

jsou složené ze dvou (i více) fází (a také roztoky polymerů).

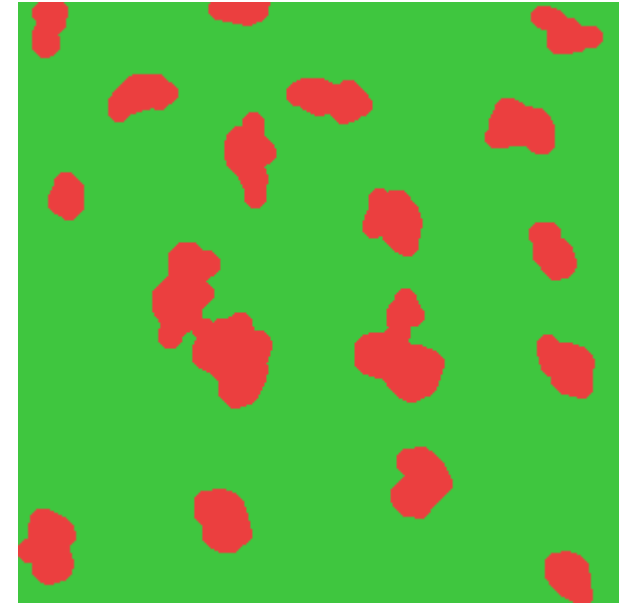
Zpravidla **dispergovaná fáze** ve **spojité fázi**

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, ...



- Vzhled: hrubé – 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 hrubostí ($D = k_B T / 6\pi\eta R$)
- Viskozita – větší než u spojitě 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/>

		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 ($r_x \gg r_y \approx r_z$)

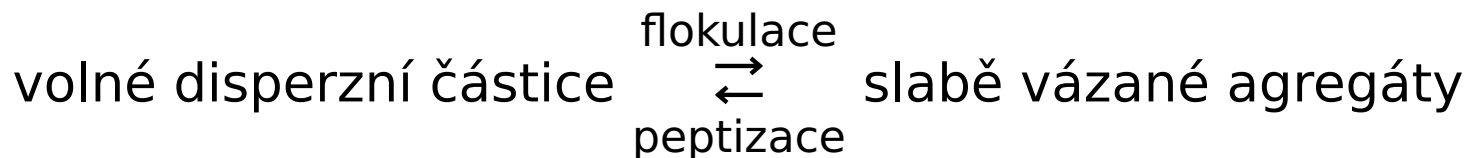
Interakce:

- 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)

- 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. dvojvrstva příliš tenká a nestabilizuje koloid (viz teorie DLVO), po vymytí iontů může dojít k oddělení krystalků – peptizaci.

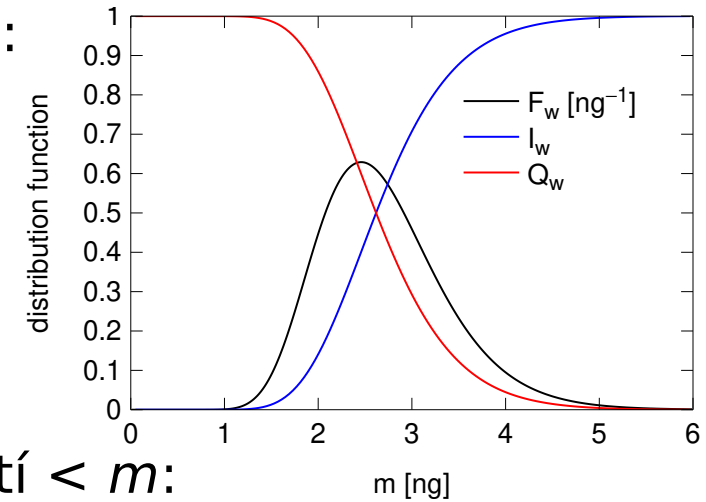
Agregace slabými silami:



Rozdělovací funkce

Hmotnostní diferenciální rozdělovací funkce $F_w(m)$:
podíl (pravděpodobnost = počet/(celkový počet))
částic s hmotnostmi v intervalu $(m, m + dm)$ je $F_w(m)dm$.

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



Integrální rozdělovací funkce: podíl částic s hmotnostmi $< m$:

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

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)

Potenciál vnějších sil (např. tíha) = U

Vnější síla: $\vec{F} = -\text{grad } U$

Tíhová síla (zrychlení = g):

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

Síla v odstředivce (centrifuze):

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

ω = úhlová (kruhová) frekvence

a = zrychlení

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

R = poloměr otáčení

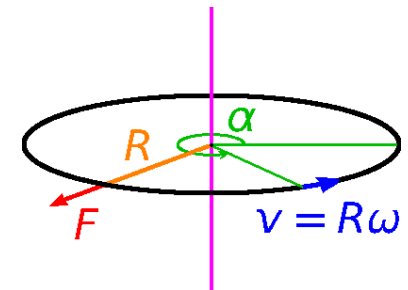
τ = perioda jedné otočky

Asfaltová směs:

95 % minerálního plniva,

5 % živice;

u litého 93 % a 7 %



Hustota částic = ρ_1

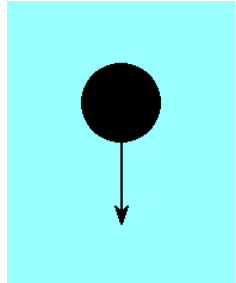
Hustota disperzního prostředí = ρ

Viskozita disperzního prostředí = η

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 10^6g)

Malé částice sedimentují pomalu.

Molekuly taky sedimentují (velmi pomalu): obohacování uranu centrifugací $UF_6(g)$.

Z Boltzmannovy pravděpodobnosti

Ideální roztok: koncentrace \propto Boltzmannova pravděpodobnost \Rightarrow

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

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

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 μ 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** $D = k_B T / f$.

Rovnovážná koncentrace monodisperzních olejových kapiček (stabilizovaných aniontovým surfaktantem) v kyvetě 10 cm vysoké je dvojnásobná u povrchu než u dna. Vypočtete průměr kapiček. Teplota je 25 °C, hustota vody je 0.997 g cm⁻³, hustota oleje je 0.920 g cm⁻³.

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

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

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

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

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

Příklad

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

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

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

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

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}} = 3.278 \times 10^{-09} \text{ m}$$

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

Příklad – pokračování

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

Tloušťka, ve které klesne koncentrace na 1/e

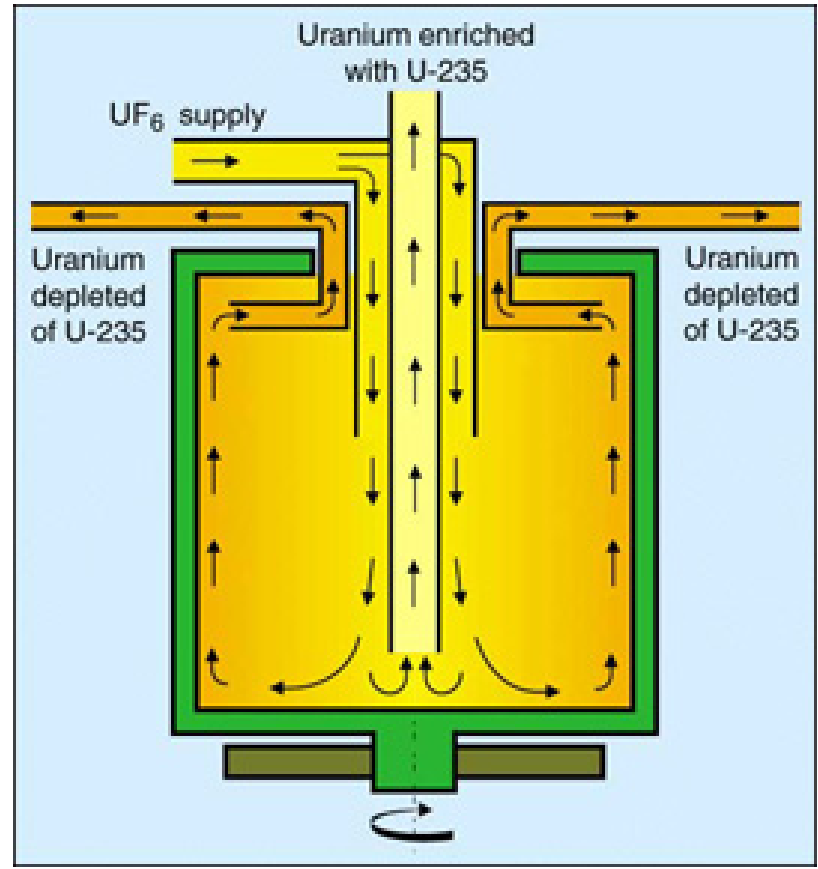
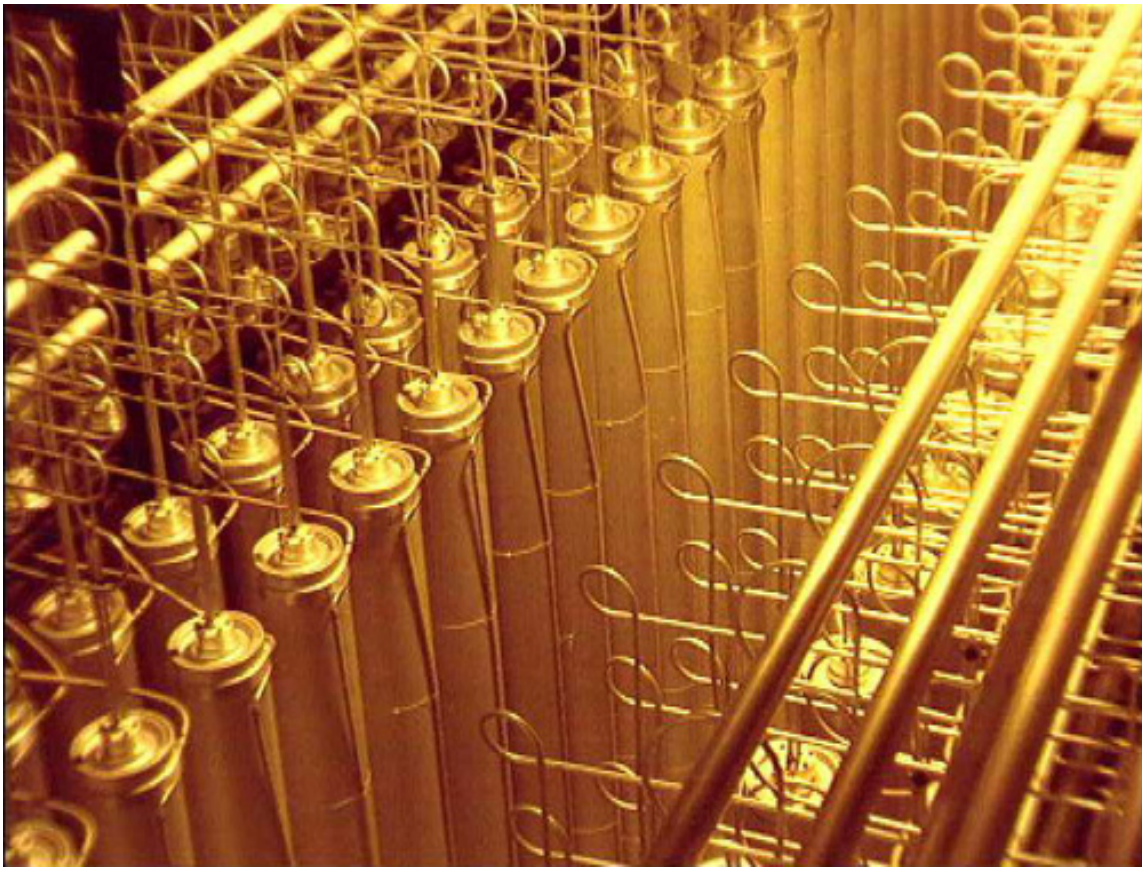
$$\exp\left(\frac{-h\Delta\rho V_1 a}{k_B T}\right) = \exp(-1)$$

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

⇒ lze očekávat dobrou sedimentaci

Příklad. O kolik se maximálně obohatí uran (z ^{238}U na ^{235}U) v ultracentrifuze obsahující plynný UF_6 za teploty $T = 350\text{ K}$? Otáčky jsou $90\,000\text{ min}^{-1}$, na obvodu je nadzvuková rychlost (počítejte 500 m s^{-1}). V přírodním uranu je 0.71% ^{235}U a zbytek je ^{238}U .

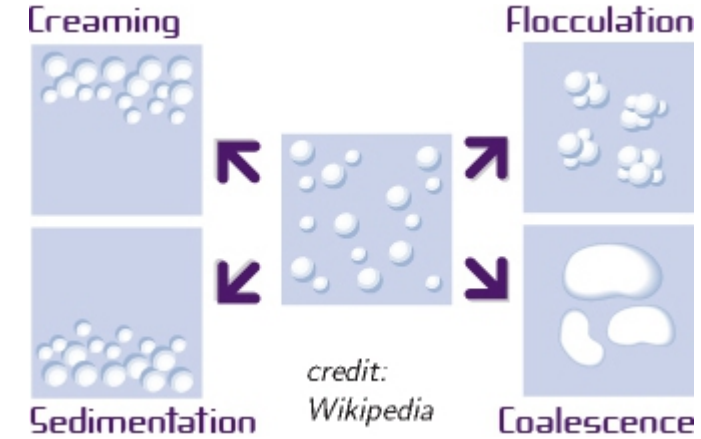
$$R = 5.3\text{ cm}, \omega = 9425\text{ s}^{-1} \Rightarrow 0.13\%$$



Disperze jsou termodynamicky metastabilní (velká plocha rozhraní)

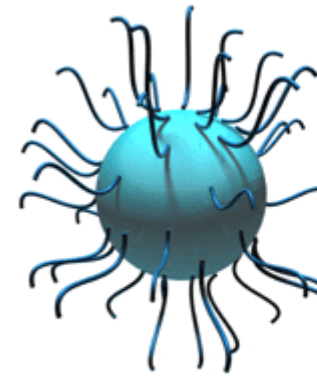
Zánik disperze:

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



Stabilizace:

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

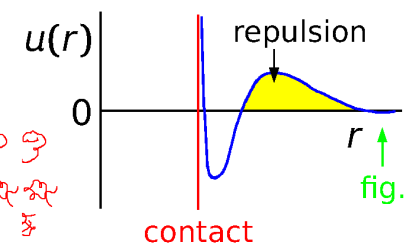
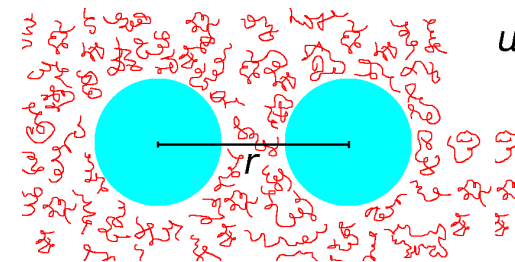


Steric stabilization



Electrostatic stabilization

credit: <http://www.malvern.jp/>



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

- odpuzování nabitých povrchů stíněných Gouyovou-Chapmanovou difuzní 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

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

$$\phi = \phi_0 e^{-x/\lambda}, \quad \text{kde} \quad \lambda = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 c F^2}}$$

Povrchový náboj = mínus náboj vrstvy,

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

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

ϵ/λ = kapacita Gouyovy-Chapmanovy dvojvrstvy (na jednotku plochy)

Energie (na jednotku plochy rozhraní) povrchového náboje σ v potenciálu ϕ_0 je v superpoziční aproximaci (proto $2 \times$ – nepřesná úvaha!)

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

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

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

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

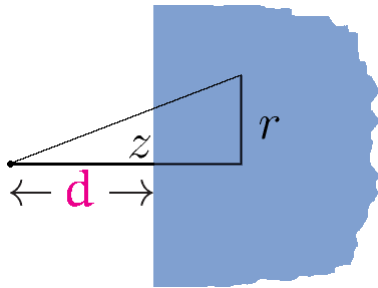
- náboj–náboj: $u \propto 1/r$
- dipól–náboj g: $u \propto 1/r^2$ (pevná orientace dipólů)
- dipól–dipól: $u \propto 1/r^3$
- volně rotující dipól–volně rotující dipól: $u \propto 1/r^6$
- dipól–indukovaný dipól: $u \propto 1/r^6$
- Londonova (disperzní) síla (fluktující dipól–indukovaný dipól):
fluktuace \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 $r \gg 1\mu\text{m}$: $u \propto 1/r^7$.

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

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

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

Nejprve bod–povrch (poloprostor):

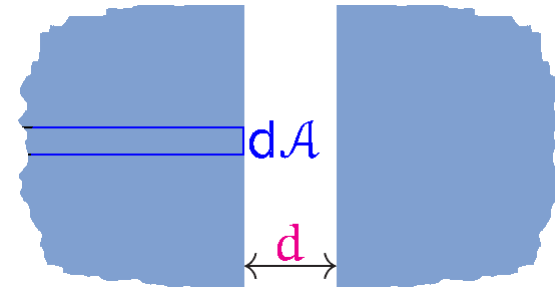


$$u_{\text{stěna}}(d) = -\mathcal{N}C \frac{2\pi}{12d^3}$$

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

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

Dále přes sloupeček o ploše dA :



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

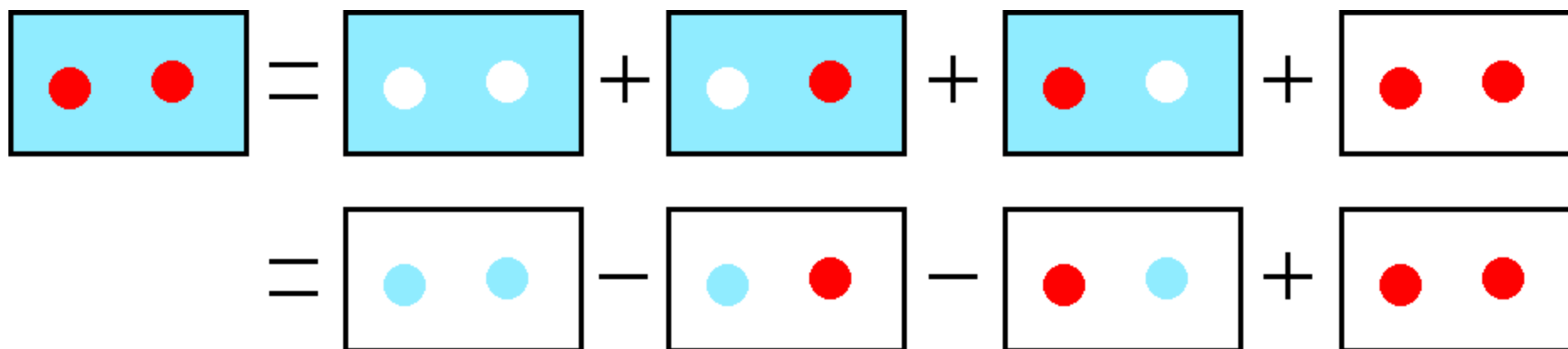
(na jednotku plochy)

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

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

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

DLVO: case study

Disperze oxidu titaničitého v \odot NaCl.

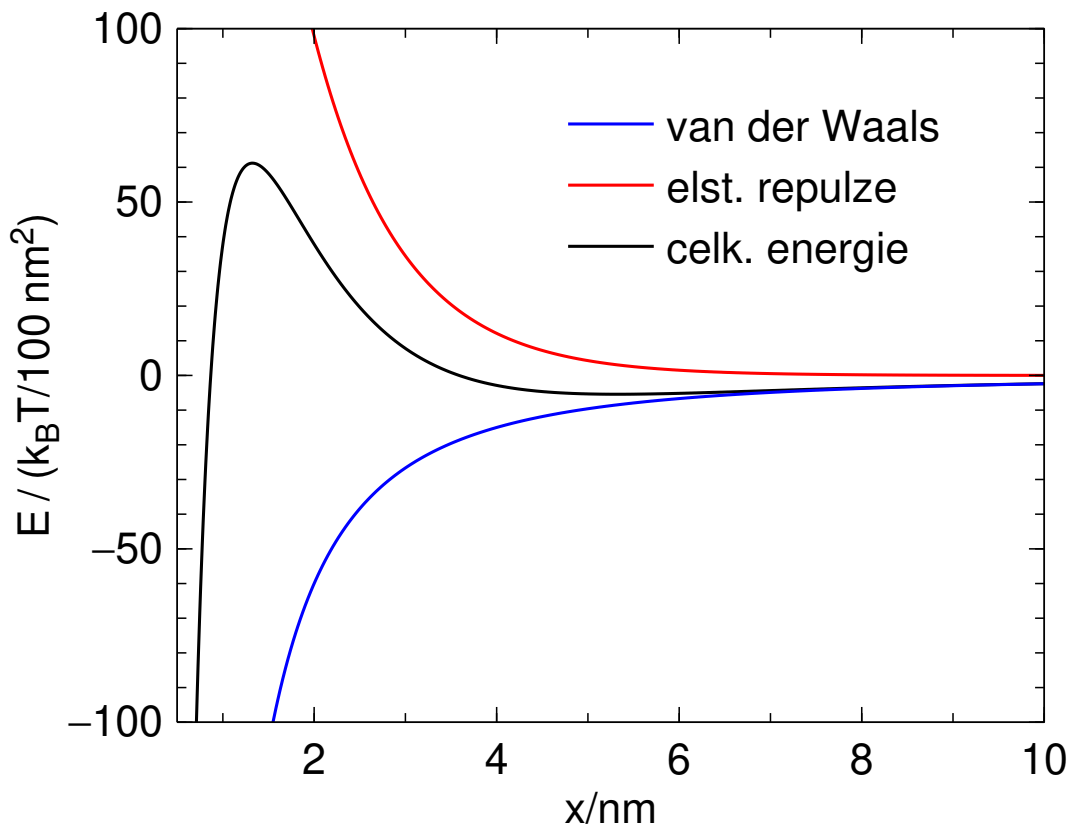
$$A(\text{TiO}_2) = 19.5 \times 10^{-20} \text{ J}, A(\text{H}_2\text{O}) = 3.7 \times 10^{-20} \text{ J} \Rightarrow A \approx 6.2 \times 10^{-20} \text{ J}$$

● vzorce pro rovinná rozhraní

$k_B T$ = tepelné „kvantum“

● energie vyjádřena v jednotkách $k_B T$ na 100 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 nm budou stabilní

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

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

- Difuzivita kulové částice o průměru $2R = 10$ 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:

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

- 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)