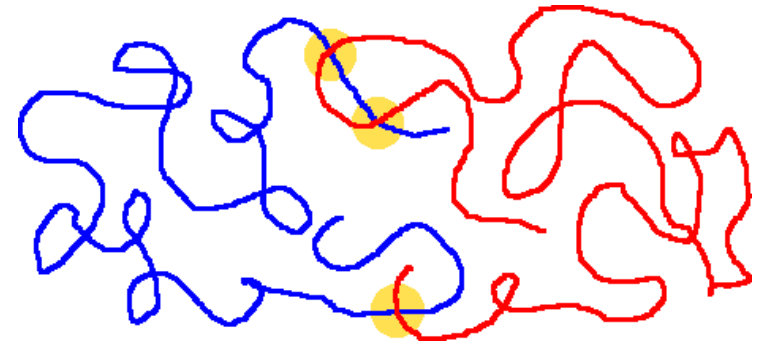
- odpudivé síly → vyloučený objem (články se nepřekrývají)
- přitažlivé síly → „záporný vyloučený objem“ (články se na sebe lepí)



**dobré rozpouštědlo** – lyofilní polymer, články se (efektivně) odpuzují, řetězec se poněkud rozplete = náhodná procházka bez protínání – velikost klubka  $\propto N^{1/1.7}$

**entropická (sterická) repulze**

– klubka v dobrém rozpouštědle se odpuzují z důvodu vyloučeného objemu



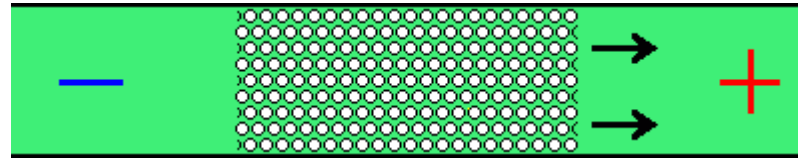
**theta-rozpouštědlo** – přitažlivé a odpuzivé interakce se vyrovnají (články řetězce interagují s rozpouštědlem stejně jako navzájem)  $\approx$  ideální řetězec – velikost klubka  $\propto N^{1/2}$



**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  $\propto N^{1/3}$



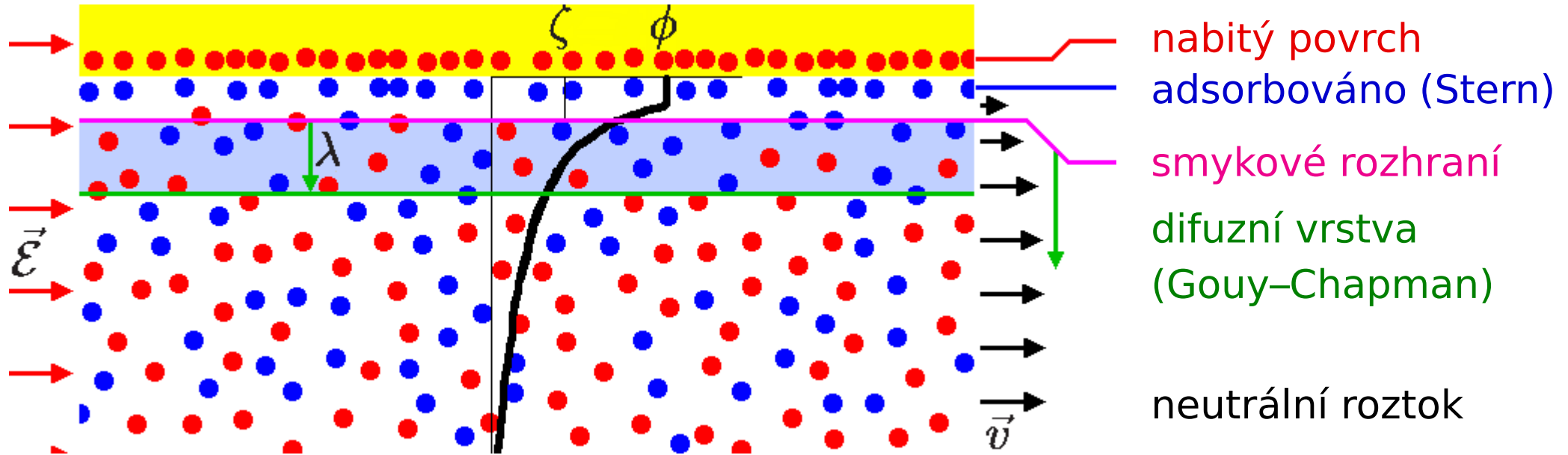
- elektroosmóza – pohyb iontového roztoku pórzním materiálem pod vlivem el. napětí  
projevy: elektroosmotický tok / elektroosmotický tlak (elevace)
- opačně: potenciál proudění – vznik napětí při proudění
- elektroforéza – pohyb koloidu v iontovém roztoku
- opačně: sedimentační potenciál či proud

---

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

video: [jchemed.chem.wisc.edu](http://jchemed.chem.wisc.edu)

**smykové rozhraní** (pohybové rozhraní, *shear plane*, *slipping plane*) = plocha dělicí 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

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  $\mathcal{A}_0$ :  $I = \mathcal{A}_0 \mathcal{E} \kappa = \mathcal{A}_0 \frac{U}{L} \kappa$  ( $\kappa$  = konduktivita)

Objemový průtok:  $\frac{dV}{d\tau} = v \mathcal{A}_0$

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

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  $\zeta$

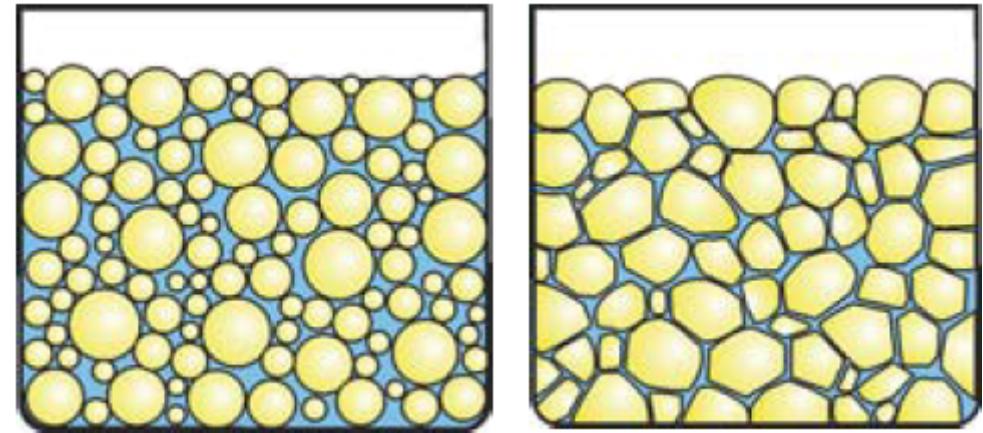
Stabilita koloidu vyžaduje  $|\zeta|$  aspoň zhruba 40 mV.

**Izoelektrický bod:** taková koncentrace iontů/pH, že  $\zeta = 0$  ( $\approx$  částice není nabitá) – typické pro polyelektrolyty (např. proteiny, které obsahují jak  $-\text{NH}_2$ , tak  $-\text{COOH}$ ). Nejmenší odpuzování – nejlépe se svinuje.

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

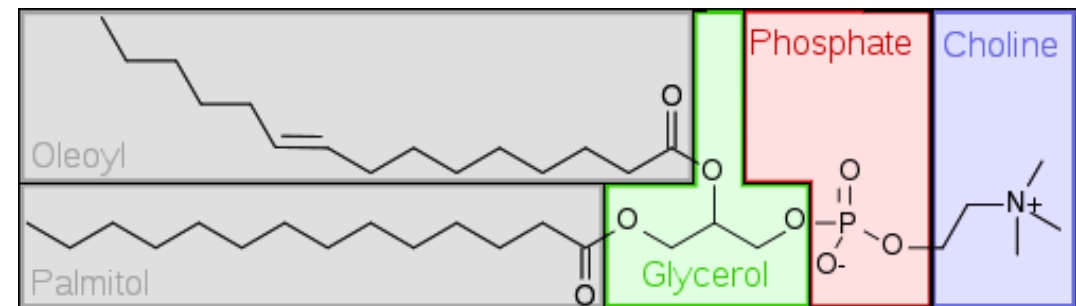
Typy:

- O/V (*oil-in-water*), přímá emulze: méně polární (olej) v polárnější kapalině (voda)
- V/O (*water-in-oil*), obrácená emulze



Určení typu – většina vlastností dána disperzním prostředím (el. vodivost, smáčení, rozpouštění barviv)

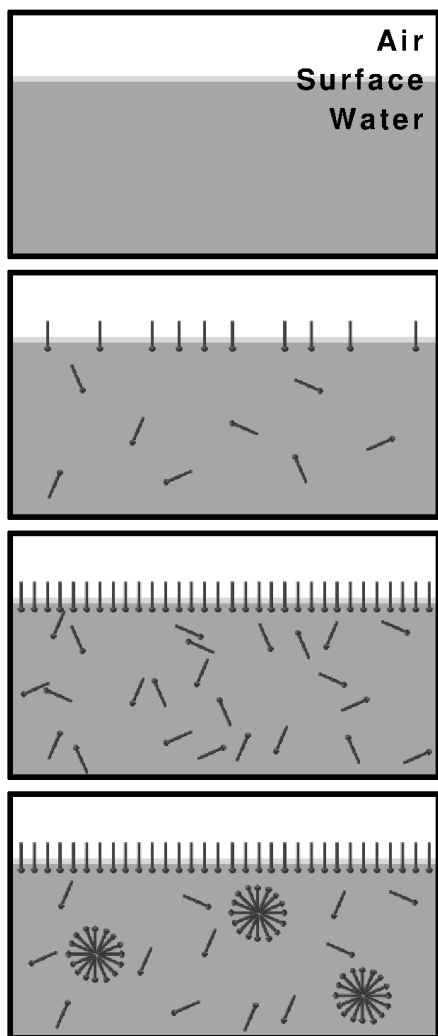
Koncentrované a vysoce koncentrované emulze nutno stabilizovat **emulgátorem** – povrchově aktivní látkou, např. lecitin (phosphatidylcholine)



credit: wikipedia

## Zánik:

flokulace (vznik agregátů – elst.), koalescence (splývání kapek), sedimentace (šlehačka – *creaming*)



credit: wikipedia

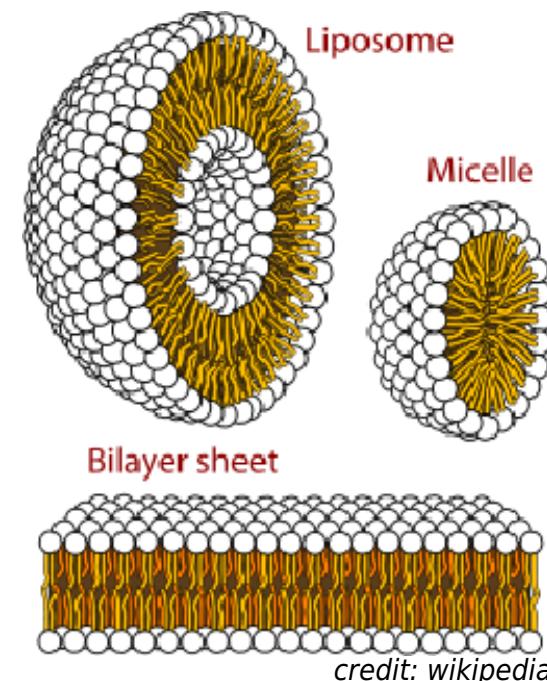
**Micela** = obvykle kulovitý útvar tvořený surfaktantem a stabilizovaný:

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

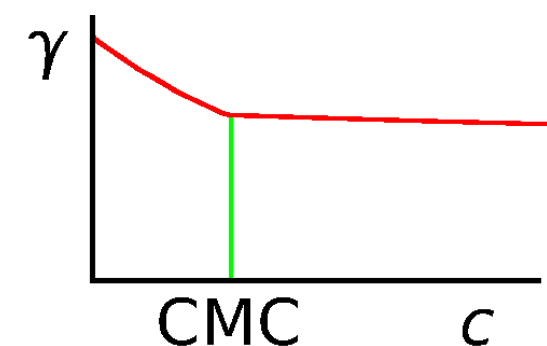
**Vznik:** roztok  $\rightarrow$  mikroagregace  $\xrightarrow{\text{CMC}}$  micela  $\rightarrow$  válcovité či laminární micely, kapalné krystaly ap.

**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)



credit: wikipedia



**Solubilizace** – schopnost micel absorbovat lyofobní látky

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

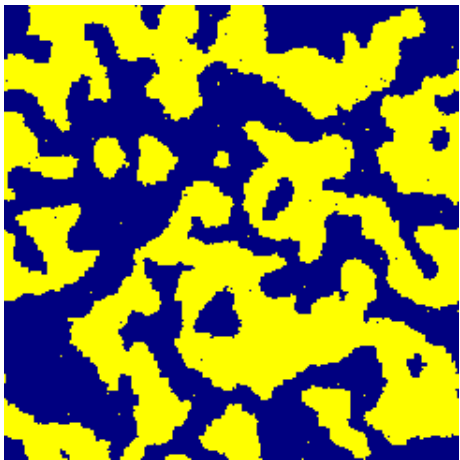
# Vsuvka: klasifikace fázových přechodů

- 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)

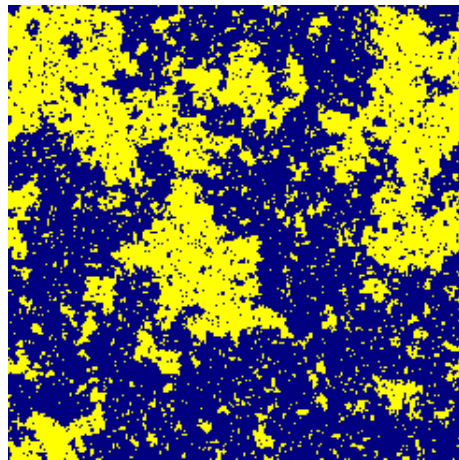
Zeskelnění (*glass transition*) = viskozita  $> 10^{12}$  Pa s – není fázový přechod

Vznik micel (v CMC) není fázový přechod

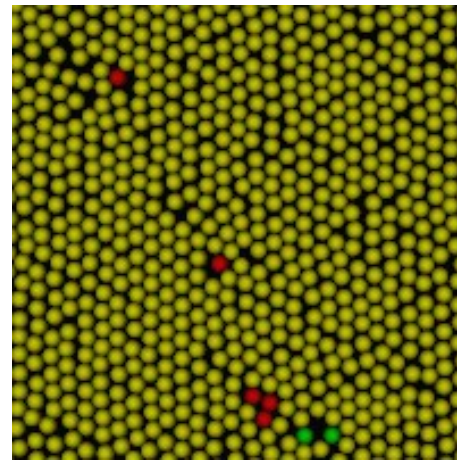
Krystalizace micel (do laminární/fibrilární fáze) je fázový přechod 1. druhu



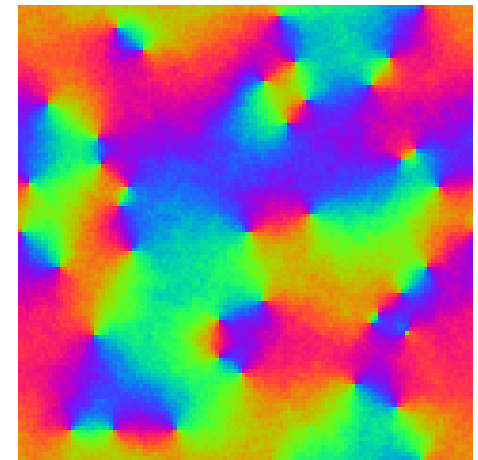
1. druh



2. druh (CP)



1. druh (?)

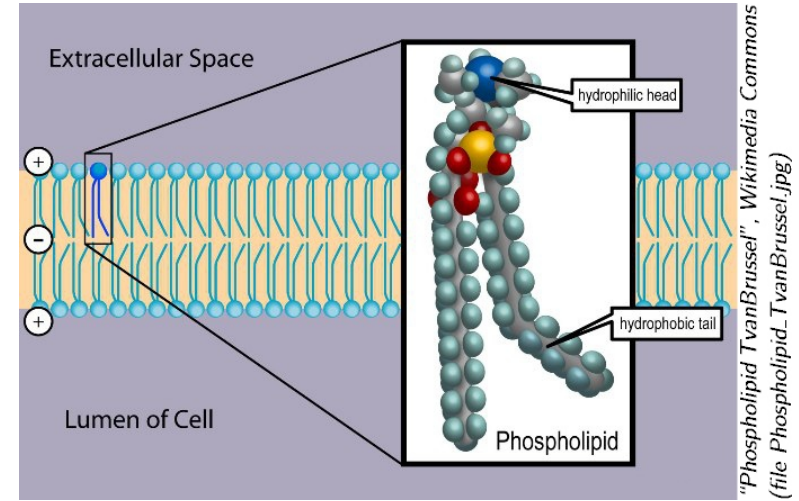


$\infty$ . řád

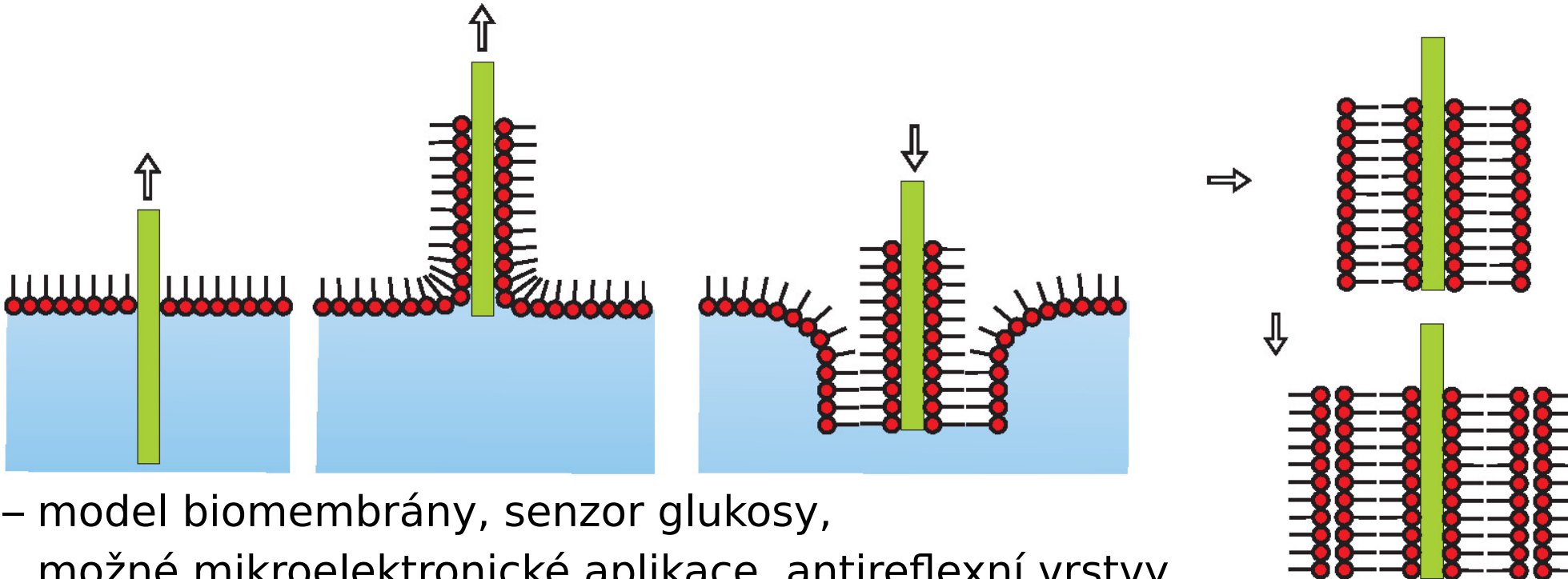


Dvě vrstvy surfaktantu; buněčná membrána = fosfolipidická dvojvrstva („slepená“ hydrofobními konci), obv. 2D kapalina

**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

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

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

reverzibilní (vratný) gel  $\xrightleftharpoons[\text{bobtnání}]{\text{sušení}}$  xerogel

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

## Vznik gelů:

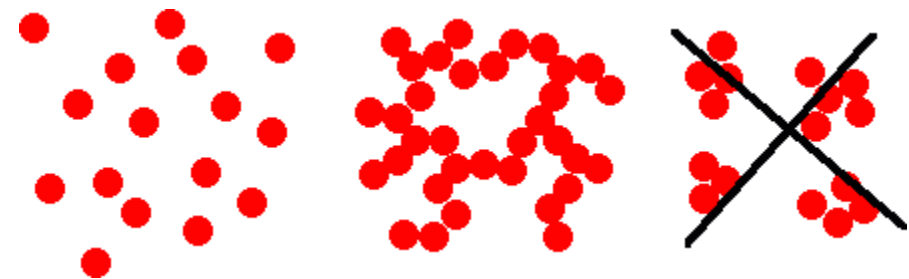
- želatinizací (gelatinizací) roztoků makromolekul:
  - zesítnění chemickou vazbou
  - asociace (vdW, vodíkové vazby)
  - krystalické styčné body
  - geometrické síťování (propletení, *entanglement*)

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

želatinizace pokračuje stárnutím gelu  
synereze = vypuzování kapaliny (jogurt)



credit: Biodegradable Polymers by Babak Ghanbarzadeh and Hadi Almasi



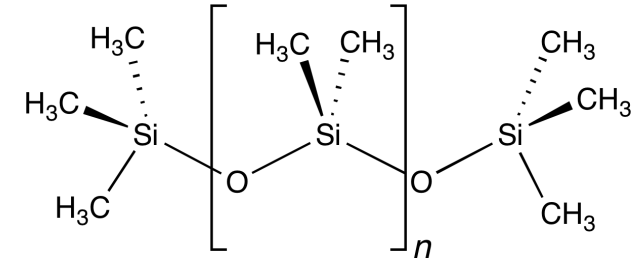
## Mechanické vlastnosti gelů:

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

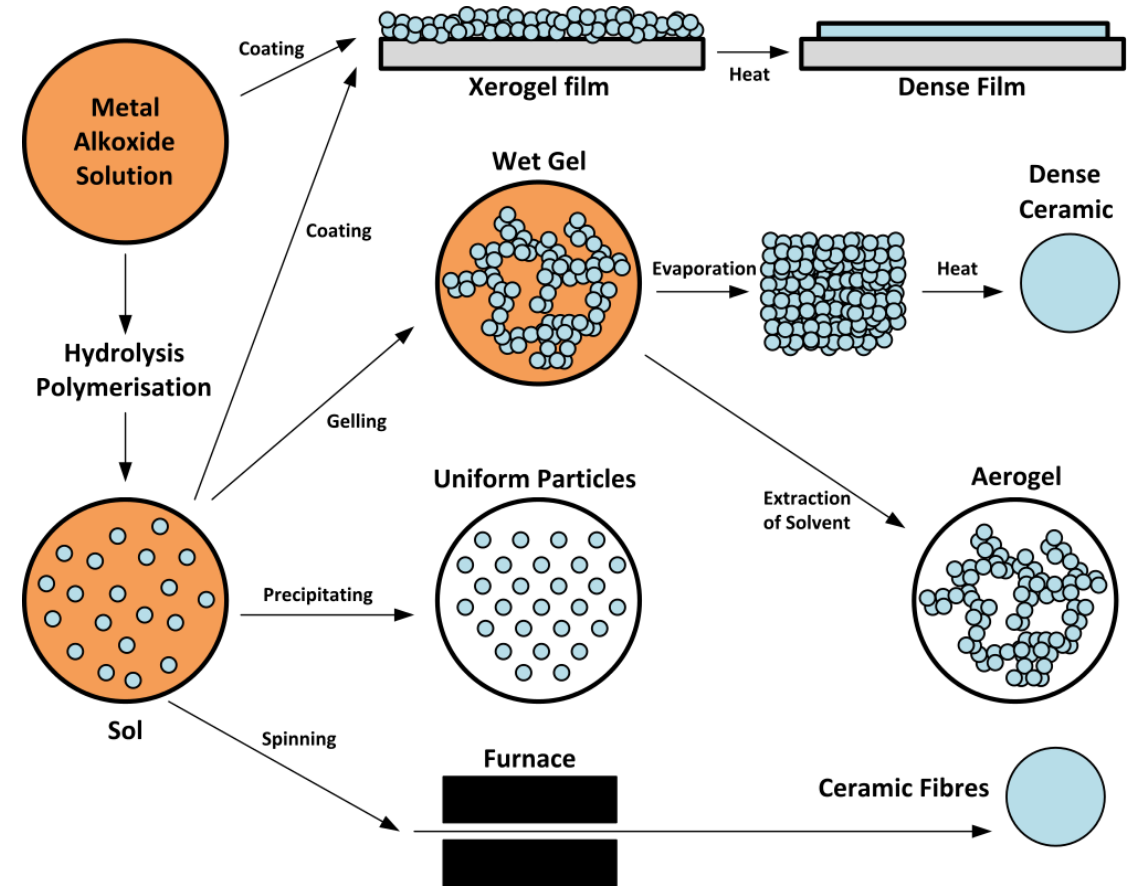
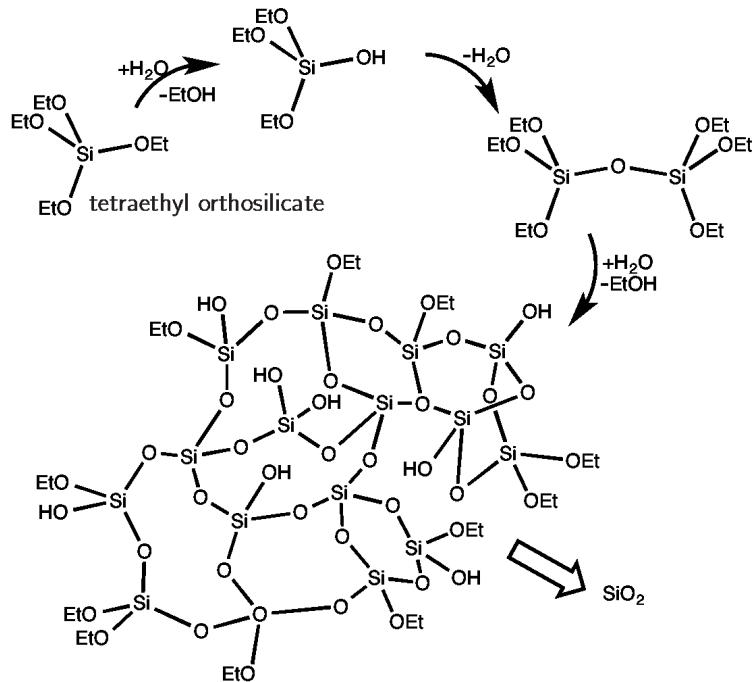
## Hydrogely:

- kontaktní čočky (polyakrylamidy, „silikon“ – propustný pro kyslík ↑)
- pleny (polyakrylát sodný,  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$ )  
nabité řetězce se odpuzováním napřimují a tvoří dutiny
- biomateriál – implantáty (silikon), lešení pro růst tkání

credit: Wikipedia



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



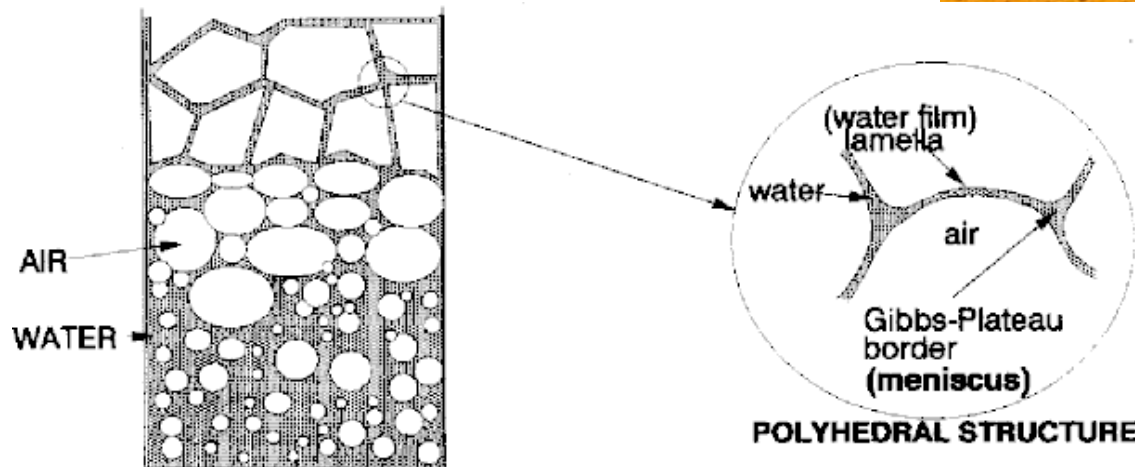
credit: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel#/media/File:Sol-Gel\\_Scheme.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel#/media/File:Sol-Gel_Scheme.svg)

**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

Plyn v kapalině

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



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

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

Suché pěny: např. pěnový polystyren

Kapalný podíl: mlhy (10 nm – 10  $\mu\text{m}$ )

Pevný podíl: dým (do 10  $\mu\text{m}$ ), prach (nad 10  $\mu\text{m}$ )

## Zánik:

● sedimentace (stabilizace: sluneční záření ohřívá částice)

● koagulace (stabilizace: náboj)

**Náboj částic:** rozprašování (tryska, moře), ionizace krátkovlnným zářením, rozměňování iontových krystalů

Aerosol hořlavých částic může vybuchnout (mouka, uhlíkový prach)

## troposféra

### ● mraky

kap(ič)ky obv. obsahují nukleační jádra (často soli jako  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )  
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  $10 \mu\text{m}$  (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,  $\text{SO}_2$ ), redukční; vog = volcanic smog
- fotochemický smog (L.A.):  $\text{NO}_2 + \text{VOC} + h\nu \rightarrow \text{O}_3 + \dots$ , oxidační

## stratoféra

### ● saze (vznášejí se vlivem ohřevu slunečním zářením)

### ● sopečný popel, $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ( $\rightarrow$ ochlazení)

nukleární zima (saze), vulkanická zima (popel,  $\text{SO}_x$ )