

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH
Prírodovedecká fakulta

ÚSTAV CHEMICKÝCH VIED



DANIELA KLADEKOVÁ

VYBRANÉ KAPITOLY Z KOLOIDNEJ CHÉMIE

Vysokoškolské učebné texty

2011

© 2011 RNDr. Daniela Kladeková, CSc.

Recenzenti: prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc.
doc. RNDr. Ladislav Lux, CSc.

Rozsah strán: 109

Elektronický vysokoškolský učebný text pre Prírodovedeckú fakultu UPJŠ v Košiciach.
Za odbornú a jazykovú stránku tohoto vysokoškolského učebného textu zodpovedá autor.
Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Vydavateľ:	Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Umiestnenie:	http://www.upjs.sk/pracoviska/univerzitna-kniznica/e-publikacia/#pf
Dostupné od:	17. 6. 2011

ISBN 978-80-7097-885-6

Obsah

Obsah	3
Úvod	5
1 Definícia a rozdelenie disperzných sústav	7
1.1 Základné pojmy	8
1.2 Klasifikácia disperzných sústav	12
1.2.1 Klasifikácia disperzných sústav podľa stupňa disperzity	12
1.2.2 Klasifikácia disperzných sústav podľa skupenského stavu disperzného podielu a dispergujúceho prostredia	14
1.2.3 Klasifikácia koloidných sústav podľa vzájomného pôsobenia častíc dispergovanej fázy a dispergujúceho prostredia	15
1.2.4 Klasifikácia disperzných sústav podľa vzájomného pôsobenia častíc.....	16
1.2.5 Klasifikácia koloidne disperzných sústav	17
1.3 Distribučné funkcie veľkosti častíc.....	19
1.4 Charakteristika veľkosti častíc strednou hodnotou	20
2 Optické vlastnosti disperzných sústav	22
2.1 Rozptyl svetla	23
2.1.1 Teória rozptylu svetla	23
2.1.2 Sfarbenie koloidne disperzných sústav	26
2.2 Štúdium disperzných sústav optickými metódami	26
2.2.1 Ultramikroskopia	27
2.2.2 Elektronová mikroskopia	28
2.2.3 Nefelometria	30
2.2.4 Turbidimetria	30
3 Molekulovo – kinetické vlastnosti disperzných sústav	31
3.1 Tepelný pohyb molekúl a Brownov pohyb.....	31
3.2 Difúzia	32
3.3 Osmotický tlak	34
3.4 Sedimentácia	35
4 Javy na fázovom rozhraní.....	40
4.1 Povrchové napätie, zmáčanie a polarita.....	40
4.2 Definícia a klasifikácia adsorpcie	42
4.3 Adsorpcia na pohyblivom fázovom rozhraní.....	44
4.3.1 Povrchovo aktívne látky	44
4.3.2 Gibbsova rovnica	45
4.3.3 Szyszkowského rovnica	46
4.3.4 Vplyv štruktúry molekuly povrchovo aktívnej látky na adsorpciu.....	47
4.4 Adsorpcia na rozhraní tuhej a plynnej fázy	49
4.4.1 Fyzikálna adsorpcia	49
4.4.1.1 Vplyv vlastností substrátu a adsorbátu na adsorpciu	54
4.4.2 Chemisorpcia	56
4.5 Adsorpcia na rozhraní tuhej a kvapalnej fázy.....	56
4.5.1 Molekulová adsorpcia z roztokov.....	57
4.5.2 Iónová (polárna) adsorpcia z roztokov	58
5 Elektrické vlastnosti koloidne disperzných sústav	61
6 Štruktúra koloidných micel	67
7 Príprava a čistenie koloidne disperzných sústav	71
7.1 Dispergačné metódy	71
7.1.1 Peptizačná metóda	71

7.1.2	Mechanické rozmeľňovanie.....	72
7.1.3	Vibračné rozmeľňovanie	73
7.1.4	Elektrické metódy	73
7.2	Kondenzačné metódy.....	73
7.3	Dialýza	75
7.4	Elektrodialýza	76
7.5	Ultrafiltrácia.....	77
8	Stabilita a koagulácia koloidných disperzií	78
8.1	Koagulácia	78
8.1.1	Kinetika koagulácie	79
8.1.2	Koagulácia elektrolytmi.....	80
8.1.3	Vnútorne stavové zmeny	81
9	Štruktúrno-mechanické vlastnosti disperzných sústav	82
9.1	Viskozita	83
9.1.1	Newtonov zákon viskozity.....	83
9.1.2	Newtonovské a neneutronovské tekutiny.....	84
9.2	Viskozita disperzných sústav s kvapalným dispergujúcim prostredím	86
9.2.1	Einsteinov vzťah	86
9.3	Reológia koncentrovaných disperzných sústav	87
10	Gély	92
10.1	Klasifikácia gélov	92
10.2	Príprava gélov a niektoré vlastnosti.....	93
10.2.1	Reverzibilný gél.....	93
10.2.2	Ireverzibilný gél.....	94
11	Aerosóly	96
12	Sústavy s kvapalným a tuhým dispergujúcim prostredím.....	100
12.1	Emulzie	100
12.1.1	Klasifikácia emulzií	101
12.2	Suspenzie	102
12.2.1	Klasifikácia suspenzií	102
12.3	Peny	103
12.3.1	Klasifikácia pien	104
12.3.2	Tuhé peny	105
	Zoznam najdôležitejších symbolov a niektorých skratiek	106
	Zoznam odporúčanej literatúry	109

Úvod

Koloidná chémia patrí medzi novšie interdisciplinárne odbory prírodných vied, ktorej poľom pôsobnosti je „svet medzi dimenziami“. Takto charakterizoval klasickú koloidnú chémiu Wilhelm Ostwald, ktorý patrí k jej popredným predstaviteľom a zakladateľom. Vďaka búrlivému rozvoju poznatkov postupne nadobúdala význam nielen v teoretickej rovine, ale aj v praxi.

S koloidnými sústavami, ktoré sa vyskytujú v prírode, sa človek stretával už od nepamäti. Experimentálne podmienky pre formovanie koloidnej chémie ako exaktnej vedy sa však vytvorili až na začiatku 20. storočia, keď Richard Zsigmondy spolu s optikom Heinrichom Siedentopom (1903) skonštruovali ultramikroskop s rozlišovacou schopnosťou do 1 nm.

Vzájomný vzťah medzi rozmermi častíc rozptýlených v sústave a jej vlastnosťami, na ktorý poukázal W. Ostwald, možno považovať za základ ďalšieho rozvoja koloidnej chémie v tomto období. Na základe tejto zákonitosti účelne rozlíšil v roku 1906 tri typy disperzných sústav. Ďalší dôležitý poznatok súvisel s jeho prácami, v ktorých vyjadril tú skutočnosť, že koloidný stav je stavom všeobecným: nezávisí od chemického zloženia ani od skupenstva látky. Je len osobitným prípadom disperzného stavu hmoty, vyznačujúceho sa neobyčajne veľkou plochou fázového rozhrania. Táto definícia v skutočnosti zahrňovala fázové koloidy, akými sú napr. sóly, ale aj gély, emulzie, suspenzie a peny.

Bližšie poznanie štruktúry a vlastností prírodných a syntetických makromolekulových látok v druhej polovici minulého storočia umožnilo rozšíriť predmet koloidnej chémie o molekulové koloidy.

V súlade s uvedeným vývojom možno modernú koloidnú chémiu definovať ako vedu, ktorá pojednáva o disperzných sústavách, obsahujúcich také častice, ktorých rozmery sú v určitých (zvolených) hraniciach a o hmotných systémoch, obsahujúcich takéto častice alebo štruktúry z nich vytvorené. Pretože vlastnosti heterogénnych disperzných sústav úzko súvisia s vlastnosťami fázového rozhrania, treba zahrnúť do koloidnej chémie tiež fyzikálnu chémiu fázových rozhraní.

V súčasnom štádiu rozvoja môžeme koloidnú chémiu rozdeliť podľa jej zamerania na niekoľko oblastí. Samostatným odborom sa stala chémia lyofilných koloidov, nazývaná dnes makromolekulová chémia alebo chémia polymérov, fyzikálna chémia fázových rozhraní, tzv. chémia povrchov alebo povrchová chémia a v posledných rokoch sa vyčlenila tiež fyzikálna chémia aerodisperzných sústav, t.j. disperzných sústav v plynnej fáze.

Vzhľadom na šírku disciplíny koloidnej chémie a rozsah týchto skrípt, text sa zaoberá iba vybranými témami koloidnej chémie. Sústreďuje sa prednostne na poskytnutie informácií o fyzikálnych vlastnostiach disperzných sústav.

Práca s učebným textom predpokladá primerané znalosti z oblasti fyzikálnej chémie, fyziky a biológie, bez ktorých je orientácia v predkladanom študijnom materiáli zložitá. Solídne znalosti z matematiky sú nevyhnutné a pomáhajú pri pochopení problémov koloidnej chémie.

V skriptách, ktoré sa členia na jednotlivé kapitoly, po klasifikácii a charakterizácii disperzných sústav sa najprv rozoberajú optické a molekulovo-kinetické vlastnosti.

Mimoriadne veľký medzifázový povrch, ktorý je charakteristický hlavne pre koloidne disperzné sústavy, pripisuje zvlášť dôležitú úlohu javom, ktoré prebiehajú na fázovom rozhraní, t.j. povrchovým javom. V súvislosti s týmto poznatkom diskutujú sa vlastnosti mobilných fázových rozhraní a fázového rozhrania tuhá látka/plyn a tuhá látka/kvapalina. Významná je následne zaradená kapitola o elektrických vlastnostiach disperzných sústav. Táto kapitola je tesne spojená s otázkami vzniku, štruktúry, stability a deštrukcie disperzií; pozornosť sa venuje predovšetkým koloidným sústavám. Neoddeliteľnou súčasťou je aj kapitola, ktorá popisuje reologické vlastnosti disperzných sústav. Ďalšie kapitoly uvádzajú jednotlivé typy disperzných sústav.

Tento vysokoškolský učebný text je určený najmä študentom chemických a ekologických odborov na Prírodovedeckej fakulte Univerzity P. J. Šafárika v Košiciach. Nekladie si za cieľ vyčerpávajúco rozoberať do detailov celú problematiku, lebo o nej pojednávajú monografie nielen z koloidnej a makromolekuly chémie, často možno nájsť detailné rozpracovanie aj v základných učebniciach fyzikálnej chémie.

Pri príprave textu mi pomohol profesionálny záujem a povzbudzovanie mojej priateľky a dlhoročnej spolupracovníčky doc. RNDr. Kvety Markušovej, CSc., ktorej by som sa chcela poďakovať za starostlivé prečítanie rukopisu a za všetky kritické a dobre mienené pripomienky počas jeho tvorby.

Veľmi úprimne chcem poďakovať recenzentom prof. RNDr. Petrovi Balážovi, DrSc. a doc. RNDr. Ladislavovi Luxovi, CSc., za ich mnohé cenné rady, odporúčania, návrhy a ochotu posúdiť rukopis učebného textu.

Zároveň moja veľká vďaka patrí Mgr. art. Matejovi Kladekovi, ktorý mi ochotne úpravou obrázkov prispel ku spestreniu týchto skrípt.

Autorka

1 Definícia a rozdelenie disperzných sústav

Koloidná chémia je v súčasnosti rozsiahlym samostatným vedeckým odborom. S javmi, ktoré súvisia so zvláštnym chovaním sa látok v koloidnom stave, sa môžeme stretnúť vo všetkých oblastiach chémie. Pomerne značná zložitosť koloidne disperzných sústav bola príčinou toho, že koloidná chémia sa mohla začať plne rozvíjať až začiatkom 20. storočia. Vtedy už boli k dispozícii dostatočne vyspelé rôzne chemické a fyzikálne štúdie a vo fyzikálnej chémii sa dosiahol určitý stupeň vývoja. Neskôr boli vyvinuté zvláštne, úplne špecifické metódy, ktoré prispeli k rozšíreniu jej obsahu, ako sú napr. ultramikroskopia, elektrónová mikroskopia, elektroforéza, metódy založené na určení rozptylu svetla, na stanovení nielen rýchlosti sedimentácie v ultracentrifúge, ale aj na viskozite koloidných sústav a pod.

V ostatných rokoch je koloidná chémia jedným zo všeobecných fyzikálno-chemických základov progresívnych technológií. Najväčšmi sa uplatňuje v chemickom a ropnom priemysle a v poľnohospodárstve. Nesporne prvoradú úlohu má tiež pri výrobe stavebných materiálov, v textilnom priemysle, v potravinárskom, kozmetickom a farmaceutickom priemysle. Neoceniteľné služby poskytuje pri riešení komplexu úloh spojených s ochranou životného prostredia, vrátane čistenia odpadových vôd, záchytu aerosólov, boja s eróziou pôd a ďalších. K vedným odborom, ktoré vo väčšej či menšej miere študujú koloidné sústavy a javy, patrí aj geológia a meteorológia. Poznatky z koloidnej chémie sa uplatňujú aj vo výskume a vývoji v oblasti nanovied, nanotechnológií a nanomateriálov.

Literárne údaje uvádzajú, že v štyridsiatych rokoch 19. storočia si taliansky vedec Francesco Selmi všimol anomálne vlastnosti niektorých roztokov, ktoré podľa súčasných predstáv patria medzi typické koloidné sústavy. Tieto roztoky silne rozptyľovali svetlo, ich príprava nebola sprevádzaná zmenou teploty ani objemu sústavy, boli veľmi citlivé na prídavok celkom malého množstva solí. Selmi nazval takéto roztoky „pseudoroztokmi“ oproti obvyklým roztokom. Dnes sú známe ako **sóly**.

Na začiatku druhej polovice 19. storočia anglický chemik Thomas Graham (býva označovaný za vlastného zakladateľa koloidnej chémie) preskúmal podrobne vlastnosti sústav, ktoré zaujali Selmiho.

Na základe výskumu rýchlosti difúzie cez pergamenovú membránu rozdelil všetky látky na dve veľké skupiny:

- **Kryštaloidy**, vyskytujúce sa najčastejšie v kryštalickej forme (napr. soli), prechádzali membránou ľahšie na rozdiel od druhej skupiny látok. Graham sa mylne domnieval, že jedine kryštaloidy môžu tvoriť pravé roztoky, t.j. roztoky s rovnakými vlastnosťami v každom objemovom elemente.
- **Koloidy**, vyskytujúce sa často v amorfnej forme (napr. glej, arabská guma alebo želatína), ktoré boli membránou zadržované. V porovnaní s kryštaloidmi tvorili nepravé roztoky podobné viacfázovým heterogénnym sústavám. Typickým predstaviteľom tejto skupiny látok bol glej (grécky „κολλα“)¹, a tak látky, ktoré sa chovali podobne, nazval koloidy.

¹ Termín koloid a tiež prvá klasifikácia a názvoslovie koloidných sústav pochádza od T. Grahama z roku 1861.

Neskoršie výskumy ukázali, že takéto rozdelenie látok bolo chybné, potvrdili však predstavu o špecifických koloidných vlastnostiach.

Zvláštnosti koloidov boli tieto:

- schopnosť **rozptyľovať** svetlo a **opaleskovať**,
- veľmi pomalá **difúzia** častíc v roztokoch koloidného charakteru,
- malá hodnota **osmotického tlaku**,
- možnosť **dialyzovania**, t.j. oddelenia častíc koloidných rozmerov pomocou vhodnej membrány od prímеси nízkomolekulových látok,
- v porovnaní s pravými roztokmi **agregátne nestálosť** (labilita, koagulácia),
- vykazovanie **elektroforetických vlastností**.

Koloidné sústavy môžu byť plynné, kvapalné a tuhé. Koloidné vlastnosti môžu vykazovať sústavy zložené tak z anorganických, ako aj z organických látok. Sú v prírode veľmi rozšírené, ale môžu byť aj laboratórne pripravené. Koloidné vlastnosti sústavy tak nezávisia od skupenského stavu ani od chemickej povahy a pôvodu látky. Zistilo sa, že látka za určitých podmienok môže mať vlastnosti pravých roztokov a za iných podmienok môže tvoriť koloidnú disperziu. Napríklad chlorid sodný s vodou poskytuje roztok, ale s benzénom koloidnú sústavu. Preto je správnejšie hovoriť o **koloidnom stave** a nie o koloidnej látke.

W. Ostwald (1907) teoreticky predpovedal a P. Weimarn (1911) aj experimentálne dokázal, že koloidný stav je **celkom všeobecný stav**, ktorý súvisí predovšetkým s **charakteristickým rozmerom** častíc. Ich štúdium viedlo k formulovaniu dôležitého zovšeobecnenia: Každá látka, ktorá je **málo rozpustná** v dispergujúcom médiu, sa môže uviesť do koloidného stavu iba za predpokladu, ak sa vytvoria vhodné podmienky. (Tu treba poznamenať, že jednou z dôležitých podmienok je aj prítomnosť **stabilizátora**.) Inými slovami: tzv. koloidné vlastnosti nevykazuje len určitá skupina látok.

Početné výskumy uskutočňované po celé desaťročia ukázali, že koloidný stav je **mimoriadne disperzný** (silne rozptýlený) stav, keď jednotlivými časticami nie sú atómy alebo molekuly, ale všeobecne ich **agregáty** (zhluky) – mikroskopické až submikroskopické objekty, v ktorých sa uplatňujú rôzne typy väzieb. Akákoľvek koloidná sústava je **heterogénnym systémom**, zloženým v najjednoduchšom prípade z dvoch fáz v porovnaní s pravým roztokom, ktorý je homogénny. Treba si pritom uvedomiť, že v reálnych sústavách má rozhranie fáz určitú hrúbku, pričom na tejto konečnej vzdialenosti dochádza k postupnej zmene jednotlivých vlastností z hodnôt patriacich jednej fáze na hodnoty patriacich druhej objemovej fáze. Preto koloidy a iné agregáty atómov alebo molekúl majú aj vlastné charakteristické črty súvisiace s veľkou hodnotou pomeru povrchu častíc, z ktorých pozostávajú, k ich objemu.

1.1 Základné pojmy

Disperzná sústava (skrátene aj **disperzia**) je sústava obsahujúca **dispergovanú fázu (disperzný podiel)**, ktorá je rozptýlená vo forme viac alebo menej jemných častíc v **dispergujúcom prostredí**. Inými slovami: je to sústava skladajúca sa najmenej z

dvoch druhov hmoty (dve fázy alebo dve zložky), keď jeden druh hmoty je rozptýlený – dispergovaný v druhom, ktorý tvorí spojitú časť sústavy. Dispergujúce prostredie je zvyčajne prítomné v nadbytku a vytvára médium, v ktorom je druhá (prípadne aj ďalšia) fáza alebo zložka rozptýlená. Napríklad hmla je disperzia kvapiek vody vo vzduchu, v mlieku je dispergovanou fázou tuk a dispergujúcim prostredím vodný roztok rôznych prírodných látok.

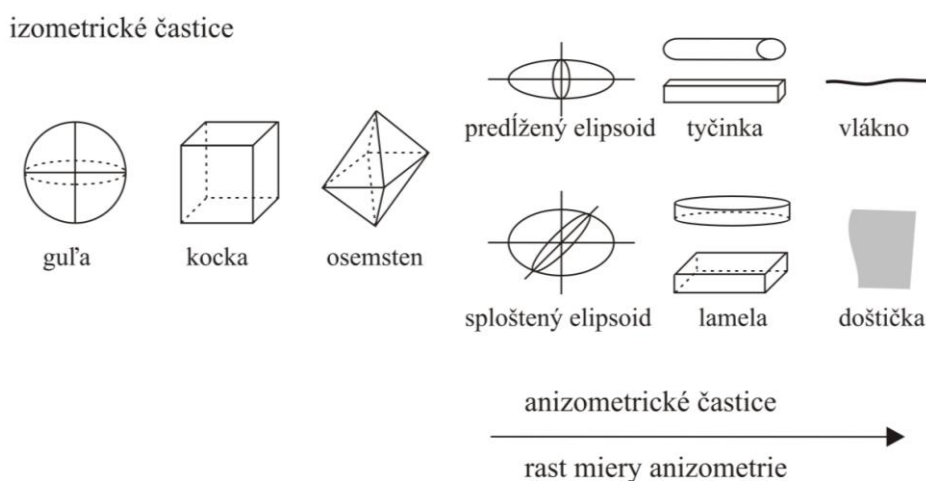
Existuje mnoho typov disperzných sústav, ktoré sú pre ľahšiu orientáciu klasifikované podľa rôznych hľadísk; podľa počtu fáz, tvaru častíc, veľkosti častíc, počtu molekúl tvoriacich časticu dispergovanej fázy alebo podľa skupenstva disperzného podielu a dispergujúceho prostredia a pod.

V disperzných sústavách sa zriedka vyskytujú častice rovnakých (**izometrických**) rozmerov vo všetkých troch priestorových smeroch (obr. 1.1), napr. guľovité častice bielkovín (globulárne disperzie). Dispergovaná fáza je potom korpuskulárne rozptýlená. Sústavy obsahujúce častice rovnako veľké sú **monodisperzné**. Treba poznamenať, že sústavy, ktoré sú označované ako monodisperzné, často nemajú častice rovnakej veľkosti, ale pozorujeme pri nich určité úzke rozmedzie veľkosti častíc. Väčšina sústav má zvyčajne častice nerovnakých (**anizometrických**) rozmerov; takéto sústavy sú **polydisperzné**.

Z hľadiska **morfológie** sú možné dva prípady disperzií; sústava, ktorej častice majú rovnaký tvar (napr. iba kocky alebo iba oktaédra) je **uniformná** (monoformná). Oproti monoformnej sústave je sústava **neuniformná** (polyformná), ktorej častice majú rôzny tvar (napr. častice majú kubický aj ihlovitý tvar).

Disperzné sústavy vytvorené z častíc, ktorých jeden rozmer je oveľa menší ako ďalšie dva (častice majú tvar lamiel alebo doštičiek), sú **lamelárne** (doštičkovité) sústavy. Ak rozmer častíc v jednom smere prevyšuje ostatné (častice majú tvar tyčiniek alebo vlákien), ide o **fibrilárnu** (vláknitú) disperziu. Príkladom lamelárnej sústavy sú živočíšne blany, niektoré vírusy, kaolín a pod.; príkladom fibrilárnych sú syntetické vlákna.

Zvláštnu skupinu predstavujú ohybné lineárne alebo vetvené makromolekuly², ktoré vplyvom intramolekulového rotačného tepelného pohybu neustále menia svoj tvar.



Obr. 1.1 Rôzne tvary častíc dispergovanej fázy

² P. Munk: Introduction to Macromolecular Science, J. Wiley & Sons, New York 1989

Mierou rozptýlenia akejkoľvek disperznej sústavy môže byť buď **priečný lineárny rozmer** častice d , alebo **stupeň disperzity** sústavy s_0 . Veličiny d a s_0 sú vzájomne prepojené. Čím menší je lineárny rozmer častíc, tým väčší je stupeň disperzity, rovnako aj **merný povrch** s a naopak. Merný povrch častíc disperznej sústavy, t.j. plocha povrchu pripadajúca na jednotku hmotnosti, je ďalšou dôležitou charakteristikou sústavy.

Vidíme, že prevrátená hodnota lineárneho rozmeru častice jednoznačne určuje stupeň disperzity sústavy iba v tom prípade, ak je monodisperzná. V iných prípadoch je uvedená buď jeho **stredná hodnota**, alebo veľkosť častíc je charakterizovaná **pravdepodobnostnou (rozdeľovacou) funkciou**, alebo inak **distribučnou krivkou** (pozri ďalej).

Merný povrch disperznej sústavy môžeme zistiť, ak je známy rozmer a tvar častice. Ak S je plocha častice a V je jej objem, potom pre merný povrch sústavy, napr. s časticami v tvare kocky, platí

$$s = \frac{S}{V \rho} = \frac{6a^2}{a^3 \rho} = \frac{6}{a \rho} \quad (1-1)$$

kde a je dĺžka hrany kocky a ρ je hustota dispergovanej fázy.

Obdobne pre sústavu s guľovými časticami o polomere r platí

$$s = \frac{4 \pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} = \frac{3}{r \rho} = \frac{6}{d \rho} \quad (1-2)$$

alebo zjednodušene

$$s = \frac{S}{V \rho} = k \frac{1}{d} = k s_0 \quad (1-3)$$

kde k je koeficient, ktorého hodnota závisí od tvaru častice a od hustoty dispergovanej fázy.

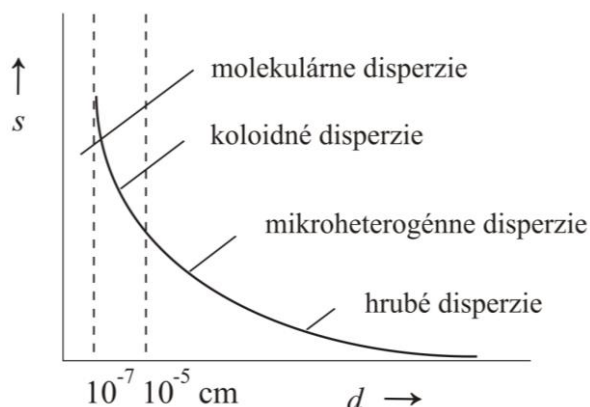
V súlade s rovnicou (1-3) je merný povrch s priamo úmerný stupňu disperzity s_0 a nepriamo úmerný priečnemu lineárnemu rozmeru častice d . So zvyšovaním stupňa disperzity sústavy prudko vzrastá aj jej medzifázový povrch vztiahnutý na celkový objem dispergovanej fázy. Tabuľka 1. 1 názorne ukazuje, ako rastie plocha fázového rozhrania sústavy so zmenšujúcimi sa rozmermi častice.

Ku koloidným sústavám patria systémy, pre ktoré hodnota d leží v rozmedzí od 1 nm (10^{-9} m) do 1 μ m (10^{-6} m). Niekedy sa však horná hranica blíži k hodnotám 0,5 alebo 0,2 μ m, čo závisí od rozlišovacej schopnosti použitého mikroskopu.

Koloidné sústavy z hľadiska veľkosti merného povrchu zaujímajú zvláštne postavenie medzi disperznými sústavami. Treba poznamenať, že táto skutočnosť súvisí so zvýrazneným prejavovaním sa všetkých povrchových efektov. Pokiaľ pri atómoch a menších molekulách pojem povrchu stráca svoj fyzikálny význam, pri hrubodisperzných sústavách je jeho hodnota pomerne malá.

Z fyzikálno-chemického hľadiska majú povrch len zhluky atómov, molekúl a kryštálov, pri ktorých sa môžu rozlišovať vnútorné a vonkajšie atómy. Za predpokladu, že atómy majú tvar gule a sú tesne usporiadané, treba na vytvorenie najmenšieho zhluku s aspoň jedným vnútorným atómom prinajmenej 13 atómov. V tom prípade, ak jeden vnútorný atóm je obklopený dvanástimi vonkajšími, je rozmer

vzniknutého agregátu asi 1 nm. Táto veľkosť je dolnou hranicou koloidnej dimenzie. Treba podčiarknuť, že len heterogénne koloidné sústavy majú veľmi veľký merný povrch.



Obr. 1.2 Merný povrch ako funkcia veľkosti dispergovaných častíc (vodorovná os je kalibrovaná logaritmicky)

Diagram závislosti merného povrchu od veľkostí častíc od hrubodisperzných až po molekulárne systémy je znázornený na obr. 1.2. Závislosť $s = f(d)$ má tvar hyperboly, ktorá sa v oblasti hrubodisperzných sústav asymptoticky blíži k osi x . V tej časti, kde častice nadobúdajú veľkosť molekúl, je krivka závislosti prerušená.

Nárast merného povrchu so stupňom disperzity objasníme na príklade kocky jednotkovej hustoty o hrane 1 cm pri jej abstraktnom delení na menšie kocky (tab. 1.1).

Tabuľka 1.1

Zväčšenie celkového povrchu pri postupnom delení kocky s hranou 1 cm a hustoty 1 g cm^{-3}

a [cm]	Počet častíc v objeme 1 cm^3	Povrch častice [cm^2]	Povrch častíc o celkovom objeme 1 cm^3 [cm^2]	Charakter sústavy
1	1	6	6	makroheterogénna DS*
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^1$	
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^2$	
10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^3$	
10^{-4}	10^{12}	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^4$	mikroheterogénna DS
10^{-5}	10^{15}	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^5$	koloidná DS
10^{-6}	10^{18}	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^6$	
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^7$	analytická DS

(* DS je disperzná sústava)

Ako vyplýva z tabuľky 1.1, so zmenšujúcim sa lineárnym rozmerom rastie počet kociek, a tak podiel celkového povrchu vzrastá. Pri rozdelení kocky na 10^{12} častíc sústava obsahuje kocky s dĺžkou hrany 10^{-4} cm, čo zodpovedá hornej hranici koloidnej veľkosti; pri rozdelení na 10^{18} častíc lineárny rozmer kocky je 10^{-6} cm, čo zodpovedá dolnej hranici koloidnej veľkosti.

Postupným zmenšovaním kocky s hranou 1 cm a povrchom 6 cm^2 (hrubá disperzia) na kocky s hranou 10^{-7} cm o celkovom objeme 1 cm^3 povrch sústavy vzrastie až 10^7 - krát. Ak častica nadobudne lineárny rozmer 10^{-7} cm (1 nm), povrch všetkých častíc v celkovom objeme 1 cm^3 dosahuje až $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$. Pri takto vzniknutej sústave (molekulárna disperzia) pojem povrchu už stráca svoj fyzikálny význam.

Je dôležité zdôrazniť, že vlastnosti sústav (fyzikálne, chemické i fyzikálno-chemické) sa výrazne menia so stupňom disperzity sústavy. Primárne je tento vzťah určovaný bezprostrednou zviazanosťou veľkosti častíc s veľkosťou povrchu (tab. 1.1, obr. 1.2). Nemožno nespomenúť, že vlastnosti disperzných sústav závisia aj od tvaru častíc.

1.2 Klasifikácia disperzných sústav

Aj napriek mnohým pokusom nebola vytvorená jednotná klasifikácia disperzných sústav. Príčina je v tom, že žiadne z navrhovaných roztriedení nemôže ako kritérium použiť všetky vlastnosti disperznej sústavy, ale iba jednu z nich. Najširšie uplatnenia majú tieto kritériá:

1.2.1 Klasifikácia disperzných sústav podľa stupňa disperzity

R. Zsigmondy spolu s optikom H. Siedentopfom navrhli pre častice:

- viditeľné bežným optickým mikroskopom názov **mikróny**, ktorých pričný lineárny rozmer leží v medziach jeho rozlišovacej schopnosti (200 nm),
- nerozlíšiteľné obyčajným mikroskopom názov **ultramikróny**, ktoré ak majú rozmer d medzi 5 až 200 nm sú **submikróny** (viditeľné ultramikroskopom) a pod 5 nm sú **amikróny**, ktoré nemožno identifikovať ani ultramikroskopom.

Siedentopf a Zsigmondy neklasifikovali však disperzné sústavy, ale častice, ktoré sú v nich obsiahnuté.

Podľa stupňa disperzity môžeme disperzné sústavy rozdeliť na:

- **Analytické disperzie**, ktoré tvoria častice majúce výlučne amikroskopické rozmery (nie sú opticky pozorovateľné). Pre takéto sústavy platia klasické termodynamické zákony. Patrí k nim väčšina chemicky definovaných látok v kryštalickom, kvapalnom alebo plynnom skupenstve, ako aj ich pravé roztoky (napr. NaCl , H_2 , Na^+). Sú vždy homogénne, tvoria jednu fázu, sú stále. Vznikajú samovoľným rozpúšťaním. Analytickými disperziami sa nazývajú preto, lebo len analytickými metódami sa dá dokázať, že ide o zloženú sústavu.

- **Koloidné disperzie** sú tvorené časticami submikroskopických rozmerov. Sústava je obvykle polydisperzná. Patria sem **fázové koloidy** s vlastnosťami viacfázových sústav, napr. koloidné zlato, ale aj **molekulové koloidy** s vlastnosťami jednofázových sústav (napr. roztoky organických makromolekulových látok vo vhodnom rozpúšťadle). Prechodom medzi fázovými a molekulovými koloidmi sú **asociatívne koloidy** (pozri ďalej).
- **Hrubé disperzie**, ako sú napr. emulzie, suspenzie, peny, prach a dym, majú častice mikroskopických alebo makroskopických rozmerov. Pozorujeme ich buď optickým mikroskopom (napr. červené krvinky, baktérie), alebo aj voľným okom. Sú vždy heterogénne, veľkosť plochy fázového rozhrania je menšia ako pri koloidných disperziách. Nevznikajú samovoľne, sú nestále, samovoľne zanikajú buď sedimentáciou, alebo koaguláciou. Na rozdiel od koloidných disperzií sú silne polydisperzné.

Rozdelenie disperzných sústav podľa veľkosti častíc (alebo stupňa disperzity sústavy) je zrejmé z tabuľky 1.2, v ktorej je súčasne uvedený prehľad niektorých vlastností. Charakteristický rozmer d , daný v tab. 1.2, je pri časticiach v tvare gule totožný s ich priemerom; pri časticiach iného tvaru súvisí s ich najväčším lineárnym rozmerom.

Tabuľka 1.2

Klasifikácia disperzných sústav podľa veľkosti častíc

Analytické disperzie	Koloidné disperzie	Hrubé disperzie
$d < 10^{-9}$ m	$10^{-9} < d < 10^{-6}$ m	mikro $10^{-6} < d < 10^{-5}$ m makro $d > 10^{-5}$ m
častice nie sú viditeľné ani v elektrónovom mikroskope, sú číre	viditeľné ultramikroskopom a elektrónovým mikroskopom, pri osvetlení z boku opaleskujú	viditeľné mikroskopom alebo okom, sú zakalené až nepriehľadné
sú vždy homogénne, prechádzajú filtračným papierom aj membránami	prechádzajú filtračným papierom, ale nie niektorými membránami	sú vždy heterogénne, neprechádzajú filtračným papierom ani membránami
vykonávajú výrazný tepelný pohyb, rýchle difundujú, nesesedimentujú vykazujú veľký osmotický tlak	vykonávajú slabší tepelný pohyb, pomaly difundujú, pomaly sedimentujú vykazujú malý osmotický tlak	vykonávajú veľmi slabý tepelný pohyb, nedifundujú, rýchle sedimentujú nevykazujú osmotický tlak

Prechod od pravých roztokov k hrubým disperziám je možný **kondenzáciou**, t.j. spájaním jednotlivých molekúl (prípadne iónov rozpustenej látky) do väčších častíc

(zhlukov), prechod opačným smerom **dispergáciou**. V oboch prípadoch je nutná prítomnosť látok (**stabilizátorov**), ktoré sú schopné vzniknuté častice stabilizovať.

1.2.2 Klasifikácia disperzných sústav podľa skupenského stavu disperzného podielu a dispergujúceho prostredia

Disperzné sústavy môžeme vytvoriť kombináciou všetkých skupenstiev. Z tabuľky 1.3 vidíme, že kombináciou dispergovanej fázy a dispergujúceho prostredia vznikne celkove deväť dvojíc, kým koloidných a hrubých disperzií možno pripraviť len osem, pretože plyny sa za obvyklých podmienok navzájom neobmedzene miešajú a vytvárajú vždy homogénnu sústavu. V tabuľke sú uvedené iba príklady pre koloidné a hrubodisperzné sústavy.

V koloidnej chémii je zvykom označovať všetky sústavy zodpovedajúce koloidnému stupňu disperzity ako **sóly**. Preto sa sústavy označené l/g a s/g nazývajú **aerosóly**, v ktorých dispergujúce prostredie môže byť tvorené ľubovoľným plynom, nielen vzduchom. Sústavy s kvapalným dispergujúcim prostredím sú **lyosóly** (z gréčtiny *lyos* – kvapalina). Podľa podstaty dispergujúceho prostredia sú známe hydrosóly (dispergujúce prostredie je tvorené vodou), rovnako aj alkosóly, eterosóly, benzosóly a pod.

Ak je dispergujúce prostredie tvorené kryštalickou fázou, sú to **kryštalosóly**, ak sklovitou fázou **vitreosóly**.

Mikroheterogénne sústavy s kvapalným dispergujúcim prostredím a kvapalnou dispergovanou fázou sú **emulzie**, v prípade tuhej dispergovanej fázy ide o **suspenzie**.

Tabuľka 1.3

Klasifikácia podľa skupenského stavu disperzného podielu a dispergujúceho prostredia

Dispergovaná fáza	Dispergujúce prostredie	Označenie koloidnej sústavy	Názov sústavy
plyn	plyn	g/g	neexistuje ako koloidná disperzia
kvapalina	plyn	l/g	aerosóly, hmly, dážď
tuhá látka	plyn	s/g	aerosóly, dymy, prach
plyn	kvapalina	g/l	peny
kvapalina	kvapalina	l/l	lyosóly, emulzie
tuhá látka	kvapalina	s/l	lyosóly, suspenzie
plyn	tuhá látka	g/s	tuhé peny, pórovité látky
kvapalina	tuhá látka	l/s	tuhé emulzie
tuhá látka	tuhá látka	s/s	tuhé sóly, tuhé zmesi

1.2.3 Klasifikácia koloidných sústav podľa vzájomného pôsobenia častíc dispergovanej fázy a dispergujúceho prostredia

Toto kritérium je vhodné len pre koloidné sústavy s kvapalným dispergujúcim prostredím. Zsigmondy navrhol triediť koloidné disperzie podľa toho, ako sa suchý zvyšok, získaný opatrným odparovaním, rozpúšťa v kvapaline. Tie sústavy, ktorých odparok nemá schopnosť sa samovoľne dispergovať, nazval **nevratnými**. Patria k nim lyosóly kovov a pod. Ako **vratné** koloidné sústavy označil tie, ktorých odparok najprv napučia, a potom sa samovoľne rozpúšťa a vytvára opäť koloidný roztok. Príkladom môže byť roztok želatíny vo vode alebo roztok kaučuku v benzéne.

Z porovnania týchto sústav sa ukázalo, že majú aj ďalšie vlastnosti, ktorými sa od seba charakteristicky líšia. Nevratné koloidné sústavy majú typické znaky koloidných disperzií. Nedajú sa pripraviť príliš koncentrované, ich elektroforetický pohyb je veľmi dobre sledovateľný. Ľahko koagulujú v prítomnosti elektrolytov, pričom vznikajú kompaktné zrazeniny, ktoré obsahujú malé množstvo kvapaliny.

Naopak, pri vratných koloidných sústavách možno dosiahnuť dostatočné koncentrácie disperzného podielu. Častice, podobne ako v sústavách analyticky dispergovaných, sú obalené solvatačnými (hydratačnými) vrstvami, ktoré stierajú fyzikálno-chemický charakter povrchu, a práve preto tieto sústavy sú v termodynamickej rovnováhe a nevyžadujú si dodatočnú stabilizáciu. Sú oveľa menej citlivejšie na prídavok elektrolytov a zrazeniny, ktoré sa predsa môžu vylúčiť prídavkom veľkého množstva koagulátora, sú objemné a obsahujú veľký podiel rozpúšťadla. Charakteristickou vlastnosťou je ich vysoká viskozita aj pri veľmi malých koncentráciách. Rozptyľujú svetlo, aj keď menej oproti nevratným koloidným sústavám, čo sa využíva pri stanovení molekulovej hmotnosti aj tvaru častíc. Vykazujú len nepatrné efekty týkajúce sa koligatívnych vlastností.

F. Freundlich vyslovil názor, že vratnosť či nevratnosť koloidnej sústavy je určená interakciou častíc dispergovanej fázy s kvapalinou. Pre vratné koloidné sústavy navrhol názov **lyofilný** (z gréčtiny *filó* – milujem), dispergované častice interagujú s dispergujúcim prostredím, rozpúšťajú sa v ňom.

Častice dispergovanej fázy nevratných koloidov nemajú schopnosť interagovať s dispergujúcim prostredím, a teda sa v ňom ani nemôžu rozpúšťať. Freundlich nazval preto tieto systémy **lyofóbne** (z gréčtiny *fobó* – nenávidím).

Ak je dispergujúcim prostredím sústavy voda, možno analogicky pomenovať sústavy ako **hydrofilné**, resp. **hydrofóbne** (z gréčtiny *hydór* – voda). Zatiaľ čo nevratné alebo **lyofóbne koloidy** sú typické koloidné sústavy, vratné alebo **lyofilné koloidy** sú predovšetkým makromolekulové organické látky jemne dispergované vo vhodnom rozpúšťadle. Aby sme zdôraznili, že sa podobajú pravým roztokom, hovoríme preto o **koloidných roztokoch**. Schematický prehľad niektorých vlastností lyosólov je zhrnutý v tab. 1.4.

Tabuľka 1.4

Porovnanie niektorých vlastností lyofóbnych a lyofilných sólov

Lyofilné sóly	Lyofóbne sóly
Roztoky bielkovín, kaučuku a iných makromolekulových látok, sústava má charakter jedinej fázy, sú homogénne.	Pripravené z anorganických látok, sústavu tvoria najmenej dve fázy, sú heterogénne.
Riadia sa termodynamikou pravých roztokov, aj keď veľmi neideálnych.	Majú veľkú povrchovú energiu a nie sú v termodynamickej rovnováhe.
Stabilitou sa podobajú pravým roztokom.	Sú nestále – koagulujú, sedimentujú, starnú.
Osmotický tlak je dobre merateľný.	Osmotický tlak je nemerateľný.
Povrchové napätie je značne menšie oproti rozpúšťadlu.	Povrchové napätie je oproti dispergujúcemu prostrediu iba málo odlišné.
Viskozita je v porovnaní s rozpúšťadlom podstatne vyššia.	Viskozita je oproti dispergujúcemu prostrediu iba málo odlišná.
Elektrokinetické vlastnosti sú menej zreteľné.	Elektrokinetické vlastnosti sú dobre pozorovateľné.

1.2.4 Klasifikácia disperzných sústav podľa vzájomného pôsobenia častíc

Podľa tohto triedenia disperzné sústavy môžeme rozdeliť do dvoch skupín: na **voľné** a **viazané**. K voľným disperzným sústavám patria systémy, v ktorých sú dispergované častice v dispergujúcom prostredí od seba viac-menej nezávislé, majú schopnosť sa nezávisle premiestňovať buď vplyvom Brownovho pohybu, alebo vplyvom vonkajších síl. Do tejto skupiny sa radia prevažne lyosóly, dostatočne rozptýlené suspenzie a emulzie a tiež aerosóly.

Pri viazaných disperzných sústavách jednotlivé častice na seba pôsobia medzimolekulovými silami tak, že môžu podľa okolností vykazovať rôzny stupeň usporiadanosti. Vytvárajú v dispergujúcom prostredí zvláštne priestorové siete alebo skelety. Zoskupenie rozptýlených častíc je v niektorých prípadoch také tesné, že dochádza až k úplnému vytesneniu dispergujúceho prostredia. Častice nie sú schopné nezávisle putovať, môžu vykonávať iba vibračné pohyby. K týmto sústavám patria najmä **gély** (zvláštna koloidná disperzia), koncentrované suspenzie (pasty), koncentrované emulzie aj peny a pod.

1.2.5 Klasifikácia koloidne disperzných sústav

So stupňom disperzity sústavy sa zvyšuje aj počet priestorových nespojitostí, ktorých gradient je mierou zmeny fyzikálnych, chemických a fyzikálno-chemických vlastností v povrchu. Fázové rozhrania (stykové povrchové vrstvy) nemožno považovať za roviny alebo priamky, ale za priestorové útvary, ktorých hrúbka sa rovná prinajmenej veľkosti atómov, častejšie sú však tieto vrstvy hrubšie. Čím budú povrchové vrstvy hrubšie, tým sa budú plynulejšie meniť v priestore vlastnosti dvoch stýkajúcich sa fáz alebo látok.

- Ak sa vlastnosti v povrchových vrstvách menia prudko a skokom, má disperzná sústava viacfázový charakter. Takéto heterogénne sústavy sa vyznačujú pomerne veľkou povrchovou energiou, sú nestále a nazývajú sa **fázové koloidy** (pozri kap. 1.2.3). Sem patria koloidné sústavy pripravené najčastejšie z anorganických látok (napr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 , Au, Ag a pod.). Dispergované častice a ich zhľuky (agregáty) vytvárajú samostatnú fázu. Typickou vlastnosťou je, že častice majú značné medzifázové povrchy, na ktorých je pútaná časť elektrickej dvojvrstvy určujúca ich stálosť. Častice sústav fázových koloidov sú dispergujúcim prostredím zmáčané len veľmi málo alebo vôbec nie, a preto sa nazývajú aj ako **lyofóbne koloidy**. Sú nevratné (**ireverzibilné**), keďže po odstránení dispergujúceho prostredia koagulujú za tvorby hrubej disperzie a opätovným pridaním kvapaliny ich nemožno previesť na pôvodnú koloidnú sústavu.
- Ak sa vlastnosti medzi dispergovanou časticou, tvorenou makromolekulou, a rozpúšťadlom menia plynule, sústava ako celok má jednofázový charakter. Koloidné sústavy s vlastnosťami jednofázových sústav – **molekulové koloidy** majú povrchové vrstvy široké, vytvorené zo solvatačných obalov. Ich povrchová energia sa prakticky rovná nule, kým sa solvatačné vrstvy neodstránia. Sú vratné (**reverzibilné**), po odstránení rozpúšťadla a vysušení sa môžu opäť samovoľne previesť na jednofázový homogénny roztok. Označujú sa aj ako **lyofilné**, pretože majú značnú afinitu k rozpúšťadlu. Patria sem roztoky napr. bielkovín, polysacharidov, kaučuku, želatíny, polymerizačných produktov (napr. polyetylén), organických farbív a ďalších makromolekulových látok.
- Osobitnú, koloidne disperznú sústavu tvoria niektoré organické látky s nízkou molekulovou hmotnosťou a s tzv. difilným charakterom³. Tie poskytujú pri malej koncentrácii vo vhodne vybranom rozpúšťadle pravé roztoky. Pre úplnosť treba dodať, že vlastnosti týchto roztokov a ich koexistencia s inými fázami (po nastolení rovnováhy) závisia aj od ďalších okamžitých fyzikálnych podmienok. Od určitej koncentrácie môžeme sledovať proces, v priebehu ktorého sa ich molekuly spájajú, asociujú za tvorby častíc koloidných rozmerov⁴. Tieto polymolekulové útvary sa nazývajú **micely**. Agregácia, ktorá vedie k tvorbe miciel, prebieha v pomerne úzkom rozmedzí koncentrácie pri kritickej micelárnej koncentrácii (CMC podľa *critical micelle concentration*). Sústavy, ktoré sa chovajú týmto spôsobom, označujeme ako **asociatívne** alebo **micelárne koloidy**. Od jednofázovej sústavy – pravého roztoku sa odlišujú v tom, že micely ako samostatná fáza sú citlivé nielen na zmeny koncentrácie, ale

³ Bližšie k tejto problematike v kapitole 4.3 Adsorpcia na pohyblivom fázovom rozhraní.

⁴ Podrobnejšie pozri napr. L. Bartovská, M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, učebný text VŠCHT v Prahe, Praha 2002, str. 150.

aj teploty a pH prostredia. Micely môžu mať sférickú i laminárnu štruktúru. Asociatívne koloidy predstavujú systavy prechodné medzi fázovými a molekulovými koloidmi (tab. 1.5). Nazývajú sa aj polokoloidy. Patria medzi vratné (reverzibilné) systémy. Typickým predstaviteľom asociatívnych (micelárnych) koloidov sú micelárne disperzie syntetických zmáčadiel (v literatúre často aj detergenty) alebo surfaktantov (tenzidov). Ďalej sem radíme mydlá, triesloviny, farbivá a ďalšie prírodné látky. Väčšina z nich je rozpustná vo vode.

Tabuľka 1.5
Charakteristika koloidne disperzných sústav

Koloidné disperzie		
Monomolekulárne	Polymolekulárne	
Molekulové koloidy Koloidné roztoky	Asociatívne koloidy	Heterogénne koloidy Fázové koloidy
samovoľné rozpúšťanie	samovoľné rozpúšťanie nízkomolekulových látok s difúznym charakterom a následná asociácia	nevznikajú samovoľne, ale napr. umelým dispergovaním
častica je jedna makromolekula	častica je zhluk 10 – 1 000 menších molekúl	častica je zhluk obrovského počtu atómov alebo molekúl
povrch častice je lyofilný		povrch častice je lyofóbny
povrchová energia zanedbateľná		obrovská plocha fázového rozhrania
stabilita podmienená solvatačným obalom		stabilita podmienená nábojom častíc
biopolyméry, syntetické polyméry	mydlá, penicilín	Fe (OH) ₃ , Au, Ag vo vode

Prevláda však názor, že za koloidné disperzie majú byť považované iba systavy s polymolekulovými časticami, teda micelárne koloidy a fázové koloidy. Na monomolekulárne disperzie makromolekulových látok potom hľadáme ako na roztoky zvláštnej kategórie aj napriek tomu, že ich molekuly sú také veľké, že sa blížia rozmerom častíc dispergovaných fáz bežných koloidných sústav. Samotné makromolekuly sú zdrojom špecifických problémov, ktoré sú spojené so stanovením veľkostí, tvarov a dĺžok ich polymérnych reťazcov. Tieto ich špecifické charakteristiky sú popísané napr. v literatúre ^{5,6}. Vzhľadom na skutočnosť, že polyméry môžu tiež

⁵ J. Vohlídal: Makromolekulární chemie, Karolinum, Praha 1995

⁶ O. Fischer et al., Fyzikální chemie makromolekul a koloidních soustav, SPN, Praha 1984

vytvárať polymolekulárne disperzné sústavy (napr. latex), je potrebné zaradiť aj tieto disperzie medzi koloidné sústavy.

1.3 Distribučné funkcie veľkosti častíc

Zatiaľ čo v monodisperzných sústavách sú všetky častice rovnako veľké a na ich popis stačí jeden parameter, polydisperzita väčšiny sústav je charakterizovaná buď vhodnou **strednou hodnotou**, alebo je potrebné poznať **rozdeľovaciu funkciu** veľkosti častíc⁷. Veľkosť častíc môže byť vyjadrená nasledujúcou charakteristickou vlastnosťou X – charakteristickým rozmerom alebo hmotnosťou častíc, prípadne aj objemom, plochou povrchu a pod. Medzi najpoužívanejšie rozdeľovacie funkcie patria: integrálna distribučná funkcia a diferenciálna distribučná funkcia veľkosti častíc podľa lineárneho rozmeru častíc alebo podľa ich hmotností.

Polydisperzita častíc, napr. guľovitého tvaru, je často charakterizovaná tzv. **integrálnou** alebo **kumulatívnou distribučnou funkciou** $Q(X)$ ⁸ udávajúcou frakciu častíc (skupina približne rovnako veľkých častíc), ktorých charakteristická vlastnosť, napr. polomer, je rovnaká alebo vyššia ako zvolená hodnota X .

Názornejšia je však tzv. **diferenciálna distribučná funkcia** $F(X)$ udávajúca frakciu častíc, ktorých charakteristická vlastnosť leží v medziach X až $(X + \Delta X)$. Takto definovaná funkcia je normovaná, tzn., že jej integrál je rovný jednej

$$\int_0^{\infty} F(X) dX = 1 \quad (1-4)$$

pre všetky kladné X .

Vzťahy medzi oboma funkciami vyjadrujú nasledujúce ekvivalentné rovnice

$$Q(X) = \int_X^{\infty} F(X) dX = \int_0^{\infty} F(X) dX - \int_0^X F(X) dX = 1 - \int_0^X F(X) dX$$

$$a \quad F(X) = -\frac{dQ(X)}{dX} \quad (1-5)$$

Diferenciálna distribučná funkcia (označovaná aj ako frekvenčná distribúcia) sa zobrazuje buď vo forme histogramu, alebo ako kontinuálna derivácia integrálnej distribučnej funkcie (kumulatívna distribúcia)⁹.

Pre mnohé praktické účely nie je potrebné poznať celú rozdeľovaciu funkciu (integrálnu či diferenciálnu distribučnú funkciu veľkosti častíc), stačí poznať určitú strednú hodnotu napr. molekulových hmotností.

⁷ Bližšie k tejto problematike pozri napr. V. Kellő, A. Tkáč: Fyzikálna chémia, ALFA, Bratislava 1969, str. 580.

⁸ Niektorí autori ju nazývajú aj doplnkovou integrálnou distribučnou funkciou. Podrobnejšie pozri napr. L. Bartovská, M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, učebný text VŠCHT v Prahe, Praha 2002, str. 82.

<http://www.answers.com/topic/cumulative-distribution-function>

⁹ Podrobnejšie pozri napr. T. Havlík, K. Florián, M. Havlík: Základy metodiky experimentovania, Štroffek, Košice 1998, str. 117.

1.4 Charakteristika veľkosti častíc strednou hodnotou

Pre stanovenie veľkosti alebo hmotnosti častíc v disperznej sústave sa väčšinou identifikuje niektorá vlastnosť súboru veľkého počtu častíc (meranie kinetických, optických, reologických vlastností) skôr ako hodnota tejto vlastnosti pre jednotlivé častice. Z nameraných hodnôt danej vlastnosti X môžeme výpočtom získať priemernú hodnotu príslušného parametra, napr. hmotnosť, objem alebo polomer častice. Sústava je tak charakterizovaná jednou hodnotou, ale chýbajú informácie o rozdelení veľkosti častíc. Pri polydisperzných sústavách majú takto získané veličiny charakter štatistických priemerov rôzneho druhu podľa povahy použitej metódy riešenia.

Napríklad v prípade zisťovania veľkosti častíc prostredníctvom ich polomeru môžeme **stredný rozmer častíc** polydisperznej sústavy všeobecne vyjadriť vzťahom

$$\bar{r}_x = \sum_0^{\infty} r_i F_x(r_i) \quad (1-6)$$

Ak štatisticky významný je počet častíc N_i o polomere r_i a celkový počet častíc je $\sum_i N_i$, potom platí

$$F_N(r_i) = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad \text{a} \quad \bar{r}_N = \frac{\sum r_i N_i}{\sum N_i} \quad (1-7)$$

Stredné hodnoty molekulových hmotností podľa toho, ktorá veličina slúži ako štatisticky významná sú definované takto:

- Stredná (priemerná) **číselná** molekulová hmotnosť:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1-8)$$

ak štatisticky významný je počet N_i alebo látkové množstvo n_i molekúl s molekulovou hmotnosťou M_i .

- Stredná (priemerná) **hmotnostná** molekulová hmotnosť:

$$\bar{M}_w (\bar{M}_m) = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} \quad (1-9)$$

ak štatisticky významná je hmotnosť i -tej frakcie m_i s molekulovou hmotnosťou M_i .

- Stredná (priemerná) **zetová** molekulová hmotnosť:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_j M_j} \quad (1-10)$$

ak štatisticky významný je súčin hmotnosti m_i a molekulovej hmotnosti M_i molekúl s molekulovou hmotnosťou M_i .

Ak sa stredná molekulová hmotnosť stanovuje metódami, ktoré merajú veličiny úmerné hmotnosti alebo objemu častice (rozptyl svetla, difúzia, sedimentácia), výsledkom je stredná hmotnostná molekulová hmotnosť. Meraním koligatívnych

vlastností (kryoskopia, ebulioskopia, osmometria) môžeme určiť strednú číselnú molekulovú hmotnosť.

Aj keď sa na prvý pohľad môže zdať, že zavedenie rozličných stredných (priemerných) veličín je nadbytočné, rozdielne hodnoty týchto veličín však poskytujú dodatočnú informáciu o intervale molekulových hmotností vzorky; pomer $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ sa nazýva koeficient polydisperzity.

2 Optické vlastnosti disperzných sústav

Štúdium javov pri interakcii svetla s disperznými sústavami poskytuje základné poznatky o charakteristických vlastnostiach dispergovaných častíc, ako aj o povahe medzimolekulových síl medzi časticami dispergovanej fázy a dispergujúcim prostredím.

Na tomto základe môžeme optickú charakteristiku koloidnej disperzie využiť na určenie veľkosti, morfológických parametrov, molekulovej hmotnosti, počtu aj stupňa agregácie častíc, ktoré nie sú viditeľné bežným optickým mikroskopom.

Keďže kozmický prach, hmly, oblaky a suspenzie najjemnejších tuhých častíc v morskej a riečnej vode patria ku koloidným sústavám, sú poznatky o optických vlastnostiach týchto systémov veľmi dôležité najmä pre meteorológiu, astrofyziku, ako aj na prieskum vlastností morskej vody. Navigácia lietadiel a lodí v hmle alebo fotografovanie pomocou infračervených lúčov má rovnako priamy vzťah k optike koloidných sústav.

Svetlo, ktoré dopadá na disperznú sústavu, môže byť odrazené, prepustené, môže sa lámať a rozptyľovať, alebo môže byť absorbované sústavou.

Prestup svetla je typický pre homogénne opticky transparentné sústavy s molekulovým alebo iónovým stupňom disperzity (plyny, kvapaliny, zriedené roztoky).

K absorpcii (pravej absorpcii) dochádza pri postupe svetelného lúča cez homogénnu sústavu analyticky dispergovaných častíc. Intenzita primárneho svetelného lúča I_0 sa zníži absorpciou energie, ktorá je spojená s prechodmi molekúl (alebo iónov) na vyššie energetické hladiny. Stupeň zoslabenia I_0 na hodnotu I závisí jednak od vlastností samotných častíc (mólový absorpčný koeficient ε) a ich koncentrácie c , jednak od geometrickej dráhy svetla (hrúbka kyvety l). Uvedenú skutočnosť popisuje **Lambertov–Beerov zákon**:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l} \quad (2-1)$$

Lom a odraz môžeme vždy pozorovať v mikroheterogénnych sústavách (dymy, suspenzie, emulzie). Prejavujú sa zákalom, ktorý sa dá sledovať tak spredu, ako aj zboku.

Na rozdiel od hrubých disperzií, ktorých typickou vlastnosťou je zákal, sú koloidné sústavy proti svetlu priehľadné. Pre tieto sústavy je charakteristický **rozptyl** svetla. Intenzita postupujúceho (primárneho) lúča koloidnou disperziou sa zníži, nie však absorpciou energie, ale jej rozptylom do priestoru. Pre zmenšenie intenzity primárneho lúča I_0 na hodnotu I za predpokladu, že dochádza iba k rozptylu svetla, platí vzťah podobný Lambertovmu a Beerovmu zákonu pre absorpciu svetla:

$$I = I_0 e^{-\tau l} \quad (2-2)$$

kde τ je **turbidita** (alebo koeficient turbidity). Táto veličina je mierou celkovej energie, ktorá sa pri postupe svetelného lúča vrstvou skúmanej koloidnej sústavy o jednotkovej hrúbke l rozptýli na všetky strany od tohto lúča.

Na rozdiel od mólového absorpčného koeficientu, turbidita závisí už aj od veľkosti a tvaru častíc, čo je základný predpoklad pre využitie pri metódach analýzy veľkosti častíc. Okrem veľkosti a tvaru častíc, závisí aj od vlnovej dĺžky postupujúceho svetla, ako aj od polarizovateľnosti častíc.

2.1 Rozptyl svetla

Strata intenzity žiarenia **rozptylom** svetla môže byť spôsobená buď **ohybom** alebo **odrazom**. Ktorý z týchto javov bude prevládať, závisí od pomeru vlnovej dĺžky dopadajúceho svetelného žiarenia λ k veľkosti častíc, vyjadrenej pričným lineárnym rozmerom d .

V prípade **hrubých disperzií**, pri ktorých častice sú v porovnaní s vlnovou dĺžkou dopadajúceho svetla veľké (suspenzie, emulzie a aerodisperzné sústavy), dochádza za predpokladu rozdielných indexov lomu dispergovaných častíc a dispergujúceho prostredia k **odrazu** a **lomu** svetelných lúčov pod rôznymi uhlami; svetlo sa difúzne rozptyľuje a súčasne aj **polarizuje**. Tento efekt sa prejavuje **zákalom** hrubodisperzných sústav, ktorý sa dá pozorovať v ľubovoľnom smere aj v tenkých vrstvách (mliečny vzhľad emulzií, dymov a hmly). So zvyšujúcim sa stupňom disperzity (s klesajúcou veľkosťou častíc) zákal postupne ustupuje a vo väčšej miere nastáva **ohyb** svetla.

Pri **koloidných disperziách**, ktorých častice majú rozmery porovnateľné s vlnovou dĺžkou dopadajúceho svetla alebo menšie, rozptyl svetla môžeme vysvetliť jeho **ohybom**. V postupujúcom (priamom) svetle sú koloidné sústavy v tenkých vrstvách číre; a až v hrubších vrstvách alebo pri bočnom pozorovaní (kolmo na smer dopadajúceho svetla) proti tmavému pozadiu **opaleskujú** (sú jemne zakalené).

2.1.1 Teória rozptylu svetla

Opalescenciu, spôsobenú intenzívnym rozptylom svetla, študoval už M. Faraday roku 1857 a po ňom J. Tyndall (1869). Zväzok lúčov pri postupe cez sústavu, v ktorej sú rozptýlené častice koloidných alebo väčších rozmerov, sa stáva v dôsledku rozptylu svetla na časticiach pri bočnom pozorovaní viditeľným. Tento jav (**Tyndallov efekt**) sa využíva na skúmanie vlastností rozptýlených častíc pri ich osvetlení z boku v ultramikroskope alebo v tzv. ultrakondenzore v kombinácii s obyčajným mikroskopom.

Ak sú častice dostatočne veľké, vníma oko každú ako žiariaci, chaoticky sa pohybujúci bod na čiernom pozadí; pri menších časticiach pozorujeme iba difúzne rozptýlený kužeľ (kužeľ, ktorého vrchol je v mieste, kde svetelný lúč vstupuje do nehomogénneho prostredia).

Podľa **klasickej teórie** rozptylu svetla, ktorú vypracoval lord Rayleigh (John William Strutt) roku 1871, vyvoláva svetlo – elektromagnetické vlnenie – pri vstupe do hmotného prostredia polarizáciu. Elektromagnetická teória popisuje svetlo ako periodické zmeny elektrického a magnetického stavu priestoru, ktoré postupujú konečnou rýchlosťou a spôsobom typickým pre šírenie vln. Každá častica takéhoto systému sa stáva nezávislým zdrojom sekundárneho elektromagnetického vlnenia. Z tohto dôvodu časticu môžeme považovať za indukovaný oscilujúci dipól, pričom emituje svetlo, ktoré má rovnakú frekvenciu, ako majú oscilácie dipólu. Sekundárne svetelné žiarenie dipólu sa šíri do celého priestoru. V **opticky homogénnom** (rovnorodom) prostredí (napr. ideálny kryštál) účinkom interferencie sekundárneho žiarenia podľa **Huygensovho princípu** sa svetlo šíri len v smere primárneho (dopadajúceho) lúča, ostatné sa vzájomne rušia. Naopak, ak prostredie je

opticky nehomogénne, svetlo dipólov už nie je kompenzované v zmysle Huygensovho princípu a javí sa ako rozptýlené svetlo.

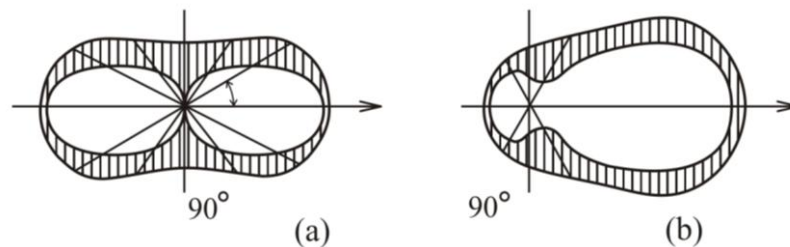
Je rozdiel, či rozptyl svetla je vyvolaný časticami, ktoré nevedú elektrický prúd, alebo časticami, ktoré ho vedú.

Charakteristickou vlastnosťou rozptýleného svetla je, že sa šíri všetkými smermi. Intenzita rozptýleného svetla je v rôznych smeroch rôzna. Dôležitý je uhol rozptylu, označený θ , čo je určitý uhol medzi smerom pozorovania vzhľadom na dopadajúci lúč.

Ak sú častice menšie ako $1/20$ vlnovej dĺžky vstupujúceho svetelného žiarenia, svetlo sa najviac rozptyľuje pod uhlom $\theta = 0^\circ$ alebo 180° . Pokiaľ sú častice relatívne veľké, ale ešte vždy menšie ako vlnová dĺžka dopadajúceho svetla, maximálna časť svetla sa rozptyľuje v smere primárneho lúča; okrem toho je rozptýlené svetlo obvykle polarizované. V prípade malých častíc úplne polarizované svetlo pozorujeme iba v smere kolmom na dopadajúci lúč ($\theta = 90^\circ$), vo všetkých iných smeroch je rozptýlené svetlo len čiastočne polarizované.

Rozptyl svetla môžeme vhodne znázorniť pomocou vektorových diagramov (rozptyľový diagram alebo radiačná obálka), ktoré na základe svojich výpočtov navrhol a v konečnej forme publikoval v roku 1908 G. Mie. Pri konštrukcii takéhoto diagramu vynášame intenzitu nepolarizovaného a polarizovaného svetla, vyjadrenú ľubovoľne vhodnou veličinou (napr. tokom žiarenia) v podobe rádiusvektorov smerujúcich na všetky strany od bodu zobrazujúceho časticu, a konce vektorov spájame plnou čiarou.

Mieov rozptyl svetla veľmi malou a pomerne veľkou časticou je ilustrovaný na obr. 2.1 (šípka označuje smer primárneho lúča). Vonkajšie krivky zodpovedajú celkovej intenzite rozptýleného svetla, vnútorné krivky patria nepolarizovanému svetlu; vonkajšia vyšrafovaná časť diagramu tak predstavuje polarizovanú časť svetla a vnútorná čistá plocha patrí nepolarizovanému svetlu. Tieto diagramy sa vzťahujú na prípad svetla rozptýleného guľovými časticami.



Obr. 2.1 Vektorové diagramy charakterizujúce rozptyl a polarizáciu svetla

(a) symetrickou časticou menšou ako $1/20$ vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla

(b) symetrickou časticou veľkosťou blízkej vlnovej dĺžke dopadajúceho svetla

Rayleigh odvodil pre **elektricky nevodivé sférické častice**, ktoré sú v porovnaní s vlnovou dĺžkou dopadajúceho svetla malé a dostatočne od seba vzdialené (zriedená sústava), vzťah:

$$I_r = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2 n_0^2} \right)^2 \frac{v_p V^2}{\lambda^4} I_0 \quad (2-3)$$

Rovnica, neskôr po ňom pomenovaná, vyjadruje závislosť medzi intenzitou vstupujúceho svetla I_0 a celkovou intenzitou rozptýleného svetla I_r objemovou

jednotkou sústavy. V **Rayleighovej rovnici** (2-3) je n_1 index lomu dispergovanej fázy, n_0 index lomu dispergujúceho prostredia, v_p počet častíc v objemovej jednotke (koncentrácia), V objem jednej dispergovanej častice a λ vlnová dĺžka dopadajúceho svetla.

Uvedený vzťah platí iba pre častice veľkosti menšej ako desatina vlnovej dĺžky svetla, t.j. 40 až 70 nm. V inom prípade platia komplikovanejšie vzťahy.

Pri zväčšení častice prevláda odraz svetla od častíc, čo vedie k zníženiu intenzity rozptýleného svetla. Ak charakteristický rozmer častice značne prevyšuje vlnovú dĺžku dopadajúceho svetla, prechádza Rayleighov rozptyl v odraz, ktorý už nie je funkciou vlnovej dĺžky λ . V prípade, ak sa v oblasti platnosti Rayleighovej rovnice častica zmenšuje, intenzita rozptýleného svetla tiež klesá, preto maximálny rozptyl pozorujeme pri koloidných sústavách.

Z rovnice (2-3) môžeme vyvodit' niekoľko dôležitých záverov:

- Rayleighov rozptyl môže nastať len v opticky nehomogénnej sústave, kde indexy lomu dispergovanej fázy a dispergujúceho prostredia sa líšia. Ak sa ich hodnoty rovnajú, t.j. ak $n_1 = n_0$, potom rozptyl nenastáva. Opalescencia fázových koloidov je intenzívnejšia ako opalescencia molekulových koloidov. Je to spôsobené rozdielom v hodnotách indexov lomu v lyofóbnom sóle, kým indexy lomu dispergovaných častíc a rozpúšťadla roztokov makromolekulových látok sú takmer rovnaké.
- Keďže intenzita rozptýleného svetla je nepriamo úmerná štvrtéj mocnine vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla, bude sa svetlo rozptyľovať tým viac, čím má kratšiu vlnovú dĺžku. Z uvedeného dôvodu bezfarebné koloidné sústavy pri bočnom pozorovaní modravo opaleskujú. Naopak, pri pozorovaní v smere (alebo proti smeru) dopadajúceho bieleho svetla majú červenú farbu. Ak sa však sústava osvetlí monochromatickým svetlom, potom tieto javy nenastávajú, pretože rozptýlené svetlo môže mať len takú vlnovú dĺžku ako vstupujúce svetlo.
- Podobná úvaha platí aj pre sfarbenie oblohy a morskej vody v priebehu dňa, ktoré sa môže vysvetliť prevládajúcim rozptylom svetla kratších vlnových dĺžok. Modrá farba oblohy má pôvod v intenzívnejšom rozptyle modrej časti bieleho slnečného svetla molekulami zemskej atmosféry. Oranžové alebo červené sfarbenie oblohy pri východe a západe slnka možno vysvetliť tým, že sa vníma prevažne svetlo, ktoré šikmo prešlo cez atmosféru.
- Keďže intenzita rozptýleného svetla je priamo úmerná štvorcu objemu častice, potom zmenšenie častice pri zachovaní koncentrácie má za následok zmenšenie intenzity rozptýleného svetla. To je v úplnej zhode s experimentálnymi údajmi, z ktorých vyplýva, že čím vyšší je stupeň disperzity študovanej sústavy, tým menej táto disperzia rozptyľuje svetlo. Po dosiahnutí molekulového stupňa disperzity opalescencia nie je vizuálne zistiteľná.
- Pri rovnakom objeme častíc rastie intenzita rozptýleného svetla s koncentráciou, t.j. s počtom častíc v_p disperznej sústavy.

Rayleighovu teóriu rozptylu svetla môžeme aplikovať iba pre zriedené koloidné sústavy, obsahujúce relatívne malé nevodivé častice guľovitého tvaru. Odchýlky od Rayleighovho rozptylu môžeme pozorovať v týchto prípadoch:

- Ak sú častice v porovnaní s vlnovou dĺžkou dopadajúceho svetelného žiarenia λ malé, ale nie sú izometrické (tyčinky, doštičky), závisí intenzita rozptýleného svetla aj od ich okamžitej orientácie vzhľadom na smer postupu primárneho lúča.
- Ak sú častice izometrické, ale ich rozmery sú už porovnateľné s vlnovou dĺžkou λ , nastávajú značné komplikácie. Za týchto podmienok sa rozptýlené svetlo už nemení so šiestou mocninou polomeru častíc a nie je ani nepriamo úmerné štvrtej mocnine vlnovej dĺžky. Exponenty sa postupne znižujú so zväčšovaním častíc. Rozptylový diagram nie je symetrický.
- Ak sú častice elektricky vodivé, potom intenzita rozptýleného svetla s klesajúcou vlnovou dĺžkou prechádza maximom, ktoré je charakteristické pre jednotlivé koloidné disperzie.

Rozptyl svetla kovovými časticami guľovitého tvaru podrobne skúmali G. Mie a R. Gans.

2.1.2 Sfarbenie koloidne disperzných sústav

Koloidné sústavy sú veľmi často sfarbené. Sfarbenie, napr. drahokamov alebo polodrahokamov, je spôsobené prítomnosťou nepatrného množstva koloidne rozptýlených ťažkých kovov a ich oxidov.

Príčiny sfarbenia danej koloidnej sústavy sú veľmi zložité. Farbu ovplyvňuje nielen podstata dispergovanej fázy a dispergujúceho prostredia, ale aj rozmer častíc, ich tvar a štruktúra. Okrem toho môže závisieť aj od spôsobu prípravy príslušnej sústavy, ako aj od podmienok jej pozorovania.

2.2 Štúdium disperzných sústav optickými metódami

Na začiatku kapitoly 2 sme tvrdili, že štúdium javov pri dopade svetla na rôzne disperzie nám poskytuje veľa informácií o časticiach prítomnej dispergovanej fázy. Pokým hrubodisperzné sústavy (suspenzie, emulzie, peny, prach) zvyčajne skúmame bežným optickým mikroskopom, pri štúdiu vysokodisperzných sústav sa najčastejšie uplatňuje ultramikroskopia, elektrónová mikroskopia, nefelometria a turbidimetria.

Optické metódy sú buď priame, alebo nepriame. Pri priamych optických metódach sú častice bezprostredne viditeľné, kým pri nepriamych metódach sa veľkosť, tvar, symetria, molekulová hmotnosť, počet, interakcia a štruktúra častíc určuje nepriamo výpočtom.

Napriek nespochybniteľným výhodám priamych optických metód, nepatria tieto metódy z hľadiska aplikačného komfortu medzi ideálne. Všeobecne možno konštatovať, že z pohľadu časových nárokov je príprava vzoriek kritická, i keď samotné snímanie obrazu nemožno tiež hodnotiť ako časovo nenáročné. Platí, že požiadavky na prípravu vzoriek stúpajú so zvyšujúcim sa rozlíšením použitej metodiky. Pri optickej mikroskopii sú tieto požiadavky minimálne, zatiaľ čo elektrónová mikroskopia využíva rôzne špeciálne postupy, ako napr. naparovanie kovových vrstiev alebo vyhotovenie ultratenkých rezov.

Analýza veľkosti častíc založená na vyhodnocovaní rozptylu svetla (nepriame optické metódy) predstavuje v súčasnosti významnú metódu charakterizácie zrnitostného zloženia partikulárnych látok. Aj keď teoretické základy pre analýzu veľkosti častíc boli zverejnené už v roku 1908, ich širšie využitie bolo spojené až s výrazným pokrokom výpočtovej techniky a vývojom technickej náročnosti prístrojov.

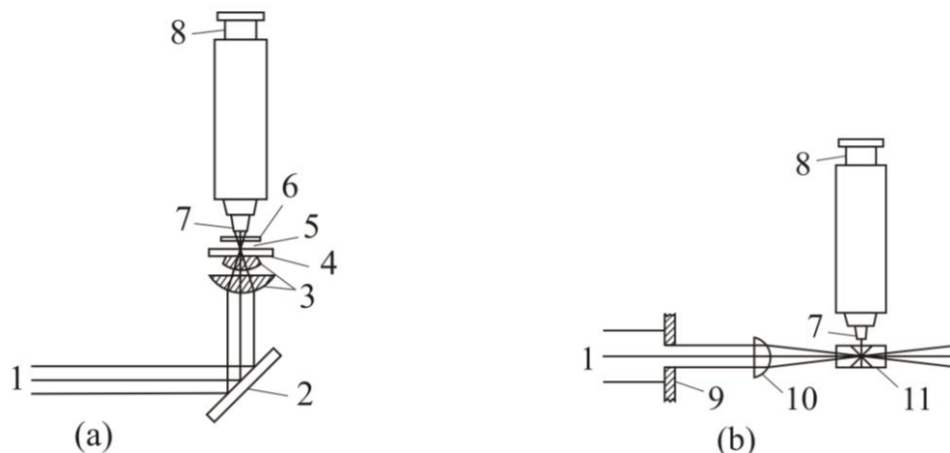
2.2.1 Ultramikroskopia

Ultramikroskopia patrí k prvým optickým metódam výskumu koloidných sústav. V roku 1903 Siedentopf a Zsigmondy navrhli špeciálny prístroj – ultramikroskop, ktorý sa použil pri štúdiu lyosólov.

Teoreticky je možné dokázať, že rozlišovacia schopnosť mikroskopu, t.j. najmenšia vzdialenosť medzi dvoma bodmi, ktoré sa pri pozorovaní ešte môžu rozoznať, zodpovedá asi polovici vlnovej dĺžky svetla. Ak je splnená táto podmienka, potom iba v ideálnom prípade pri použití svetla o vlnovej dĺžke λ rovnaj 400 nm môžeme mikroskopom pozorovať častice veľkosti aspoň 0,2 μm . Inými slovami: hraničná hodnota rozlišovacej schopnosti svetelného mikroskopu je okolo 0,2 μm . Častice koloidných rozmerov sú preto mimo oblasť rozlišovacej schopnosti mikroskopu (obr. 2.2a), čo znamená, že rozsah použitia tohto prístroja je obmedzený.

Zmenou experimentálnej techniky však možno rozšíriť použitie mikroskopie na častice koloidných rozmerov.

Ultramikroskop (obr. 2.2b) umožňuje indikovať prítomnosť koloidných častíc, zistiť ich počet, získať určitú predstavu o ich tvare, ako aj pozorovať ich pohyb. Princíp použitia spočíva v tom, že na skúmanú koloidnú disperziu sa sústreďia intenzívne svetelné lúče a bežným mikroskopom pozorujeme svetlo rozptýlené jednotlivými časticami. Do objektívu mikroskopu tak nevstupuje primárny lúč, ide v podstate o pozorovanie Tyndallovho kužeľa mikroskopom.



Obr. 2.2 Schéma postupu svetelných lúčov optickým mikroskopom (a) a ultramikroskopom (b)

1-primárny lúč; 2-zrkadlo; 3-kondenzor; 4-podložné skličko; 5-skúmaná disperzia; 6-krycie skličko; 7-objektív; 8-okulár; 9-štrbina; 10-kondenzor; 11-kyveta so skúmanou koloidnou disperziou

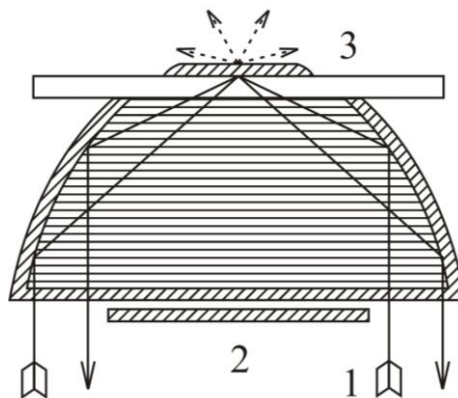
Pri práci s ultramikroskopom v porovnaní s optickým mikroskopom je zorné pole tmavé a dispergované častice, ktoré rozptyľujú svetlo, sú svetlé; dispergované častice sa javia ako žiariace body na tmavom pozadí.

Pri ultramikroskopických pozorovaniach sa musia dodržiavať tieto podmienky:

- Koloidná sústava musí byť dostatočne zriedená, aby vzdialenosť medzi časticami bola väčšia ako rozlišovacia schopnosť prístroja. Inak jednotlivé body by splynuli v jeden a pozorovanie by bolo sťažené.
- Častice musia mať vhodnú veľkosť. Pri kovových sóloch môžeme pozorovať častice s lineárnym rozmerom väčším ako 2 až 5 nm. V prípade roztokov makromolekulových látok by častice mali byť väčšie ako 200 nm, pretože rozdiel v indexoch lomu dispergovanej fázy a rozpúšťadla je menší ako pri lyofóbných sóloch.
- Indexy lomu dispergovanej fázy n_1 a dispergujúceho prostredia n_0 by mali byť dostatočne rozdielne, aby častice boli zreteľné.

Na skúmanie koloidných sústav je výhodné ďalej použiť aj optický mikroskop s tzv. ultrakondenzorom (obr. 2.3). Je to šošovka, ploskovypuklá spojka so zrezaným vrchlíkom, s postriebrenou vonkajšou bočnou plochou. Skúmaná sústava ležiaca v zornom poli mikroskopu v sklenej kyvete sa osvetlí svetlom postupujúcim ultrakondenzorom. Pred šošovkou je umiestnená nepriehľadná clona, ktorá neprepustí strednú časť lúčov priamo do okulára mikroskopu, takže v ňom môžeme pozorovať iba lúče rozptýlené koloidnými časticami.

Ultramikroskopom alebo mikroskopom s ultrakondenzorom nemožno stanoviť priamo veľkosť koloidných častíc, je to však možné nepriamou cestou.



Obr. 2.3 Postup svetelných lúčov ultrakondenzorom
1-primárny lúč; 2-clona; 3-skúmaná disperzia

2.2.2 Elektrónová mikroskopia

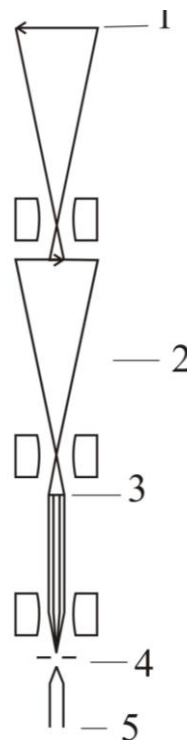
Najúčinnnejšou priamou metódou je elektrónová mikroskopia. V porovnaní s optickým mikroskopom namiesto svetelného žiarenia využíva prúd elektrónov, ktorý je ekvivalentný elektromagnetickému žiareniu veľmi malej vlnovej dĺžky. Elektrónový mikroskop má približne o tri poriadky lepšiu teoretickú rozlišovaciu schopnosť, keďže

vlnová dĺžka toku elektrónov býva v intervale od 2 do 5 pm; tento mikroskop dovoľuje priamo vidieť alebo fotografovať koloidné častice.

Zjednodušená schéma elektrónového mikroskopu je znázornená na obr. 2.4. Zväčšený obraz vzniká dopadom elektrónov na fluorescenčné tienidlo alebo na fotografickú platňu. Získaná snímka sa dá zväčšiť, preto konečné medzné zväčšenie je veľké.

Obraz vzniká alebo prechodom fôkusovaného elektrónového lúča skúmaným objektom alebo odrazom od jeho povrchu (odrazová mikroskopia), prípadne sa vytvorí elektrónmi emitovanými z povrchu skúmaného predmetu (emisná mikroskopia). Pri konštrukcii elektrónového mikroskopu sa využil poznatok, že prúd elektrónov prechádzajúci elektromagnetickou alebo elektrostatickou šošovkou podlieha tým istým zákonom ako svetelný lúč postupujúci optickou šošovkou. V elektrónovom mikroskope sú optické šošovky nahradené elektromagnetickými alebo elektrostatickými šošovkami. Elektróny sú urýchľované pomerne vysokým napätím. V priestore, v ktorom sa pohybujú, sa musí udržiavať vákuum. Okrem optickej sústavy elektrostatických alebo elektromagnetických šošoviek je elektrónový mikroskop vybavený vákuovou čerpacou sústavou, zdrojom stabilného prúdu pre magnetickú šošovku, resp. zdrojom napätia pre elektrostatické šošovky.

Elektrónový mikroskop sa používa najviac v biológii, fyzike, chémii, metalurgii, v paleontológii a v mnohých ďalších vedných odboroch. Práca s ním je však veľmi zložitá. Na druhej strane elektrónovým mikroskopom sa môže dosiahnuť až 250 000-násobné zväčšenie, kým optické mikroskopy zväčšujú najviac 2 000-krát. Prvý elektrónový mikroskop zostrojili roku 1933 nemeckí fyzici E. Ruska a M. Knoll.



Obr. 2.4 Bloková schéma elektrónového mikroskopu

1-výsledný obraz; 2-systém magnetických šošoviek; 3-skúmaná disperzia; 4-anóda; 5-katóda (zdroj rýchlych elektrónov)

Veľmi zložitá je príprava vzoriek a v elektrónovom mikroskope sa musí udržiavať vákuum. Okrem toho nemožno skúmať koloidnú disperziu priamo, pretože pozorovaný objekt je vo vákuu. Pozorujú sa iba častice v sušine.

Minimálne podmienky, ktorým musí preparát skúmanej disperzie vyhovovať, sú nasledovné:

- Preparát musí byť fixovaný, aby boli zablokované degeneračné procesy.
- Preparát nesmie obsahovať vodu, musí byť absolútne suchý, keďže v elektrónovom mikroskope je vákuum.
- Preparát musí byť zaliaty do vhodného média.
- Preparát musí byť tenký, optimum je hrúbka 100 nm (takéto ultratenké rezy sa zhotovujú pomocou ultramikrotómu).

2.2.3 Nefelometria

Je to metóda založená na schopnosti koloidných sústav rozptyľovať svetlo. Používa sa pri slabšie zakalených (opaleskujúcich) sústavách. Meraním intenzity rozptýleného svetla príslušnou sústavou v smere kolmom na dopadajúci lúč ($\theta = 90^\circ$) sa môže určiť koncentrácia dispergovanej fázy¹⁰. Dá sa stanoviť veľkosť častíc alebo študovať koagulácia a pod.

2.2.4 Turbidimetria

K zisťovaniu veľkosti častíc a na stanovenie koncentrácie využívame nielen schopnosť koloidných sústav rozptyľovať svetlo, ale aj to, že častice zoslabujú primárny lúč pri prechode silne zakalenou disperziou. Zoslabenie lúča sa meria v smere postupujúceho svetla ($\theta = 0^\circ$). Meranie sa realizuje obyčajným kolorimetrom alebo spektrofotometrom, ktoré umožňujú charakterizovať zakalenie skúmanej sústavy.

P. Debye rozšírením Rayleighovej teórie rozptylu svetla odvodil vzťah medzi turbiditou, redukovanou intenzitou a molekulovou hmotnosťou¹¹.

Záverom možno konštatovať, že všetky metódy stanovenia veľkosti a tvaru koloidných častíc, založené na meraní rozptylu svetla, sú vhodné iba pre bezfarebné koloidné sústavy. Nemožno ich bez zásadných korekcií použiť pre sfarbené a predovšetkým pre kovové sóly.

¹⁰ Bližšie k tejto problematike pozri napr. V. Kalous a kol.: Metody chemického výzkumu, SNTL, Praha 1987, str. 112.

¹¹ Bližšie k tejto problematike pozri napr. V. Kellő, A. Tkáč: Fyzikálna chémia, ALFA, Bratislava 1969, str. 741.

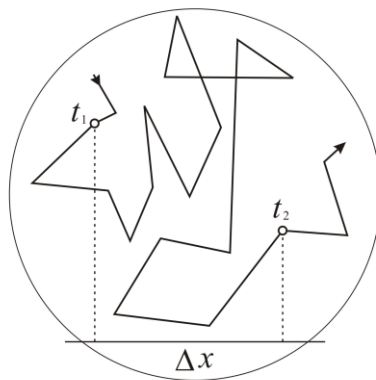
3 Molekulovo – kinetické vlastnosti disperzných sústav

3.1 Tepelný pohyb molekúl a Brownov pohyb

Dôkazy o chaotickom pohybe rozptýlených častíc v koloidných a mikroheterogénnych sústavách získal anglický botanik R. Brown pri mikroskopickom štúdiu suspenzie peľu vo vode (1827). Zistil, že pohyb častíc bez akejkoľvek pravidelnosti prebieha neobmedzene dlho (s časom nestráca na intenzite), nezávisí ani od vonkajších parametrov, ako sú svetlo a otrasy, a je tým intenzívnejší, čím vyššia je teplota; nedokázal však túto skutočnosť vysvetliť. Neskôr sa ukázalo, že **Brownov pohyb** vykazujú nielen suspenzie peľu, ale všetky suspenzie, vrátane suspenzií anorganických látok. Príčina pohybu bola dlho záhadou.

G. Gouy roku 1888 a neskôr F. Exner (1900) vyslovili predpoklad, že podstata Brownovho pohybu je molekulovo - kinetická, t.j. je následkom **tepelného pohybu** molekúl dispergujúceho prostredia. Správnosť tohto názoru kvantitatívne potvrdili svojimi teoretickými výpočtami A. Einstein a M. Smoluchowski (1905) a experimentálne J. Perrin, T. Svedberg a rad ďalších vedcov.

Pohyb dispergovanej častice je vyvolaný nepravidelnými nárazmi veľkého počtu pomerne malých molekúl dispergujúceho prostredia, ktoré ju obklopujú. Pokiaľ je častica dostatočne malá, dostáva nepravidelné impulzy, pretože počet nárazov z rôznych strán nie je rovnaký. Tieto impulzy nútia časticu k pohybu rôznymi smermi po veľmi zložitej dráhe (obr. 3.1). S rastúcou veľkosťou a hmotnosťou častice (napr. v tvare gule) sa zvyšuje aj pravdepodobnosť kompenzácie nárazov. Z tohto dôvodu intenzita pohybu klesá; väčšie častice s priemerom asi 5 μm vykonávajú pohyby, ktoré môžeme vnímať ako vibrácie okolo nejakého centra. Častice s priemerom podstatne väčším ako 5 μm Brownov pohyb už prakticky nevykonávajú. Treba ešte poznamenať, že malé častice okrem translačného pohybu vykonávajú aj pohyb rotačný. Brownov pohyb sa spomalí aj pri zvýšení dynamickej viskozity dispergujúceho prostredia η_0 .



Obr. 3.1 Schematické znázornenie dráhy a výsledného posunu častice pri Brownovom pohybe

Vplyvom obrovského počtu nárazov, ktoré častici udelia molekuly dispergujúceho prostredia, veľmi často sa mení jej smer aj rýchlosť. Niektorí autori uvádzajú, že

v priebehu jednej sekundy môže byť počet zmien smeru a rýchlosti väčší ako 10^{20} -krát. Preto Brownov pohyb je náhodný, trhavý a nemá preferovaný smer ani rýchlosť.

Za týchto okolností nemožno určiť skutočnú dĺžku dráhy, ktorú častica prejde, ale môžeme stanoviť strednú vzdialenosť, ktorú urazí pri pozorovaní za dostatočne dlhý časový interval t ($t = t_2 - t_1$). Obvykle zisťujeme veličinu $\Delta\bar{x}$, ktorá reprezentuje strednú kvadratickú hodnotu priemetu skutočného premiestnenia zvolenej častice do osi x , ktorá je rovnobežná so zvoleným smerom. Stredný posun častice sa rovná

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 + \dots}{n}} \quad (3-1)$$

kde Δx_1 , Δx_2 , Δx_3 sú jednotlivé priemety posunu častice na os x a n je počet všetkých priemetov.

Tu treba poznamenať, že schopnosť disperznej sústavy v gravitačnom poli uchovávať rovnomerné rozdelenie častíc v celom priestore, sa podľa medzinárodnej konvencie označuje výrazom **kinetická** (alebo **sedimentačná**) **stálosť** sústavy. Vplyv zemskej gravitácie možno zanedbať len pri sústavách s vyšším stupňom disperzity.

Proti usporiadaniu častíc pôsobí aj Brownov pohyb. Ak je stredná kinetická energia častíc vyššia ako hodnota potenciálnej energie ochrannnej bariéry, vytvorenej buď z elektrického náboja, alebo zo solvatačných obalov, častice prekonávajú pri náraze odpudivé sily a pozorujeme **tepelnú koaguláciu** (pozri ďalej). Naopak, ak pohyb častice je málo intenzívny, môžu prevládať **gravitačné sily** nad silami, ktoré rovnomerne rozptyľujú častice do priestoru. Dôsledkom tepelného pohybu molekúl dispergujúceho prostredia a Brownovho pohybu dispergovaných častíc je **difúzia** a **osmotický tlak**. Ak sa intenzita rozptyľujúcich síl rovná intenzite síly gravitačného poľa Zeme, v disperznej sústave nastáva tzv. **sedimentačná rovnováha**. Zatiaľ čo pri analyticky disperzných sústavách sa častice rovnomerne rozložia v celom priestore, hrubodisperzné sústavy môžu zaniknúť sedimentáciou.

Nakoľko pohyb dispergovaných častíc pri definovanej teplote závisí od veľkosti a morfológických parametrov častíc a tiež od medzimolekulových príťažlivých síl, pri zisťovaní informácií o ich fyzikálnej štruktúre sa vynikajúco uplatňujú experimentálne metódy na báze analýzy molekulo-kinetických vlastností.

3.2 Difúzia

Difúzia je dej, ktorým sa v sústave samovoľne vyrovnávajú koncentračné rozdiely iónov, molekúl alebo koloidných častíc. Dej je nevratný a pokračuje až do úplného vyrovnania koncentrácií. Lineárnu difúziu môžeme matematicky vyjadriť **prvým Fickovým zákonom**:

$$dN = -AD \frac{dc}{dx} dt \quad (3-2)$$

Rovnica (3-2) udáva počet častíc dN , ktorý predifunduje v časovom intervale dt plochou (prierezom) veľkosti A v mieste x s gradientom koncentrácie $-dc / dx$ (zmenšenie koncentrácie pripadajúce na jednotkovú vzdialenosť).

Ak daný počet častíc bude prechádzať jednotkovou plochou za jednotku času, rovnicu (3-2) môžeme zjednodušiť na tvar

$$J_d = -D \frac{dc}{dx} \quad (3-3)$$

kde J_d predstavuje difúzny tok.

Z rovníc (3-2) a (3-3) vyplýva, že difúzny tok je funkciou x a t , keďže od týchto veličín závisí veľkosť koncentračného gradientu $-dc/dx$. Iba v prípade, keď tento gradient zostáva v jednom mieste stály, difúzny tok sa s časom nemení a v sústave sa ustanoví stacionárny difúzny proces.

Konštanta úmernosti D sa nazýva **difúzny koeficient**; spravidla pre konkrétnu látku pri určitej teplote sa považuje za konštantu, ale v skutočnosti jeho hodnota závisí aj od zloženia sústavy.

Na základe hydrodynamickej teórie A. Einstein odvodil roku 1908 rovnicu závislosti difúzneho koeficienta D od termodynamickej teploty T a od vlastností sústavy, ako je dynamická viskozita prostredia η_0 a prostredníctvom polomeru r aj od veľkosti dispergovaných častíc. V **Einsteinovej rovnici**, ktorá má značný praktický aj teoretický význam:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{f} = \frac{k_B T}{f} \quad (3-4)$$

je N_A Avogadrova konštanta, k_B Boltzmannova konštanta a R plynová konštanta. Koeficient trenia f charakterizuje odpor dispergujúceho prostredia proti pohybu dispergovaných častíc.

V prípade monodisperznej sústavy s rovnakými guľovitými časticami (hypotetická disperzná sústava) pre koeficient trenia platí

$$f = 6\pi \eta_0 r \quad (3-5)$$

Po dosadení tohto vzťahu do rovnice (3-4) môžeme difúzny koeficient vyjadriť ako

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi \eta_0 r} = \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 r} \quad (3-6)$$

Výsledný výraz poznáme ako **Einsteinovu–Stokesovu rovnicu**. Z rovnice (3-6) vidíme, že difúzny koeficient aj rýchlosť difúzie sú priamo úmerné termodynamickej teplote a nepriamo úmerné viskozite prostredia a polomeru častice. Rovnica jasne ukazuje, že difúzia v koloidných sústavách prebieha pomalšie ako v analytických disperziách, keďže napr. rozmery koloidných častíc sú v porovnaní s rozmermi molekúl značne veľké (difúzny koeficient častíc v koloidných sústavách je malý v porovnaní s difúznym koeficientom malých molekúl alebo iónov). Nemožno zanedbať ani vplyv viskozity na rýchlosť difúzie (pozri aj kap. 9).

Zo známych hodnôt D , T a η_0 sa môže stanoviť molekulová hmotnosť difundujúcej látky.

Einstein (1905) a Smoluchowski (1906) nezávisle od seba našli vzájomnú súvislosť medzi stredným posunom $\Delta \bar{x}$ a difúznym koeficientom D dispergovanej častice. Vypracovali teóriu, na základe ktorej vyslovili predpoklad, že existuje vzťah

medzi Brownovým pohybom a difúziou častíc. Ak t je čas potrebný na to, aby častica predifundovala do vzdialenosti $\Delta \bar{x}$ potom

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{2 D t} \quad (3-7)$$

V prípade guľovitých častíc môžeme difúzny koeficient vyjadriť z Einsteinovej–Stokesovej rovnice (3-6) a potom

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{2 R T t}{6 N_A \pi \eta_0 r}} = \sqrt{\frac{k_B T t}{3 \pi \eta_0 r}} \quad (3-8)$$

Táto závislosť je **Einsteinova–Smoluchovského rovnica**. Dá sa ukázať, že ak sú známe hodnoty pre $\Delta \bar{x}$ a ostatné veličiny, možno z rovnice (3-8) ľahko vypočítať Avogadrovu konštantu.

3.3 Osmotický tlak

Za konštantnej teploty osmotický tlak π závisí iba od počtu častíc rozptýlených v objemovej jednotke, pričom nezáleží na tom, či ide o sústavu analyticky alebo koloidne disperznú.

Pre osmotický tlak zriedených roztokov sústav analyticky dispergovaných platí **van't Hoffova rovnica**, ktorá má podobný tvar ako stavová rovnica ideálneho plynu

$$\pi = c R T = \frac{n_1}{V} R T = \frac{m_1}{M_1 V} R T = \frac{c_m}{M_1} R T \quad (3-9)$$

kde n_1 je látkové množstvo, m_1 hmotnosť a M_1 mólová hmotnosť rozpustenej látky, c_m je hmotnostná koncentrácia, V je objem roztoku a R a T majú obvyklý fyzikálny význam.

Hoci bola van't Hoffova rovnica odvodená pre reálne roztoky, môžeme ju tiež použiť pre koloidné disperzie. V prípade koloidných sústav sa ale namiesto koncentrácie rozpustenej látky (vyjadrenej molaritou c v mol dm⁻³) používa v príslušných vzťahoch počet častíc v jednotkovom objeme. V tom prípade možno použiť rovnicu (3-9) s tým rozdielom, že mólová hmotnosť rozpustenej látky je nahradená hmotnosťou, ktorú má N_A koloidných častíc. Pre dostatočne zriedené koloidné sústavy potom platí formálne podobná rovnica

$$\pi = \frac{m_1}{m_{-1} N_A V} R T = v_p \frac{R T}{N_A} = v_p k_B T \quad (3-10)$$

kde m_1 je celková hmotnosť dispergovanej fázy, m_{-1} je hmotnosť jednej častice, V je objem sústavy, v_p je počet častíc v objemovej jednotke a ostatné symboly majú obvyklý význam.

Ako vyplýva z oboch rovníc, osmotický tlak zriedeného systému závisí len od počtu rozptýlených častíc a nie od ich charakteru. Rozdiel je iba v tom, že koloidne disperzné sústavy sa nedajú pripraviť s takou vysokou koncentráciou ako analyticky disperzné sústavy, a preto pri nich často pozorujeme pomerne nízky osmotický tlak.

Najmä v sústavách lyofóbných sólov (fázových koloidov) je počet častíc taký malý, že osmotický tlak je prakticky nemerateľný. Okrem toho jeho hodnota je nestála.

V prípade roztokov makromolekulových látok môže byť koncentrácia disperzného podielu dostatočne vysoká, a preto aj osmotický tlak dosahuje spoľahlivo registrovateľné hodnoty. V tomto prípade meranie π a využitie s ním spojených metód (ebulioskopia, kryoskopia a pod.) otvára možnosti pre štúdium týchto sústav, predovšetkým stanovenia molekulovej hmotnosti makromolekulových látok.

Pre dve koloidné sústavy pri rovnakej teplote je osmotický tlak daný počtom častíc v objemovej jednotke:

$$\pi_1 = v_{p1} \frac{RT}{N_A} \quad (3-11)$$

$$\pi_2 = v_{p2} \frac{RT}{N_A} \quad (3-12)$$

Vzájomné vydelenie týchto rovníc vedie k vzťahu, podľa ktorého osmotický tlak závisí iba od počtu častíc v objemovej jednotke a nezávisí od ich povahy.

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_{p1}}{v_{p2}} \quad (3-13)$$

Na rozdiel od ideálneho (zriedeného) roztoku, pri porovnateľnej hmotnostnej koncentrácii je počet častíc v objemovej jednotke koloidného systému vždy menší v dôsledku ich veľkej hmotnosti.

Druhú zvláštnosť, a to nestálosť osmotického tlaku lyosólov môžeme vysvetliť agregáciou, ktorá je pre koloidné sústavy príznačná. Potom pre dve koloidné sústavy s rovnakou dispergovanou fázou a hmotnostnou koncentráciou, ale líšiacou sa napr. veľkosťou častíc v tvare gule, platí

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (3-14)$$

kde r_1 a r_2 sú polomery izometrických častíc prvej a druhej sústavy. Podľa tejto rovnice podiel osmotických tlakov takýchto sústav závisí nepriamo úmerne od pomeru tretích mocnín príslušných polomerov častíc. Aj to svedčí o tom, že minimálne rozdiely v polomere častíc vyvolajú veľké rozdiely v hodnote osmotického tlaku. Z podrobnejšieho rozboru závislosti $\pi = f(r)$ vyplýva, že jeho hodnota klesá, ak častice tvoria agregáty. Naopak, v prípade rozpadu agregátov hodnota osmotického tlaku rastie. Keďže k týmto procesom dochádza v koloidných sústavách pomerne ľahko, niekedy už pri pôsobení veľmi slabých vonkajších vplyvov, nestálosť osmotického tlaku je pochopiteľná.

3.4 Sedimentácia

Hrubé disperzie, ako napr. prach alebo suspenzia piesku vo vode, sú kineticky nestále. Ich častice sú ťažké, usadzujú sa a nemôžu vykonávať Brownov pohyb. Analyticky disperzné sústavy, ako napr. plyny a zriedené roztoky, naopak, sú kineticky pomerne stále, pretože tepelný pohyb a schopnosť difundovať sú pre ne

charakteristické. Koloidne disperzné systavy predstavujú z hľadiska kinetickej stálosti prechodné systavy. V systave sa alebo ustáli určité rovnovážne rozdelenie častíc vo vertikálnom smere, alebo všetky častice, ak sú dostatočne ťažké, pôsobením gravitačného poľa Zeme sa usadia.

Pri štúdiu vplyvu difúzie a sedimentácie na kinetickú stálosť disperznej systavy sa osvedčilo porovnanie difúzneho toku J_d s protismerným sedimentačným tokom J_s .

Z teórie difúzie (diskutovaná v kap. 3.2) vieme, že pre **difúzny tok** platí už známa rovnica (3-3), čiže

$$J_d = -D \frac{dc}{dx}$$

Vzťah pre **sedimentačný tok** môžeme odvodiť pomocou nasledujúcej úvahy:

Sedimentácia častíc sa uskutočňuje pôsobením gravitačnej sily F_g . S prihliadnutím na Archimedov zákon je gravitačná sila priamo úmerná súčinu gravitačného zrýchlenia g a hmotnosti častice m nadľahčovanej vztlakom dispergujúceho prostredia.

V prípade, ak častice majú tvar gule, ide o najjednoduchší prípad sedimentácie tvarovo homogénnej častice rovnakej hustoty. Pre gravitačnú silu pôsobiacu na časticu s polomerom r môžeme odvodiť vzťah

$$F_g = m g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (3-15)$$

kde ρ a ρ_0 je hustota dispergovanej fázy, resp. dispergujúceho prostredia.

Pri sedimentácii častice s polomerom r v kvapaline s dynamickou viskozitou η_0 konštantnou rýchlosťou v pôsobí sila viskozitného odporu F_η proti smeru pohybu, ktorá je definovaná **Stokesovým zákonom**:

$$F_\eta = f v = 6 \pi \eta_0 r v \quad (3-16)$$

Vplyvom gravitácie sa častica spočiatku pohybuje zrýchlene - pri malých rýchlostiach prevyšuje gravitačná sila, zmenšená o vztlak dispergujúceho prostredia. So zrýchľovaním pohybu úmerne vzrastá aj odpor viskóznej kvapaliny a v určitom okamžiku sa sily vyrovnajú ($F_g = F_\eta$); dosiahnutý je **stacionárny stav** a častica sa pohybuje rovnomernou rýchlosťou.

Len čo sila viskozitného odporu F_η dosiahne gravitačnú silu F_g , potom **sedimentačný tok** častice padajúcej konštantnou rýchlosťou v môžeme vyjadriť vzťahom

$$J_s = v c = \frac{m g}{f} c \quad (3-17)$$

Po predelení sedimentačného toku J_s (rov. (3-17)) difúznym tokom J_d (rov. (3-3)) a po dosadení za D výraz z rovnice (3-4), dostaneme

$$\frac{J_s}{J_d} = - \frac{m g}{f} \frac{c}{D dc/dx} = - \frac{m g}{k_B T} \frac{c}{dc/dx} \quad (3-18)$$

Tento vzťah umožňuje predpovedať, aká situácia nastane v disperznej sústave; výsledok totiž závisí od toho, či je dominantnejší člen v čitateli nad členom v menovateli alebo naopak.

V prípade, ak hodnota podielu $J_s/J_d \gg 1$, v sústave prebieha len sedimentácia, ak hodnota podielu $J_s/J_d \ll 1$, v sústave prebieha iba difúzia. Ak je hodnota podielu J_s/J_d približne rovná jednej, t.j. pri $J_s \approx J_d$, uplatňujú sa významne oba deje. V ostatnom prípade sa v sústave uštaluje definované rozdelenie častíc dispergovanej fázy v smere vertikály. Z analýzy tohto prípadu vyplýva nasledovné:

Ak sa koncentračný gradient mení s výškou h , rovnicu (3-18) môžeme upraviť do tvaru

$$-\frac{m g}{k_B T} \frac{c}{dc/dh} = 1 \quad (3-19)$$

a po separácii premenných dostaneme

$$\frac{-dc}{c} = \frac{m g}{k_B T} dh \quad (3-20)$$

Tu možno vyjadriť hraničné podmienky pre výšku takto: pre $h = 0$ je $c = c_0$; pre $h = h$ je $c = c_h$, čo premietneme do integračných hraníc a môžeme napísať

$$-\int_{c_0}^{c_h} \frac{dc}{c} = \int_0^h \frac{m g}{k_B T} dh \quad (3-21)$$

Riešením príslušného integrálu získame výslednú rovnicu

$$\ln \frac{c_h}{c_0} = -\frac{m g h}{k_B T} \quad (3-22)$$

resp.

$$c_h = c_0 \exp \left[\frac{-m g h}{k_B T} \right] \quad (3-23)$$

Z rovnice (3-23) vyplýva, že ak namiesto koncentrácií použijeme tlak, potom rovnica nadobúda tvar, ktorý je známy ako barometrický vzorec

$$p_h = p_0 \exp \left[\frac{-m g h}{k_B T} \right] \quad (3-24)$$

Tento vzťah, tzv. **hypsometrický zákon**, vystihuje znižovanie tlaku plynu (rozdelenie molekúl) s výškou v gravitačnom poli.

Z predchádzajúceho je vidieť, že koncentrácia c závisí od v_p , t.j. od počtu častíc v 1 cm^3 . Rovnicu (3-23) preto môžeme upraviť na tvar, ktorý vyjadruje výškové rozloženie častíc

$$v_{ph} = v_{p0} \exp \left[\frac{-m g h}{k_B T} \right] \quad (3-25)$$

z čoho pre výšku vyplýva, že

$$h = \frac{k_B T}{m g} \ln \frac{v_{p0}}{v_{ph}} \quad (3-26)$$

Rozdelenie častíc vo vertikálnom smere, ktoré sa riadi hypsometrickým zákonom, sa pochopiteľne vyskytuje iba pri monodisperzných sústavách. Výška, v ktorej pôvodný počet častíc poklesne na polovicu (tab. 3.1), sa dá stanoviť zo vzťahu (3-26). Z údajov v tabuľke 3.1 vyplýva, že výška h , v ktorej sa počet častíc zníži na polovicu, prudko klesá s rastúcim priemerom častíc, čiže s ich hmotnosťou.

Tabuľka 3.1

Pokles počtu častíc pozdĺž vertikály v rôznych disperzných sústavách

Disperzná sústava	Priemer častice [nm]	Výška h pre $\frac{v_{p0}}{v_{ph}} = 2$
kyslík	0,27	5 km
jemne dispergovaný sól zлата	1,86	215 cm
sól zлата	8,35	2,5 cm
hrubodispergovaný sól zлата	186,00	0,2 μm

Keďže polydisperzné sústavy majú nerovnako veľké častice, potom pre každú frakciu za sedimentačnej rovnováhy platí osobitný hypsometrický zákon. V prípade polydisperzných sústav je spôsob rozdelenia častíc oveľa zložitejší, ako naznačujú údaje v tab. 3.2.

Z porovnania rýchlosti Brownovho pohybu a sedimentácie môžeme urobiť záver, že vo vodnom prostredí častice striebra s priemerom menším ako 0,1 μm budú viac alebo menej rovnomerne rozptýlené v celom objeme sústavy, častice striebra majúce priemer nad 10 μm budú v podstate usadené, kým častice s priemerom medzi uvedenými hodnotami budú rozdelené podľa hypsometrického zákona, pričom sa bude v každej frakcii uštalovať vlastná rovnováha.

Tabuľka 3.2

Vplyv Brownovho pohybu a sedimentácie na rýchlosť translačného pohybu v polydisperznej sústave hydrosólu striebra

Priemer častice [μm]	Vzdialenosť prejdená za 1s [μm]	
	Brownov pohyb	Sedimentácia
0,1	10	0,0676
1	3,1	6,75
10	1,0	676,0

V tabuľke 3.3 sú uvedené hodnoty rýchlosti sedimentácie, ako aj čas potrebný na to, aby rôzne veľké častice kremeňa vo vode urazili dráhu jedného centimetra. Zatiaľ čo v hrubodisperzných sústavách sa sedimentačná rovnováha dosiahne pomerne rýchlo v priebehu niekoľkých minút až hodín, v koloidných sústavách sedimentácia prebieha pomaly a rovnováha sa dosiahne teoreticky až za desiatky rokov.

Tabuľka 3.3

Vplyv veľkosti častice na rýchlosť usadzovania

Polomer častice [cm]	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Rýchlosť sedimentácie [cm s^{-1}]	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Čas, za ktorý poklesne častica vo vode o 1 cm	31 s	51,7 min	86,2 h	359 dní	100 rokov

Tabuľka 3.3 dokladá, že v gravitačnom poli Zeme sedimentujú merateľnými rýchlosťami iba častice hrubých disperzií. Pre častice koloidných rozmerov je toto pole príliš slabé; sedimentácia koloidných častíc v tomto poli je pomalá. K realizácii silnejších sedimentačných síl zostrojil v tridsiatych rokoch 20. storočia Svedberg **ultracentrifúgu**. Odstredivá sila pôsobí na časticu podobne ako sila gravitačná s tým rozdielom, že pri otáčkach napr. 10^5 za minútu je táto sila až 10^6 -krát väčšia.

Z údajov o rýchlosti sedimentácie so známou hustotou častíc, ako aj z kombinácie rovníc (3-16) a (3-17) môžeme určiť ich rozmer alebo rozdelenie častíc podľa rozmerov pre polydisperzné sústavy. Rozšírenou metódou určovania rozmerov častíc dispergovanej fázy a charakteru ich distribúcie podľa rozmerov je **sedimentačná analýza**. Sedimentačná analýza hrubých disperzií sa spravidla uskutočňuje v gravitačnom poli, zatiaľ čo koloidných disperzií v odstredivom poli ultracentrifúgy.

4 Javy na fázovom rozhraní

V disperzných sústavách určujú charakter fázového rozhrania medzi rozptýlenými časticami a dispergujúcim prostredím jednak štruktúra rozhrania a jednak fyzikálno-chemické interakcie na tomto rozhraní. Dôležitú rolu hrá na fázovom rozhraní povrchové napätie a povrchová energia, zmáčanie i tvorba povrchových filmov, adsorpcia, elektrické vlastnosti fázového rozhrania a pod. V tejto súvislosti treba pripomenúť skôr uvedenú skutočnosť, že študované disperzné sústavy s mikroskopickými až submikroskopickými časticami sa vyznačujú veľkým merným povrchom, t.j. obrovskou stykovou plochou dvoch fáz, a tak aj vysokou hodnotou povrchovej energie, účinnou adsorpciou, vysokou hodnotou povrchového náboja atď.

Preberieme niektoré z povrchových javov.

4.1 Povrchové napätie, zmáčanie a polarita

Charakteristickým znakom kvapalných povrchov je ich samovoľná kontrakcia – snaha zaujať čo najmenší povrch, ktorá je dôsledkom rozdielu energetických pomerov molekúl vo vnútri (v objeme) a v povrchu kvapaliny. Pokiaľ sú sily pôsobiace na molekulu vo vnútri kvapaliny rozložené symetricky, molekuly na povrchu kvapaliny sú pod vplyvom nevyváženej sily; na styku napr. s plynnou fázou sú tieto sily podstatne menšie, a preto sú povrchové molekuly vťahované smerom do kvapaliny, čím sa povrch zmenšuje. V dôsledku toho na rozhraní fáz potom pôsobí sila v rovine povrchu vždy takým smerom, že kladie odpor všetkým snahám zväčšiť plochu povrchu. Táto sila, ktorá sa prejavuje **povrchovým napätím** γ , závisí nielen od druhu kvapaliny, ale aj od okolitého prostredia, ktoré s ňou hraničí.

Podľa definície povrchové napätie je dotyčnicová sila, pôsobiaca v povrchu na jednotku dĺžky. Táto sila je vo všetkých miestach povrchu rovnaká; jej jednotkou je N m^{-1} , hodnoty sa niekedy udávajú aj ako J m^{-2} . Číselne sa povrchové napätie rovná **povrchovej energii** σ , ktorá predstavuje prácu, potrebnú na zväčšenie povrchu o plošnú jednotku a udáva sa v J m^{-2} .

Treba zdôrazniť, že na každom fázovom rozhraní existuje povrchové napätie, v prípade rozhrania dvoch kondenzovaných fáz **medzifázové napätie**.

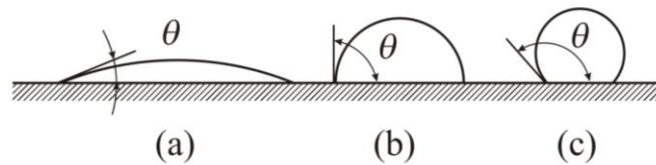
Účinkom povrchového napätia sa kvapalina rovnomerne neroztečie na tuhej podložke (napr. v podobe tenkého filmu), ale usiluje sa pri určitom objeme zaujať tvar s najmenším možným povrchom. Geometricky je takým útvarom guľa. Tvar a veľkosť kvapiek však závisí aj od toho, ako kvapalina **zmáča** tuhú podložku. V súvislosti s tým treba poznamenať, že ďalším kritériom hodnotenia kvality kvapaliny ako prostredia pre adsorpciu je **entalpia zmáčania** medzi konkrétnou kvapalinou a substrátom (pozri ďalej).

Zmáčanie tuhej látky kvapalinou (prilipnutie kvapaliny na povrchu tuhej látky) je dôsledkom vzájomného silového účinku medzi časticami samotnej kvapaliny a časticami v povrchu tuhej fázy.

Ak budú prevládať **adhézne sily** (sily medzi časticami kvalitatívne rozdielnych látok) nad **silami kohéznymi** (sily pôsobiace medzi časticami tej istej látky), kvapka sa

roztečie na povrchu buď tuhej, alebo aj inej kvapalnej fázy. Je to vtedy, keď ide o **úplné zmáčanie** alebo **rozostieranie**. V opačnom prípade, ak budú prevládať kohézne sily nad adhéznymi silami, rozostieranie sa neuskutoční.

Od pomeru týchto síl závisí veľkosť uhla θ , tzv. **kontaktného uhla** alebo **uhla zmáčania**. Z obr. 4.1 vidíme, že je to uhol, ktorý zvierajú dotýčnica s povrchom kvapky, vedená cez bod styku kvapky s rozhraním medzi plynnou a tuhou fázou.



Obr. 4.1 Prípady zmáčania s rôznym kontaktným uhlom θ

(a) $\theta < 90^\circ$; (b) $\theta = 90^\circ$; (c) $\theta > 90^\circ$

Ak je tento uhol ostrý (meria sa vždy na strane kvapky), kvapalina povrch tuhej látky dobre zmáča, alebo len zmáča. V prípade tupého uhla kvapalina povrch tuhej látky nezmáča (zle zmáča).

Pri styku kvapaliny s povrchom tuhej podložky, pričom obe spomínané fázy sú navyše v styku s plynnou fázou, sa uplatňujú tri druhy povrchových energií: povrchová energia medzi kvapalnou a plynnou fázou $\sigma_{l/g}$, medzi tuhou a plynnou fázou $\sigma_{s/g}$ a na fázovom rozhraní kvapalná/tuhá látka $\sigma_{l/s}$. Výslednica ich vzájomného pôsobenia, to znamená hodnota a orientácia, je daná vektorovým súčtom troch povrchových napätí (výhodne môžeme použiť definíciu povrchového napätia), resp. medzifázových energií.

Ak kvapalina zaujme určitý tvar, dostaví sa rovnováha, ktorá je charakterizovaná tzv. **Youngovou rovnicou**:

$$\gamma_{s/g} - \gamma_{l/s} = \gamma_{l/g} \cos \theta \quad (4-1)$$

Existencia povrchového napätia je príčinou aj toho, že rovnovážne tlaky pár nad zakriveným a rovným kvapalným povrchom sú rozdielne: tlak nad konvexným povrchom je väčší (nad konkávnym menší) ako tlak nad rovným povrchom. Pre pomer tlakov nasýtených pár nad zakriveným povrchom a nad rovným povrchom platí **Kelvinova** (Thomsonova) **rovnica**.

Ak p_r je tlak nasýtenej pary nad zakriveným fázovým rozhraním, p^* tlak nasýtenej pary nad rovinným rozhraním, V_m mólový objem kvapalnej látky, σ povrchová energia a r polomer krivosti zakriveného rozhrania, potom Kelvinova rovnica má tvar

$$R T \ln \frac{p_r}{p^*} = - V_m \sigma \frac{2}{r} \quad (4-2)$$

Znamienko mínus súvisí s konkávnym povrchom, t.j. s kvapalinou, ktorá dobre zmáča povrch; tlak nasýtenej pary je tu nižší ako nad rovným povrchom.

Ak je kvapalina v styku s inou kvapalinou, s ktorou sa nemieša, uplatňuje sa na ich fázovom rozhraní povrchové napätie. Toto napätie je však medzifázové napätie

a závisí od súdržných síl medzi molekulami stýkajúcich sa kvapalín. Mierou vzájomných medzimolekulových príťažlivých síl je **polarita** dotýkajúcich sa kvapalín.

Čím väčšia je interakcia medzi molekulami dvoch dotýkajúcich sa kvapalín, tým menšie je medzifázové napätie. Zníženie medzifázového napätia je preto tým výraznejšie, čím menší je rozdiel v polarite kvapalín, pretože tým menšia je povrchová energia na ich fázovom rozhraní, a tým väčšia je ich vzájomná rozpustnosť.

4.2 Definícia a klasifikácia adsorpcie

Ďalším závažným povrchovým javom na rozhraní dvoch fáz je **adsorpcia**, ktorá má osobitný význam pri koloidných a mikroheterogénnych disperziách. Je dôležitá pri vzniku a zániku lyosólov, má vplyv na ich stabilitu i na zmenu veľkosti povrchového náboja dispergovaných častíc, ako aj na rad ďalších procesov.

Definovať adsorpciu je veľmi ťažké, skôr môžeme definovať jej výsledok ako **zvýšenie** alebo **zníženie** koncentrácie (správnejšie by sa mala uvažovať aktivita) danej substancie (alebo **adsorbátu**), napr. molekúl, atómov, iónov alebo rozptýlených častíc koloidných rozmerov na fázovom rozhraní alebo v povrchu oddeľujúcom dve fázy vzhľadom na okolie.

Podľa typu fázového rozhrania môžeme rozlíšiť:

- ❖ Adsorpciu na **pohyblivom fázovom rozhraní**, ktoré sa vytvorí pri styku buď plynnej (parnej) fázy s kvapalnou fázou, alebo dvoch nemiešajúcich sa kvapalných fáz.
- ❖ Adsorpciu na **tuhom fázovom rozhraní**, ktoré sa vytvorí pri styku tuhej fázy (alebo **substrátu**) buď s plynnou (parnou) fázou, alebo s kvapalnou fázou.

V závislosti od charakteru vzájomného pôsobenia (pozri ďalej) rozoznávame:

- ❖ **Fyzikálnu adsorpciu**, pri ktorej sa uplatňujú sily podobné van der Waalsovým medzimolekulovým silám.
- ❖ **Chemickú adsorpciu** alebo tzv. **chemisorpciu**, pri ktorej sa uplatňujú sily porovnateľné so silami vedúcimi k vzniku chemických zlúčenín.

Medzi parametre, ktorými kvantitatívne vyjadrujeme adsorpciu patria:

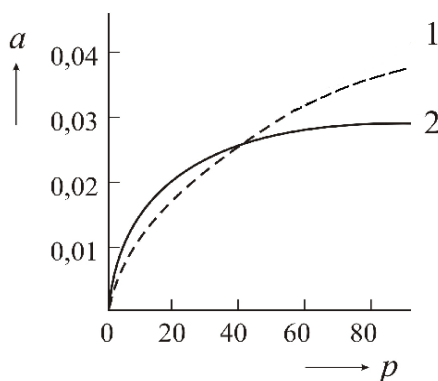
- Látkové množstvo adsorbátu, a , v takom objeme adsorpčnej vrstvy, ktorý obsahuje jednotkovú hmotnosť substrátu. Ako vyplýva z definície, jednotkou veličiny a je mol g^{-1} .
- Látkové množstvo adsorbátu prepočítané na jednotku plochy povrchu substrátu predstavuje **povrchovú koncentráciu**, ktorú označujeme symbolom α ; jednotkou povrchovej koncentrácie je mol cm^{-2} .
- Zvýšenie látkového množstva substancie v tenkej povrchovej vrstve o ploche 1 cm^2 (v porovnaní s rovnako veľkou vrstvičkou vo vnútri fázy). Tento

parameter, ktorý zaviedol Gibbs, je známy ako **povrchový nadbytok Γ** (alebo **Gibbsov povrchový nadbytok**)¹².

Rozdiel koncentrácií v povrchu a v objemovej fáze (z angličtiny *bulk phase* – všeobecne vo vnútri fázy) považujeme za mieru **povrchovej aktivity** danej látky. Pri malých koncentráciách adsorbátu je hodnota povrchového nadbytku Γ veľmi blízka hodnote povrchovej koncentrácie α , v prípade vyšších koncentrácií sa líšia. Ak z rôznych dôvodov je koncentrácia adsorbovanej substancie v povrchovej vrstve menšia ako pod povrchom, teda „vnútri fázy“, povrchový nadbytok Γ nadobúda záporné hodnoty a pozorovaný jav sa nazýva **záporná adsorpcia**. Naopak, ak je koncentrácia adsorbovanej substancie v povrchovej vrstve väčšia ako pod povrchom, nastáva **kladná adsorpcia**.

Adsorpciu charakterizujeme:

- Závislosťou adsorbovaného množstva a od rovnovážneho tlaku p alebo od rovnovážnej koncentrácie c pri konštantnej teplote T . Grafické závislosti $a = f(p)$ alebo $a = f(c)$ pri stálych hodnotách teploty sú známe ako **adsorpčné izotermy**. Pri štúdiu adsorpcie majú zvlášť veľký význam. Sú najčastejšou formou záznamu údajov o adsorpcii. Niektoré typické izotermy sú zobrazené na obr. 4.2.
- Teplotnou závislosťou adsorbovaného množstva a pri konštantnom rovnovážnom tlaku alebo pri konštantnej rovnovážnej koncentrácii. Grafické závislosti $a = f(T)$ pri nezmenenom p predstavujú **adsorpčné izobary** a pri nezmenenej c **adsorpčné izopykny**.
- Teplotnou závislosťou rovnovážneho tlaku p alebo rovnovážnej koncentrácie c pri konštantnom adsorbovanom množstve a . Závislosti $p = f(T)_a$ a $c = f(T)_a$ sa volajú **adsorpčné izostery**.



Obr. 4.2 Obvyklý tvar adsorpčných izoteriem

1-Freundlichova adsorpčná izoterma; 2-Langmuirova adsorpčná izoterma

¹² Pozri napr. K. Markušová, D. Kladeková: Vybrané kapitoly z elektrochémie, vysokoškolské učebné texty PF UPJŠ, Košice 2008, str. 21 (<http://kosice.upjs.sk/%7Emarkusk/VKE4.pdf> (2011)).

Adsorpčné izobary, adsorpčné izopykny a adsorpčné izostery používame zriedkavejšie ¹³.

4.3 Adsorpcia na pohyblivom fázovom rozhraní

Adsorpcia na rozhraní plynnej (parnej) a kvapalnej fázy alebo dvoch nemiešajúcich sa kvapalín, t.j. na **pohyblivom fázovom rozhraní**, je zložitým povrchovým javom. Je to spôsobené existenciou **povrchového** alebo **medzifázového napätia** kvapalín.

4.3.1 Povrchovo aktívne látky

Hodnota povrchového napätia je do značnej miery ovplyvnená prídavkom rozpustnej látky, ktorá podľa svojej povahy môže meniť koncentráciu na fázovom rozhraní. Každá zložka roztoku má totiž iné kohézne sily a na presun molekuly jednej zložky z vnútra roztoku do povrchu kvapaliny je potrebné iné množstvo práce ako na presun molekuly druhej zložky. V dôsledku toho pozorujeme, že systém má tendenciu odstrániť z povrchovej vrstvy tie molekuly, ktorých prítomnosť v povrchu vyžaduje väčšiu povrchovú energiu. Povrch sa teda bude obohacovať tou zložkou, ktorá znižuje povrchové napätie.

K zníženiu povrchového napätia rozpúšťadla dochádza vtedy, keď sú adhézne sily medzi molekulami rozpúšťadla a rozpustenej látky menšie ako kohézne sily medzi molekulami tej istej látky. V povrchovej vrstve dôjde k relatívnemu zvýšeniu počtu častíc rozpustenej látky, čiže k **pozitívnej adsorpcii**. Tento proces má za následok oslabenie medzimolekulových interakcií na fázovom rozhraní a dochádza k poklesu povrchového napätia roztoku v porovnaní s čistým rozpúšťadlom.

Látku, ktorá má schopnosť zhromažďovať sa v povrchu a znižovať povrchovú energiu, označujeme ako **povrchovo aktívnu látku** (ďalej PAL). Treba zdôrazniť, že kvapalina sa vždy snaží znížiť svoje povrchové napätie a práve adsorpcia PAL vyhovuje tejto požiadavke. Zníženie povrchového napätia môže byť značné, pretože molekuly rozpustenej látky sa môžu v povrchovej vrstve hromadiť do tej miery, že vytlačia z povrchu takmer všetky molekuly rozpúšťadla za vzniku **povrchového filmu**.

Naopak, ak sú adhézne sily medzi molekulami rozpúšťadla a rozpustenej látky väčšie ako sily kohézne, molekuly rozpustenej látky sú vťahované z povrchu do vnútra, čo má za následok **negatívnu adsorpciu**. Prítomnosťou takejto **inaktívnej látky** povrchové napätie roztoku sa buď nemení, alebo sa zväčšuje.

Povrchovo aktívne látky, ktoré sa pri adsorpcii na fázovom rozhraní dvoch nemiešajúcich sa kvapalín orientujú, vyrovnávajú rozdiely v ich polarite len vtedy, ak sa polarita PAL nachádza medzi hodnotami polarite oboch kvapalín. Povrchovo aktívne látky, v prítomnosti ktorých sa vyrovnáva polarita dvoch nemiešajúcich sa kvapalín, sú **emulgátory** alebo **stabilizátory** (pozri kap. 12.1).

¹³ Podrobnejšie pozri napr. L. Bartovská, M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, učebný text VŠCHT v Prahe, Praha 2002, str. 59.

Ak je hodnota povrchového napätia známa, potom s jej pomocou môžeme vyvodiť niekoľko dôležitých záverov, týkajúcich sa štruktúry látok. Existuje niekoľko spôsobov merania povrchového napätia¹⁴.

4.3.2 Gibbsova rovnica

Treba pripomenúť, že v dvojfázovej sústave, ktorá sa skladá z dvoch alebo viacerých zložiek, sa oblasť rozhrania medzi susednými fázami môže značne líšiť od zloženia vo vnútri týchto fáz. V oblasti fázového rozhrania sa koncentrujú tie zložky, prítomnosť ktorých znižuje povrchové napätie γ .

Pri interpretácii adsorpčných javov na fázovom rozhraní medzi roztokom a plynom je veľmi dôležité poznať vzťah medzi nadbytkom adsorbovanej substancie Γ v povrchovej vrstve, koncentráciou tejto povrchovo aktívnej látky c v roztoku a povrchovým napätím γ na fázovom rozhraní roztok/plyn.

Pre kvantitatívnu mieru adsorpcie látky sme zaviedli termín **povrchový nadbytok** Γ (pozri vyššie), čo je látkové množstvo tejto substancie, pripadajúce na jednotku plochy povrchu fázového rozhrania. Platí potom

$$\Gamma = - \frac{d\gamma}{d\mu} \quad (4-3)$$

čo možno upraviť na tvar
$$-d\gamma = \Gamma d\mu \quad (4-4)$$

Ak je v roztoku prítomných viac zložiek, ktoré sa môžu adsorbovať, potom treba počítať s príspevkom všetkých zložiek a platí

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (4-5)$$

kde
$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i \quad (4-6)$$

je chemický potenciál a μ_i^0 štandardný chemický potenciál i -tej zložky, ktorá sa adsorbuje; ostatné parametre majú obvyklý fyzikálny význam.

Rovnica (4-5) predstavuje všeobecný tvar **Gibbsovej rovnice** – vzťah, ktorý dáva do súvisu zmenu povrchového napätia so zmenou aktivity látok adsorbovaných z roztoku na fázovom rozhraní. Sumáciu uskutočňujeme cez všetky adsorbované častice.

Pre sústavy, ktoré sú v stave termodynamickej rovnováhy, je chemický potenciál μ_i ľubovoľnej zložky rovnaký vo všetkých stýkajúcich sa fázach aj v povrchovej vrstve. Predpokladajme ďalej, že na fázovom rozhraní sa adsorbuje iba jediná zložka. Potom môžeme pre povrchový nadbytok tejto zložky odvodiť vzťah

$$\Gamma = - \frac{1}{R T} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad (4-7)$$

¹⁴ Bližšie pozri napr. K. Markušová, D. Kladeková: Vybrané kapitoly z elektrochémie, vysokoškolské učebné texty PF UPJŠ, Košice 2008, str. 19 (<http://kosice.upjs.sk/%7Emarkusk/VKE4.pdf> (2011)).

Gibbsovu rovnicu (alebo Gibbsovu adsorpčnú izotermu) môžeme využiť pre stanovenie povrchového nadbytku adsorbovanej substancie Γ . Touto rovnicou najčastejšie kvantitatívne vyjadrujeme adsorpciu na pohyblivom fázovom rozhraní.

Ak sa roztok chová ako ideálny, potom môžeme aktivitu vo vzťahu (4-7) nahradiť koncentráciou, výsledkom čoho je

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (4-8)$$

Tento vzťah platí iba pre zriedené roztoky, a to len vtedy, ak sa v povrchu adsorbuje iba jeden druh látky.

V prípade koncentrovanejších roztokov sa koncentrácia všetkých adsorbovaných zložiek v Gibbsovej rovnici má nahradiť aktivitou podľa vzťahu (4-9), v ktorom f_i je aktivný koeficient i -tej zložky. Dostávame teda

$$a_i = c_i f_i \quad (4-9)$$

Experimentálne výskumy vplyvu rôznych látok na povrchové napätie roztoku ukázali, že v závislosti od povahy rozpustenej látky a rozpúšťadla je možný tak pokles, ako aj rast povrchového napätia s koncentráciou roztoku.

Vráťme sa teraz ku Gibbsovej rovnici (4-8). Derivácia $d\gamma/dc$ charakterizuje schopnosť rozpustenej látky vplývať na povrchové napätie na fázovom rozhraní.

Látky, ktorých pridanie do sústavy vedie k zníženiu povrchového napätia, pričom platí $d\gamma/dc < 0$, sú povrchovo aktívne. V súlade s Gibbsovou rovnicou je adsorpcia takýchto látok kladná, čiže ich koncentrácia v povrchovej vrstve je vyššia ako ich koncentrácia vnútri roztoku.

Na základe tejto rovnice môžeme zároveň očakávať existenciu zápornej adsorpcie. V tomto prípade to znamená, že s narastajúcou koncentráciou bude povrchové napätie roztoku rásť. To značí, že koncentrácia rozpustenej teraz inaktívnej látky v povrchovej vrstve bude menšia ako vnútri roztoku.

4.3.3 Szyszkowského rovnica

Empirický vzťah popisujúci koncentračnú závislosť povrchového napätia vodných roztokov organických látok (napr. členov homologického radu mastných kyselín, alifatických alkoholov, aldehydov) je **Szyszkowského rovnica**:

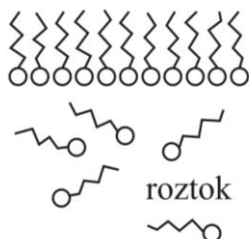
$$\gamma_0 - \gamma = a \ln(1 + bc) \quad (4-10)$$

kde c je koncentrácia rozpustenej látky v mol dm^{-3} , γ_0 a γ je povrchové napätie rozpúšťadla (vody) a roztoku; konštanta a má rovnakú hodnotu pre všetky členy homologického radu, b je empirická konštanta, ktorá súvisí s hodnotou adsorpčnej entalpie a vo vnútri homologického radu rastie s počtom atómov uhlíka približne geometrickou postupnosťou.

V roztokoch PAL, pre ktoré platí Szyszkowského rovnica (4-10), povrchový nadbytok rastie s rastúcou koncentráciou adsorbujúcej sa zložky, kým nedosiahne konštantnú maximálnu hodnotu Γ_m . Gibbsova rovnica je potom v takom prípade daná vzťahom (jednotlivé symboly majú obvyklý význam)

$$\Gamma_m = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = \text{konšt.} \quad (4-11)$$

Tento vzorec zodpovedá očakávaniu, že v povrchu sa vytvorí nasýtená **monovrstva**, v ktorej sú molekuly tesne usporiadané nasledovne: hydrátované polárne skupiny (gulôčky) sú zakotvené vo vodnej fáze, zatiaľ čo cikcakovité hydrofóbne uhlíkovodíkové reťazce sú usporiadané rovnobežne a smerujú z vodnej fázy, ako to vidíme na obr. 4.3. Vzduch môžeme považovať za nepolárnu fázu.



Obr. 4.3 Schematické znázornenie nasýtenej monovrstvy v povrchu roztoku

Vlastnosti takýchto monovrstiev (tzv. **Gibbsových monovrstiev**) sú veľmi podobné vlastnostiam monovrstiev, ktoré vzniknú rozostieraním (termín používaný v adsorpcii – úplné zmáčanie) vo vode nerozpustných PAL majúcich **amfifilnú** povahu molekúl.

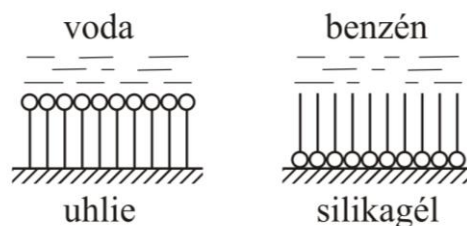
Všeobecne sa dá povedať, že organické látky, ktorých molekuly okrem nepolárneho uhlíkovodíkového reťazca obsahujú aj polárne funkčné skupiny (pozri ďalej), znižujú povrchové napätie vody. Vzájomnú súvislosť medzi povrchovou aktivitou členov určitého homologického radu takýchto organických PAL a dĺžkou ich uhlíkovodíkového reťazca vyjadruje **Traubeho zákon**, v zmysle ktorého ich povrchová aktivita rastie so zvyšovaním molekulovej hmotnosti.

4.3.4 Vplyv štruktúry molekuly povrchovo aktívnej látky na adsorpciu

Veľmi zaujímavé sú niektoré nízkomolekulové organické látky, ktorých molekula sa skladá z hydrofóbnej (uhlíkovodíkový radikál) a hydrofilnej (polárna skupina) časti. Hovoríme, že molekula má dvojitý tzv. **difilný charakter**. Tieto účinné povrchovo aktívne látky sú označené ako **amfifilné látky**. (Poznámka: Pre vysoko povrchovo aktívne látky rozpustné vo vodných roztokoch ¹⁵ sa často používa označenie **surfaktanty**, prevzaté z angličtiny (skrátaná forma slov *surface-active agent*), alebo **tenzidy**, prevzaté z nemčiny.)

Polárnu časť takejto molekuly tvoria funkčné skupiny ako napr. -COOH, -OH, -NH₂, -SH, -CN, -NO₂, -NSC, -CHO, -SO₃H. Uhlíkovodíkový radikál je buď alifatický, alebo aromatický. Molekuly amfifilných látok v rozpúšťadle sa budú v povrchu orientovať. Polárna skupina má väčšiu afinitu k polárnemu rozpúšťadlu, kým nepolárne uhlíkovodíkové reťazce sa stočia do nepolárneho prostredia. Na obr. 4.4 je ukážka orientácie molekúl na rozhraní rôznych fáz.

¹⁵ Pozri napr. M.J. Rosen: Surfactants and Interfacial Phenomena, J. Wiley & Sons, New York 2004.



Obr. 4.4 Orientácia molekúl amfifilnej látky na fázovom rozhraní rôzneho typu

Podľa difilného charakteru príslušných molekúl sú tieto povrchovo aktívne látky buď:

- vo vode **nerozpustné**, ale afinita ich polárnych skupín k povrchu vodnej fázy umožňuje tvorbu povrchových filmov, alebo
- vo vode **rozpustné**, ale hromadia sa na fázovom rozhraní a znižujú povrchové napätie; niektoré z nich sa od určitej koncentrácie zhlukujú za tvorby častíc koloidných rozmerov¹⁶, pričom tieto látky obyčajne označujeme ako koloidné povrchovo aktívne látky.

Monovrstvy vytvárané v povrchoch sa tak môžu vyskytovať v rôznych agregátnych stavoch. Napríklad nižšie homológy mastných kyselín, alkoholov, amínov a pod. s kratšími hydrofóbnymi alifatickými reťazcami do C_{12} sú vo vode **rozpustné**. Riadia sa Gibbsovou rovnicou (4-11), to znamená, že povrchový film sa vytvorí ako dôsledok maximálnej adsorpcie PAL po dosiahnutí hodnoty Γ_m . Naproti tomu vyššie homológy vytvárajú v povrchu **nerozpustné** rozostierané filmy dovtedy, kým nepolárna látka s dlhým uhlíkovodíkovým reťazcom úplne nestratí difilný charakter a už sa nebude rozostierať.

Povrchové monomolekulové filmy môžu byť plynné, kvapalné a tuhé.

V prípade malého množstva látky rozostrenej na veľkej ploche vzniká tzv. **plynný povrchový film**. Molekuly, tvoriace film, sú od seba vzdialené, obklopené molekulami vody, takže sa vzájomne veľmi málo ovplyvňujú.

Pri takýchto filmoch na rozhraní plynná fáza/kvapalná fáza bude orientácia molekuly nasledovná: Keďže polárna skupina difilnej molekuly PAL je hydrofilná a schopná hydratácie, bude ponorená do vody a uhlíkovodíkový reťazec bude ležať na vode v dôsledku príťažlivých síl medzi ním a molekulami vody.

Pri stlačovaní filmu (zmenšovaní plochy filmu pri konštantnom množstve rozostrenej látky) nastáva **kondenzácia filmu**. Ak sú interakcie medzi uhlíkovodíkovými reťazcami molekúl PAL veľké, molekuly sa zlepujú a vytvárajú rozmerné kondenzované „ostrovčeky“, v ktorých je tepelný pohyb dosť obmedzený. Prechod medzi plynným a kvapalným filmom sa zrejme týka iba uhlíkovodíkových reťazcov, zatiaľ čo polárne skupiny zostávajú stále zakotvené vo vode. V ostrovčekoch sú

¹⁶ Podrobnejšie pozri napr. J. Pouchlý: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, učebný text VŠCHT v Prahe, Praha 2001, str. 165.

molekuly obvykle orientované navzájom paralelne a kolmo na hladinu vody, takže pripomínajú plot z tyčiek (podobne ako na obr. 4.3).

Kondenzované filmy bývajú obvykle kvapalné a molekuly sa môžu v nich celkom voľne pohybovať. Ak sú však sily pôsobiace medzi uhl'ovodíkovými reťazcami molekúl také veľké, že molekuly sa nemôžu premiestňovať, potom kondenzované filmy považujeme za tuhé.

4.4 Adsorpcia na rozhraní tuhej a plynnej fázy

Prakticky najdôležitejší prípad adsorpcie je adsorpcia substancie na povrchu tuhej fázy. Vzniká v dôsledku rozdielu v intenzite síl pôsobiacich na rozhraní dvoch fáz. Sily sú veľmi rôznorodé, od nešpecifických, podobných napr. van der Waalovým príťažlivým silám, až po ďaleko príťažlivejšie sily, ktoré sa svojou intenzitou blížia sile chemickej väzby. V konkrétnom prípade však spravidla nemôžeme presne určiť, o aký druh síl ide. Už sme povedali, že adsorbujúca sa substancia je **adsorbát** a podkladový materiál **substrát** (alebo **adsorbent**).

Z hľadiska charakteru pôsobiacich síl sú známe rôzne typy adsorpcie (pozri vyššie). Pri prvom type, t.j. **fyzikálnej adsorpcii**, sa uplatňujú sily fyzikálnej povahy, ktorých pôsobenie vedie napr. ku kondenzácii plynov a pár, zapríčiňujú kohéziu a adhéziu kvapalín a pod. Príslušné adsorpcné energie nie sú dostatočne veľké na to, aby viedli k roztrhnutiu väzieb, preto si napr. adsorbovaná molekula zachováva svoju identitu, hoci prítomnosťou povrchu môže byť zdeformovaná. Fyzikálna adsorpcia je nešpecifická, ustaluje sa veľmi rýchle, vždy je reverzibilná a prebieha samovoľne. Príťažlivé medzimolekulové sily sú takého dosahu, že môže vzniknúť aj niekoľko vrstiev naadsorbovaných molekúl. Ako príklad môžeme uviesť adsorpciu dusíka alebo hélia na aktívnom uhlí.

Naproti tomu pri **chemickej adsorpcii** je adsorbát k povrchu substrátu pútaný pevnými chemickými väzbami, napr. pri adsorpcii vodíka na platine alebo paládiu. Tu môžu byť chemisorbované molekuly potrhane na fragmenty. Tepelný efekt chemisorpcie je oveľa vyšší ako pri fyzikálnej adsorpcii. Typické hodnoty sú okolo 200 kJ mol^{-1} v porovnaní s hodnotami 20 kJ mol^{-1} pre fyzikálnu adsorpciu. Chemisorpcia býva obvykle ireverzibilná, má pomerne veľkú aktivačnú energiu. Pri nízkych teplotách prakticky neprebieha.

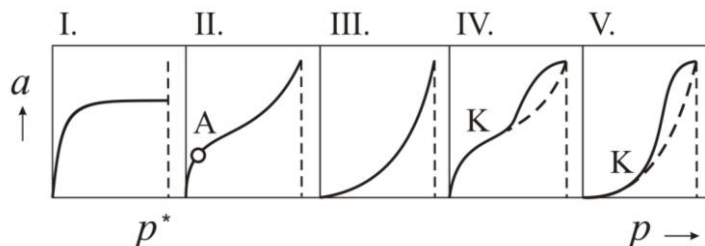
4.4.1 Fyzikálna adsorpcia

Z hľadiska **fyzikálnej adsorpcie** plynov a pár poznáme tieto typy adsorpcie:

- **jednovrstvovú** adsorpciu,
- **viacvrstvovú** adsorpciu,
- **kondenzáciu** v póroch alebo v kapilárach.

Jednotlivým typom adsorpcie, resp. ich kombináciám prislúcha viacero charakteristických typov adsorpcných izoteriem. Niektoré z nich sú ilustrované na obr. 4.5 a sú tu iba stručne popísané. Detailné rozpracovanie teórie adsorpcie môžeme

nájsť v špeciálnych monografiách venovaných adsorpcii ¹⁷ alebo v základných učebniciach fyzikálnej chémie.



Obr. 4.5 Rôzne typy adsorpčných izoteriem pri jednovrstvovej a viacvrstvovej adsorpcii (bližšie v texte)

O interpretáciu adsorpčných javov sa ako prvý pokúsil I. Langmuir (1916). Jeho teória sa zakladá na týchto zjednodušených predpokladoch:

- Celý povrch substrátu má rovnakú povrchovú aktivitu, t.j. všetky miesta sú ekvivalentné (rovnorodosť povrchu tuhej fázy).
- Každé aktívne centrum môže viazať iba jednu molekulu.
- Medzi adsorbovanými molekulami nedochádza k žiadnej interakcii, čiže schopnosť molekuly adsorbovať sa na danom mieste nezávisí od obsadenia susedných miest.
- Pri adsorpcii sa na povrchu vytvorí monomolekulová vrstva.

Na základe kinetických predstáv matematicky popísal priebeh adsorpčných izoteriem **jednovrstvovej adsorpcie** rovnicou, tzv. **Langmuirovou adsorpčnou izotermou**. Pomerne zložitý rozbor poskytuje pre adsorbované množstvo a (počítané na hmotnostnú jednotku substrátu) nasledujúci vzťah

$$a = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p} \quad (4-12)$$

kde k_1 a k_2 sú individuálne konštanty charakteristické pre konkrétny proces adsorpcie. Pri grafickom vyhodnocovaní používame Langmuirovu rovnicu (4-12) v linearizovanom tvare

$$\frac{1}{a} = \frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{p} \quad (4-13)$$

Z Langmuirovej izotermy vyplýva, že pri vysokých hodnotách tlaku, keď $k_2 p \gg 1$, rovnica (4-12) sa redukuje na tvar

$$a = \frac{k_1 p}{k_2 p} = \frac{k_1}{k_2} = a_{\max} = \text{konšt.} \quad (4-14)$$

V tomto prípade adsorbované množstvo a nezávisí od rovnovážneho tlaku, ustáli sa na konštantnej hodnote a_{\max} ; vytvorí sa nasýtená monomolekulová vrstva (horizontálna

¹⁷ Pozri napr. A.W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, J. Wiley & Sons, New York 1982.

časť izotermy prebiehajúca takmer rovnobežne s osou tlakov, pozri obr. 4.2 alebo obr. 4.5, typ I.).

Naproti tomu pri nízkych hodnotách tlaku, keď je $k_2 p \ll 1$, potom tento súčin môžeme zanedbať vzhľadom na jednotku a adsorpčná izoterma má lineárny priebeh (obr. 4.2, nábehová, stúpajúca časť izotermy). V tomto prípade

$$a = k_1 p \quad (4-15)$$

V oblasti stredných tlakov často používame aj empirickú **Freundlichovu adsorpčnú izotermu**. Je najstarším, doposiaľ používaným analytickým vyjadrením závislosti množstva adsorbovanej substancie od rovnovážneho tlaku za konštantnej teploty. Empirická rovnica pre analytické vyjadrenie tejto izotermy má tvar

$$\frac{x}{m} = a = k p^{1/n} \quad (4-16)$$

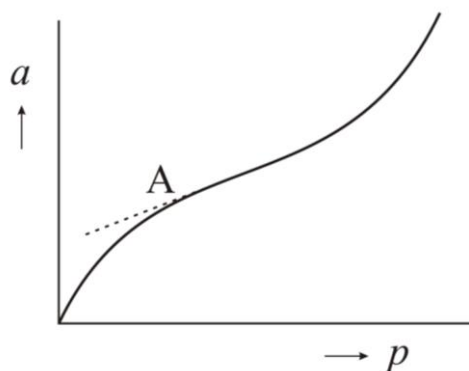
kde x je množstvo adsorbátu a m hmotnosť substrátu. V tomto prípade konštanta k charakteristická pre sústavu substrát – adsorbát sa znižuje so zväčšujúcou sa teplotou a konštanta n je vždy väčšia ako jedna. Konštanty Freundlichovej rovnice stanovíme vynesением izotermy v logaritmických súradniciach. Typická grafická závislosť a od p je uvedená na obr. 4.2.

Dá sa ukázať, že Freundlichova rovnica (4-16) platí aj pre prípad adsorpcie z roztoku, keď ide o adsorpciu rozpustenej látky na fázovom rozhraní tuhá látka/roztok. Teda

$$\frac{x}{m} = a = k c^{1/n} \quad (4-17)$$

V porovnaní s predchádzajúcou rovnicou je c rovnovážna koncentrácia. Analogické závery platia aj pre Langmuirovu rovnicu (4-12).

Experimentálna skúsenosť ukázala, že veľmi často sa vyskytujú izotermy, pri ktorých sa pozoruje podstatne odlišný priebeh v porovnaní s priebehom adsorpčných izoteriem podľa Langmuira alebo Freundlicha (obr. 4.2).



Obr. 4.6 Tvar izotermy charakteristický pre polymolekulovú adsorpciu

Namiesto rovnobežného úseku s osou tlaku (alebo koncentrácie), ktorý zodpovedá povrchu nasýtenému napr. molekulami adsorbátu, pozorujeme na izoterme inflexný bod A. V tomto bode krivka závislosti $a = f(p)$, dovtedy charakteristická napr. Langmuirovej izotermy, naraz prudko stúpa nahor. S dobrým priblížením môžeme

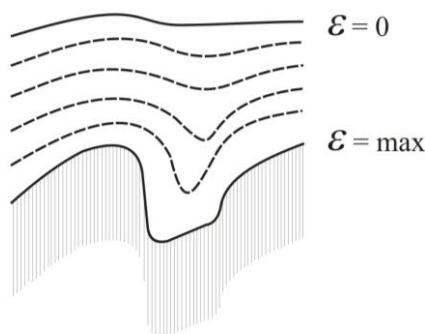
predpokladať, že zachytávanie molekúl adsorbátu na substráte po vytvorení monomolekulovej vrstvy sa nepreruší, ale pokračuje ďalej. Typický priebeh takýchto izoteriem znázorňuje obr. 4.5, typ II. a obr. 4.6. Tu si treba aj uvedomiť, že takýto esovitý priebeh adsorpčnej izotermy sa má pripísať **viacvrstvovej adsorpcii**, keď dôsledkom pôsobenia kondenzačných síl adsorbátu sa začínajú vytvárať ďalšie vrstvy.

Pozorovaný experimentálny fakt sa pokúsila kvalitatívne interpretovať **Polányiho teória**. M. Polányi (1915) podal teóriu **viacvrstvovej adsorpcie** (tiež **potenciálová teória**), ktorej základná myšlienka bola založená na týchto požiadavkách:

- Adsorpcia je podmienená iba fyzikálnymi silami.
- Povrch substrátu nemá aktívne centrá; adsorpčné sily pôsobia v blízkosti povrchu substrátu.
- Adsorpčné sily pôsobia na pomerne veľkú vzdialenosť, ktorá je vždy väčšia ako rozmery jednotlivých adsorbovaných molekúl.
- Vplyv adsorpčných síl klesá úmerne so vzdialenosťou od povrchu. V určitej vzdialenosti sú tieto sily nulové.
- Príťahovanie molekúl k povrchu substrátu nezávisí od prítomnosti iných molekúl v adsorpčnom priestore, preto môže prebiehať polymolekulová adsorpcia.
- Keďže adsorpčné sily nezávisia od teploty, potom sa ani adsorpčný objem s teplotou nemení. Tento predpoklad je v rozpore s poznaním, že so stúpajúcou teplotou sa adsorpcia znižuje; v tomto prípade intenzívnejším tepelným pohybom sa podporuje **desorpcia** v dôsledku zvyšovania teploty.

Podľa Polányiho teórie povrch substrátu vytvára silové pole, ktoré pôsobí na molekuly plynnej fázy. Adsorpcia je podľa neho dôsledkom interakcie tohto poľa s adsorbujúcimi sa molekulami. Mierou príťažlivej sily, ktorá klesá so vzdialenosťou, je adsorpčný potenciál ϵ . Je definovaný ako práca, ktorá sa musí vykonať proti adsorpčným silám pri prenesení 1 mólu adsorbátu do takej vzdialenosti, kde už adsorpčné sily nepôsobia.

Preto sa molekuly adsorbátu usporiadajú na povrchu tuhého substrátu do viacerých vrstiev, tzv. **ekvipotenciálových hladín**, podobne ako molekuly vzduchu, ktoré vytvárajú atmosféru nad zemským povrchom.



Obr. 4.7 Hladiny s rovnakým adsorpčným potenciálom nad povrchom tuhého substrátu

Na obr. 4.7 je schematicky znázornený prierez adsorpčným objemom, ktorý zodpovedá predstavám teórie polymolekulovej adsorpcie. Každá ekvipotenciálová hladina má rovnaký adsorpčný potenciál; maximálny sa zrejme vyskytuje v tesnej blízkosti fázového rozhrania, ale so vzdialenosťou od povrchu sa znižuje a tam, kde adsorpčné sily prestávajú pôsobiť, je adsorpčný potenciál nulový.

Langmuirova teória jednovrstvovej (monomolekulovej) adsorpcie a Polányiho potenciálová teória viacvrstvovej (polymolekulovej) adsorpcie sa na prvý pohľad navzájom vylučujú. Vzniká otázka, ktorá z nich je správnejšia. Treba zdôrazniť, že obe teórie majú obmedzenú platnosť a obe môžeme použiť. Záleží jednak od povahy substrátu a adsorbátu, jednak od podmienok adsorpcie, použitie ktorej z nich bude v konkrétnom prípade výhodnejšie. Polányiho teóriu aplikujeme len na fyzikálnu adsorpciu. Langmuirova teória sa veľmi dobre uplatňuje tak pri fyzikálnej, ako aj pri chemickej adsorpcii. V prípade adsorpcie na jemne pórovitých substrátoch so zúženými pórmí sa ukázala obmedzená platnosť tejto teórie.

V minulosti boli realizované pokusy nielen o zovšeobecnenie Langmuirových a Polányiho predstáv, ale aj o popis rôznych typov izoteriem jedinou rovnicou.

Adsorpčnú izotermu BET (podľa počiatočných písmen priezvisk autorov), ktorá je rozšírením Langmuirovej izotermy na **viacvrstvovú adsorpciu**, vypracovali K. Brunauer, F. Emmet a E. Teller v rokoch 1935 až 1940. Ich teória vystihuje adsorpciu pár na tuhých substrátoch. Musí pritom spĺňať nasledujúce požiadavky:

- Povrch tuhej fázy má určitý počet energeticky rovnocenných aktívnych centier.
- Vzájomné ovplyvňovanie susedných molekúl adsorbovaných v prvej vrstve a v nasledujúcich vrstvách sa pre zjednodušenie zanedbáva.
- Počiatočná naadsorbovaná vrstva môže pôsobiť ako substrát pre ďalšiu adsorpciu; každá molekula v druhej vrstve je možným centrom adsorpcie v tretej vrstve atď.

Odvodenie vzťahu pre adsorpčnú izotermu podľa teórie BET je dosť zložitý, preto uvedieme iba výsledný vzťah

$$\frac{a}{a_{\max}} = \frac{C p}{(p^* - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p^*} \right]} \quad (4-18)$$

kde p^* je tlak nasýtených pár adsorbátu pri danej teplote, C je konštanta a ostatné symboly a , a_{\max} , p majú rovnaký význam ako v Langmuirovej rovnici (4-12).

V prípade pomerne pórovitých substrátov sa môže okrem adsorpcie uskutočňovať ešte **kapilárna kondenzácia**. Nutnou podmienkou takéhoto procesu je, aby adsorbát v kvapalnom stave **dobře zmáčal** substrát. Proces, ktorý zvyčajne prebieha pri teplotách nižších, ako je kritická teplota pre adsorbát, je popísaný Kelvinovou rovnicou (4-2).

Na obr. 4.5 (pozri typ IV. a V.) je znázornený priebeh adsorpčnej izotermy pre prípad, keď vedľa fyzikálnej adsorpcie máme možnosť pozorovať aj kapilárnu kondenzáciu (plná čiara).

V počiatočnej fáze pri nízkych tlakoch predpokladáme, že prebieha iba monomolekulová adsorpcia. Pri zvyšovaní tlaku dochádza nielen k adsorpcii vo viacerých vrstvách, ale súčasne aj ku kondenzácii pary adsorbátu; adsorpčná krivka má inflexný bod, tentoraz označený ako K. Keď kvapalné vrstvy, ktoré sa pri adsorpcii vytvorili na stenách kapiláry splynú, vytvorí sa meniskus skondenzovaného adsorbátu.

Ak je substrát zmáčaný daným adsorbátom, je tlak nasýtenej pary nad meniskom podľa Kelvinovej rovnice (4-2) nižší ako pri rovnakej teplote nad rovným povrchom. Za týchto podmienok adsorbát kondenzuje v póroch pri tlaku nižšom ako je jeho tlak nasýtených pár (hodnota p^* je znázornená prerušovanou čiarou kolmou na os tlakov). Celý objem póru sa začne zaplňovať skondenzovaným adsorbátom. S ďalším nárastom tlaku sa potom zaplňujú stále širšie póry. V dôsledku toho pozorujeme, že od inflexného bodu K izoterma rastie rýchlejšie v porovnaní s prípadom, ak ku kapilárnej kondenzácii nedochádza (priebeh izotermy bez kondenzácie je zakreslený prerušovanou čiarou). Po dosiahnutí maximálnej hodnoty adsorbovaného množstva pri $p = p^*$ izoterma ďalej kapilárnou kondenzáciou nerastie, pretože objem póru sa nemení.

Popísaný priebeh adsorpčnej izotermy sa vyskytuje pri pórovitých látkach, pre ktoré lineárny rozmer pórov (napr. priemer) d je buď väčší ako 10^{-7} m (makropóry), alebo jeho hodnota je v intervale 10^{-7} m až $2 \cdot 10^{-9}$ m (prechodné póry); v mikropóroch ($d < 2 \cdot 10^{-9}$ m) nie je možné odlišiť adsorpciu od kapilárnej kondenzácie.

V dôsledku kapilárnej kondenzácie pri pórovitých substrátoch pozorujeme v menšej či väčšej miere **adsorpčnú hysterezu**, pretože priebeh izotermy pri desorpcii je iný ako pri adsorpcii.

4.4.1.1 Vplyv vlastností substrátu a adsorbátu na adsorpciu

Vplyv vlastností substrátu

Veľkosť povrchu tuhých látok je jednou z dôležitejších povrchových charakteristík. Plocha povrchu vzťahnutá na jednotku hmotnosti (pozri kap. 1) – **merný povrch** – sa vyjadruje v $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Každá častica tuhej látky má **vonkajší** a **vnútorný** povrch. Vonkajší povrch je geometrický povrch častice, čiže viditeľná časť povrchu. Vnútorný povrch je povrch všetkých pórov a trhlín častice. Súčet oboch povrchov je **celkový povrch**.

Podobný význam ako merný povrch má **vnútorná štruktúra a pórovitosť** substrátu. Početné štúdie prezentujú, že póry majú rozdielny tvar, napr. môžu mať tvar kapilár, ktoré sú na oboch koncoch otvorené alebo s jedným uzavretým koncom, môžu mať tvar kapiláry so zúženým vstupným otvorom alebo kónický tvar písmena V a pod.

Nepórovité látky majú pomerne malý vonkajší merný povrch 1 až $10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$; vnútorný povrch je často nulový. Pre tieto dôvody sa používajú vo forme jemných práškov, pri ktorých vonkajší povrch dosahuje hodnoty poriadku stoviek $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Naopak, pórovité látky môžu mať taký veľký vnútorný povrch, že ich vonkajší povrch je zanedbateľný. Ich povrch sa v skutočnosti rozprestiera hlboko do vnútra tuhej fázy. Vnútorný povrch môže dosiahnuť hodnoty až $1\,000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Účinnými substrátmi sú predovšetkým látky so silne rozrušeným povrchom. Merný povrch dobrých substrátov, akým je napr. aktívne uhlie, dosahuje niekoľko $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Veľkú adsorpčnú schopnosť majú aj hladké povrchy kovov a kryštálov.

Tuhé látky aj po účinnom vyhladení povrchu majú trvale mikroskopické trhlinky, vnútorné kanáliky a póry, ktoré do značnej miery zvyšujú efektívny povrch.

Adsorpčné vlastnosti tuhých substrátov môžu byť veľmi ovplyvnené znečistením ich povrchu, ktoré môže byť spôsobené jednak tuhými nečistotami, ktoré sú súčasťou tuhej fázy, alebo môžu byť naadsorbované na povrchu, ako aj naadsorbovanými plynými alebo kvapalnými látkami obvykle z okolia.

Obyčajné uhlie má pomerne malú adsorpčnú schopnosť, pretože jeho merný povrch je malý a póry sú do značnej miery zaplnené dechtovými látkami. Aktivácia uhlia spočíva v jeho tepelnom opracovaní, pri ktorom sa zväčší merný povrch a produkty nedokonalého spaľovania sčasti zhoria a sčasti vytečú. Proces sa obvykle uskutočňuje v atmosfére buď vodnej pary, alebo oxidu uhličitého v intervale teplôt 750 až 950 °C. Merný povrch takto upravovaného uhlia kolíše v rozmedzí od 300 do 1 000 m² g⁻¹ a priemer mikropórov od 3 do 9 nm.

Adsorpčné vlastnosti aktívneho uhlia využívame v plynových maskách, pri regenerácii rozpúšťadiel, rafinácii cukru a pri odfarbovaní mnohých kvapalín, ďalej pri čistení vzduchu v priemyslových závodoch a tiež v lekárstve.

Tabuľka 4.1

Vzťah medzi adsorpciou plynov na drevnom uhlí a fyzikálnymi vlastnosťami týchto plynov

Plyn	<i>a</i> [m³ kg⁻¹]	Teplota varu [°C]	Kritická teplota [°C]
SO ₂	0,379	-10	157
NH ₃	0,181	-33	132
N ₂ O	0,054	-90	36
C ₂ H ₂	0,049	-84	35
CO ₂	0,048	-78	31
CO	0,009	-190	-139
N ₂	0,008	-196	-147
H ₂	0,005	-253	-240

Iným v praxi často používaným substrátom je silikagél, ktorého merný povrch je 400 až 500 m² g⁻¹. V porovnaní s aktívnym uhlím má menšiu adsorpčnú schopnosť, často sa používa na sušenie.

Ako substráty sa uplatňujú aj molekulové sitá. K nim patria napr. synteticky pripravené zeolity (permutity), ktoré sú schopné zachytávať dostatočne malé molekuly, zatiaľ čo väčšie molekuly sa do mriežky zeolitu nedostanú. Sú vhodné na selektívne oddelenie látok, ktoré sa štruktúrne len veľmi málo rozlišujú a na prečisťovanie kvapalín.

Vplyv vlastností adsorbátu

Zistilo sa, že plyn sa adsorbuje tým lepšie, čím je stlačiteľnejší a čím je vyššia jeho kritická teplota. Neskôr sa ukázalo, že čím je vyšší bod varu, tým je väčšia adsorpcia plynu. Pre porovnanie najčastejšie používaných plynov slúžia údaje v tab. 4.1.

4.4.2 Chemisorpcia

V praxi sa často vedľa typickej fyzikálnej adsorpcie stretávame s **chemickou adsorpciou**, pri ktorej je substancia pripútaná k povrchu adsorbenta v dôsledku vytvorených chemických väzieb, väčšinou kovalentných.

Niekedy sa chemická adsorpcia označuje aj ako **špecifická**, lebo väzba, ktorá môže vznikáť len medzi určitými molekulami alebo atómami, je veľmi špecifická. Keďže k vytvoreniu chemickej väzby je potrebné nejaké množstvo energie, prebieha chemisorpcia často len na tzv. **aktívnych centrách** povrchu. Pri chemickej adsorpcii vznikajú povrchové zlúčeniny.

Je evidentné, že chemisorpciou sa môže adsorbovať na povrchu len jedna vrstva molekúl – chemisorpcia je **jednovrstvová**. Ak pri adsorpcii vzniká viac vrstiev, druhá a ďalšie vrstvy sú viazané už len fyzikálnymi silami.

Stanoviť ostrú hranicu medzi týmito dvoma typmi adsorpcie nie je možné. Adsorpcia tej istej látky na rovnakom substráte môže za určitých podmienok byť fyzikálna a za iných chemická.

Keďže pri chemickej adsorpcii sa uplatňujú chemické sily, rýchlosť desorpcie je zvyčajne príliš nízka. Navyše, v prípade chemických reakcií sa namiesto pôvodných adsorbovaných látok desorbujú iné látky.

Fyzikálna a chemická adsorpcia majú nesmierny význam pre **heterogénnu katalýzu**.

4.5 Adsorpcia na rozhraní tuhej a kvapalnej fázy

V porovnaní s adsorpciou plynov a pár je adsorpcia z roztokov na tuhom povrchu zložitejšia, pretože sa jej môžu zúčastniť všetky prítomné zložky roztoku. Adsorpcným silám sú vystavené nielen molekuly rozpustenej látky alebo častice rozptýlených látok, ale aj molekuly rozpúšťadla. Za takýchto podmienok je adsorpcia na fázovom rozhraní tuhá látka/roztok vždy komplikovaná interakciami adsorbovanej substancie s molekulami rozpúšťadla.

Poznamenávame, že rovnako ako pri adsorpcii z plynnej fázy sa pri adsorpcii z roztoku môžu uplatniť sily fyzikálnej povahy (slabé van der Waalsove sily) – ide o fyzikálnu adsorpciu, alebo môžu vznikáť chemické väzby medzi adsorbentom a zložkami roztoku, a potom ide o chemickú adsorpciu¹⁸. Pre úplnosť treba vziať do úvahy aj procesy, výsledkom ktorých je elektrostatický charakter adsorpcie. V tomto prípade ide v podstate o **polárnu adsorpciu**.

¹⁸ Bližšie k tejto problematike v kapitole 4.4 Adsorpcia na rozhraní tuhej a plynnej fázy.

Z hľadiska druhu adsorbujúcich sa častíc sú možné tieto typy adsorpcie:

- **Molekulová adsorpcia**, pri ktorej sa na tuhom povrchu adsorbuje celá molekula.
- **Iónová adsorpcia**, pri ktorej sa na tuhom povrchu adsorbuje prednostne jeden z iónov elektrolytu.

4.5.1 Molekulová adsorpcia z roztokov

V prípade dostatočne zriedených roztokov túto fyzikálnu adsorpciu dobre charakterizuje Langmuirova rovnica (4-12) alebo Freundlichova empirická rovnica (4-16).

Pripomeňme si, že pri adsorpcii z roztoku si môžu molekuly rozpustenej látky a molekuly rozpúšťadla vo svojom účinku nielen vzájomne konkurovať, ale zároveň medzi nimi pôsobia aj adhézne sily. Čím menej sa na tuhom povrchu adsorbujú molekuly rozpúšťadla, t.j. nezmáčajú ho, tým lepšie bude prebiehať adsorpcia rozpustenej, prípadne rozptýlenej látky.

Ak tuhú nerozpustnú látku ponoríme do kvapaliny, dochádza ku kvalitatívnej zmene jej fázového rozhrania. Pôvodné fázové rozhranie tuhá fáza/plynná fáza je nahradené fázovým rozhraním tuhá fáza/kvapalná fáza. Dôsledkom vzájomného účinku anizotropných síl na fázovom rozhraní je **zmáčanie**, ktoré je jedným z povrchových javov. Proces je zároveň sprevádzaný tepelným efektom. Ak povrchovú energiu na fázovom rozhraní tuhá fáza/plynná fáza označíme ako $\sigma_{s/g}$ a na fázovom rozhraní tuhá látka/kvapalina ako $\sigma_{s/l}$, potom **entalpiu zmáčania** definujeme ako rozdiel:

$$\Delta H_{zm} = \sigma_{s/g} - \sigma_{s/l} \quad (4-19)$$

pretože povrchová energia na fázovom rozhraní tuhá fáza/plynná fáza je väčšia ako na rozhraní tuhá fáza/kvapalná fáza.

Hodnota entalpie zmáčania závisí od veľkosti adhézných síl medzi zvoleným tuhým povrchom a kvapalinou s odlišnou polaritou. Na tom istom povrchu pri použití dvoch rozdielnych kvapalín pozorujeme tým väčšiu entalpickú zmenu, čím menší bude rozdiel v hodnote polarite kvapaliny a tuhej látky. Čím väčší tepelný efekt bude sprevádzať proces zmáčania, tým intenzívnejšie bude vzájomné energetické pôsobenie oboch fáz. Treba poznamenať, že spolu s uhlom zmáčania θ je entalpia zmáčania dôležitou charakteristikou **lyofilnosti** a **lyofóbnosti** povrchov. Čím väčšia je absolútna hodnota entalpie zmáčania, vztiahnutá na jednotku plochy povrchu, tým väčšia je **afinita** kvapaliny k tuhému povrchu.

Tuhé povrchy, ktoré sú kvapalinami zmáčané, sú **lyofilné** na rozdiel od **lyofóbných** povrchov, ktoré nie sú kvapalinami zmáčané. Pre praktické účely sa ako kritérium posúdenia druhu povrchu zaviedol podiel zmáčacích entalpií β pri zmáčaní tuhej látky polárnou, resp. nepolárnou kvapalinou:

$$\beta = \frac{\Delta H_{zm \text{ polar}}}{\Delta H_{zm \text{ nepolar}}} \quad (4-20)$$

Ak $\beta > 1$, tuhý povrch je lepšie zmáčaný polárnou kvapalinou a povrch je lyofilný, v prípade použitia vody hydrofilný. Ak $\beta < 1$, tuhý povrch je lyofóbny, resp. hydrofóbny. V prípade, keď $\beta = 1$, povrch je rovnako zmáčaný polárnou aj nepolárnou kvapalinou, je „neutrálny“.

V dôsledku toho stupeň adsorpcie na polárnom povrchu sa zvyšuje so vzrastajúcou polaritou adsorbujúcej sa substancie a klesá s polaritou rozpúšťadla. Čím bude substancia menej rozpustná, tým bude adsorpcia účinnejšia. Inými slovami: čím viac sa rozpustená alebo rozptýlená látka líši svojou polaritou od polaroty rozpúšťadla, tým lepšie sa bude adsorbovať.

Z doteraz uvedeného vyplýva, že polárne lyofilné povrchy musia dobre adsorbovať PAL z nepolárnych alebo slabo polárnych rozpúšťadiel a naopak, nepolárne lyofóbne povrchy dobre adsorbujú PAL z polárnych rozpúšťadiel, napr. z vodných roztokov.

Traubeho pravidlo, týkajúce sa adsorpcie z vodných roztokov mastných kyselín na rozhraní roztok/plynná fáza (pozri kap. 4.3.3), platí aj pre prípad adsorpcie častíc z roztoku na tuhom povrchu: Adsorbované množstvo povrchovo aktívnej látky z **polárneho rozpúšťadla na nepolárnom tuhom povrchu** rastie v homologickom rade s počtom atómov uhlíka v uhlíkovodíkovom reťazci. Ako príklad uvedieme adsorpciu z vodných roztokov mastných kyselín na aktívnom uhlí, pre ktorú sa ukázalo, že povrchová aktivita pri rovnakej koncentrácii vzrastá v rade: kyselina propiónová $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} >$ kyselina maslová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} >$ kyselina valérová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} >$ kyselina kaprónová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ atď.

Opačná závislosť (obrátené Traubeho pravidlo) platí pre adsorpciu týkajúcu sa homologických radov organických látok z relatívne **nepolárnych rozpúšťadiel na polárnych tuhých povrchoch**.

S javom zmáčania sa stretávame v mnohých odvetviach priemyslu, napr. v textilnom a kožiarskom priemysle, v priemysle farbív, ako aj pri rôznych technologických procesoch ako je flotácia, aplikácia insekticídov a fungicídov a pod. So stupňom zmáčavosti súvisí aj účinok najmä čistiacich prostriedkov, farmaceutických a kozmetických výrobkov.

4.5.2 Iónová (polárna) adsorpcia z roztokov

Pri tomto type adsorpcie sa ióny, ktoré vznikli disociáciou elektrolytu v roztoku, zachytávajú na substráte rôznou mierou. Adsorpcia **slabých elektrolytov** sa podstatne nelíši od adsorpcie **neelektrolytov** (molekulová adsorpcia). Naproti tomu pri adsorpcii **silných elektrolytov** sa pozorujú nové javy, ktoré súvisia s veľkosťou a charakterom elektrických nábojov uplatňujúcich sa v povrchu.

V porovnaní s fyzikálnou adsorpciou alebo chemisorpciou sú ióny pútané k povrchu substrátu **elektrostatickými (coulombovskými) silami**. Tento typ adsorpcie, t.j. polárnu adsorpciu, považujeme za prechodnú medzi fyzikálnou a chemickou adsorpciou.

Iónovú adsorpciu môžeme klasifikovať nasledovne:

- **jednoduchá adsorpcia**, pri ktorej dochádza k selektívnej adsorpcii jedného druhu iónov, pričom povrch substrátu, prípadne dispergovaných častíc získava elektrický náboj,
- **výmenná adsorpcia**, pri ktorej súčasne s adsorpciou iónu prebieha ďalší dej, ktorý zapríčini, že náboj substrátu zostáva nezmenený. K tomuto typu adsorpcie patrí aj **hydrolytická adsorpcia**.

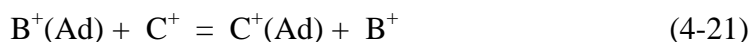
V prípade **jednoduchej iónovej adsorpcie** sa na tuhom povrchu adsorbuje prednostne len jeden z oboch iónov elektrolytu, zatiaľ čo ión opačného náboja sa adsorbuje menej alebo sa vôbec neadsorbuje. Táto adsorpcia sa často uskutočňuje na povrchu kryštálu málo rozpustných iónových zlúčenín. Výber adsorbujúceho sa iónu sa riadi **Panethovým–Fajansovým pravidlom**, podľa ktorého sa ión na povrchu iónovej mriežky adsorbuje len vtedy, ak tvorí s opačne nabitým iónom mriežky málo rozpustnú alebo slabo disociovatelnú zlúčeninu.

Ďalej platí, že najlepšie sa adsorbuje ión, ktorý je sám súčasťou kryštálovej štruktúry, alebo je podobný niektorému z iónov kryštálu. Ióny sú tým viac povrchovo aktívne, čím sú slabšie solvátované (dôležité je, že čím väčší je ich polomer, tým menšiu energiu solvatacie pozorujeme).

Výsledkom preferenčnej adsorpcie určitého druhu iónov sa vytvára v povrchu substrátu alebo rozptýlených častíc buď kladne, alebo záporne nabitá vrstva, ku ktorej sú priťahované opačne nabité ióny z roztoku. Vzniká tzv. **elektrická dvojvrstva**, ktorá predstavuje tenkú vrstvu na fázovom rozhraní. Takto jednoduchá iónová adsorpcia ilustruje príklad jedného zo spôsobov vzniku elektrickej dvojvrstvy¹⁹.

Typickým príkladom adsorbentov, na povrchu ktorých prebieha **výmenná adsorpcia**, je permutit, ktorého zloženie môžeme vyjadriť vzorcom $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tento hlinitokremičitan (alebo jemu podobné látky) sa prvýkrát využil a našiel uplatnenie pri zmäkčovaní vody. Princípom zníženia tzv. „tvrdosti vody“ bola výmena povrchových iónov Na^+ za kationy Ca^{2+} a Mg^{2+} z vody.

Pri procese výmeny iónov sa nemení štruktúra substrátu; adsorbovaný ión sa v povrchu nahradí iným kvalitatívne odlišným iónom. Napríklad výmenu iónu B^+ , ktorý sa uvoľní z adsorbentu za ión C^+ z roztoku, môžeme schematicky vyjadriť takto



Ión B^+ môže pochádzať jednak z kryštálovej mriežky, jednak z vonkajšej časti elektrickej dvojvrstvy substrátu.

Množstvo iónov, ktoré je schopná vymeniť hmotnostná jednotka suchého substrátu, je **výmenná kapacita Q** .

Veľkú výmennú kapacitu majú minerály typu zeolitov, ktoré tvoria jednu z významnejších skupín anorganických materiálov s obrovským využitím v chemickom priemysle. Definovaná štruktúra a možnosť riadiť kyslosť zeolitov sú hlavnými dôvodmi pre ich uplatnenie ako substrátov pri adsorpcii.

¹⁹ Podrobnejšie pozri napr. K. Markušová, D. Kladeková: Vybrané kapitoly z elektrochémie, učebný text PF UPJŠ, Košice 2008, str. 7 (<http://kosice.upjs.sk/%7Eemarkusk/VKE4.pdf> (2011)).

Súčasťou ich kryštálovej mriežky sú pravidelne rozmiestnené veľmi úzke póry. Malé ióny tak môžu prenikať dovnútra a výmena prebieha na vnútornom povrchu substrátu. Vonkajší povrch týchto substrátov je v porovnaní s vnútorným zanedbateľne malý. Prírodné pórovité zeolity, ako aj permutity patria do skupiny **ionexov**.

Látky s veľkou výmennou kapacitou (ionexy, iónomeniče alebo meniče iónov) môžu byť prírodné aj syntetické, organické aj anorganické. Podľa deliaceho účinku iónomeniče delíme na **katexy** a **anexy**. Bežne používané ionexy sú umelo pripravené živice na báze polymérov.

Katexy majú kyslé funkčné skupiny, napr. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ alebo $-\text{COOH}$, zachytávajúce a vymieňajúce kationy. V opačnom prípade ide o anexy majúce na skelete naviazané zásadité funkčné skupiny, napr. $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$. Amínové funkčné skupiny zase viažu na seba anióny, keď sú v disociovanom stave.

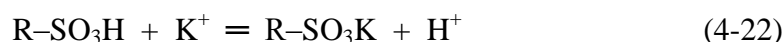
Znázornenie obvyklej štruktúrnej jednotky makromolekulového ionexu napr. s kyslou funkčnou skupinou je



kde R je makromolekulový skelet a skupina $-\text{SO}_3\text{H}$ je jednou z typických funkčných skupín.

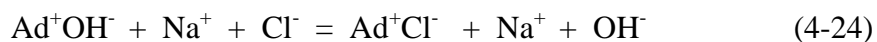
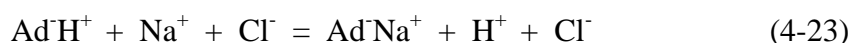
Pre označenie druhu iónu, ktorý je ionexom viazaný, používame termín „forma“ alebo „cyklus“, doplnený názvom príslušného iónu. Napríklad $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ je katex v H^+ cykle, kým katex $\text{R}-\text{SO}_3\text{K}$ je v K^+ cykle.

Na aktívnych (iónogénnych) funkčných skupinách prebieha výmenný proces, ktorý môžeme všeobecne znázorniť:



Výmena iónov sa pritom riadi izotermou, podobnou Langmuirovej izoterme, na základe ktorej sa dá stanoviť hodnota výmennej kapacity Q .

Ak pri iónovej adsorpcii prebieha hydrolýza, potom hovoríme o **hydrolytickej adsorpcii**. Niektoré substráty môžu s prostredím vymieňať svoj vlastný vodíkový alebo hydroxidový ión, čím sa výrazne pozmení pH. V dôsledku tejto výmeny sa pôvodne neutrálny roztok stáva buď kyslým, alebo zásaditým. Uvedené procesy môžeme opísať nasledujúcimi rovnicami:



5 Elektrické vlastnosti koloidne disperzných sústav

Všeobecne možno povedať, že najdôležitejším pôvodcom kinetickej stability koloidne disperzných sústav je elektrický náboj na povrchu častíc.

Pre úplnosť treba opäť pripomenúť, že vlastnosti každej fázy závisia od druhu častíc, z ktorých sa skladá, a od síl, ktoré na ne pôsobia. Oblasť na rozhraní dvoch fáz má iné vlastnosti a inú štruktúru, iné usporiadanie častíc, lebo charakter síl, pôsobiacich na častice na okraji fázy je iný ako vnútri fázy. Hovoríme, že na rozhraní dvoch fáz pôsobia anizotropné sily, pozorujeme tu nehomogenitu prostredia, ktorá však prestáva so vzdáľovaním sa od rozhrania.

Ukázalo sa, že na hranici dvoch fáz nastáva iné priestorové usporiadanie nábojov ako vnútri fáz a tvorí sa zvláštny mikrokondenzátor, tzv. **elektrická dvojvrstva**.

Termín elektrická dvojvrstva označuje priestorové rozdelenie dvoch vrstiev nábojov opačného znamienka. Zvyčajne sa tento termín používa na označenie rozhrania medzi tuhú a kvapalnou fázou, hoci štruktúra tohto rozhrania je omnoho zložitejšia.

Treba zdôrazniť, že vytvorenie elektrickej dvojvrstvy nie je špeciálnym rysom rozhrania tuhá fáza/kvapalná fáza, ale všeobecným dôsledkom stretnutia dvoch fáz. Anizotropia síl pôsobiacich medzi časticami na fázovom rozhraní má vždy za následok vytvorenie dvojvrstvy. Dvojvrstva sa tvorí aj v kove, aj v povrchovej vrstve orientovaných dipólov a je aj výsledkom rôznej adsorpcie iónov opačného znamienka.

Zvláštne elektrické vlastnosti koloidných disperzií sa po prvýkrát pozorovali začiatkom 19. storočia pri štúdiu zákonitostí elektrolýzy. Bola objavená **elektroosmóza** a **elektroforéza**, a neskôr v druhej polovici 19. storočia **sedimentačný** a **prúdový potenciál**. Uvedené deje, nazvané **elektrokinetické javy**, svedčia o tom, že fázové rozhranie medzi koloidnou časticou a kvapalnou fázou je zvyčajne elektricky nabité. V tejto súvislosti treba podčiarknuť, že objav elektrokinetických javov dal podnet k vzniku pojmu elektrickej dvojvrstvy, ktorá má zase dôležitú úlohu k pochopeniu stability koloidov. Následkom elektrokinetických javov dochádza k porušeniu distribúcie náboja, a tým aj elektroneutrality na fázovom rozhraní.

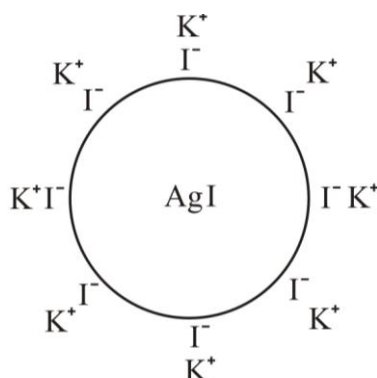
Podľa dnešných názorov náboj na povrchu dispergovaných častíc môže vzniknúť viacerými mechanizmami²⁰.

Napríklad v najjednoduchšom prípade (rýdzo modelovom) je na obr. 5.1 schematicky znázornená elektrická dvojvrstva, ktorá vznikla **selektívnou adsorpciou** tých iónov, ktoré sa môžu lepšie inkorporovať do kryštálovej mriežky jodidu strieborného.

V slabo koncentrovanom roztoku jodidu draselného jodidové ióny, tzv. **ióny určujúce potenciál**, budú dopĺňať kryštálovú mriežku jodidu strieborného a zároveň udelia koloidným časticiam AgI záporný náboj. Naopak, draselné ióny, tzv. **protiióny**, sa budú vyskytovať v blízkosti povrchu častice. Naproti tomu v prítomnosti AgNO_3 v

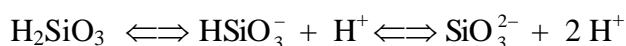
²⁰ Podrobnejšie pozri napr. J. Pouchlý: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, učebný text VŠCHT v Prahe, Praha 2001, str. 187.

roztoku budú koloidné častice AgI nabité kladne v dôsledku selektívnej adsorpcie strieborných katiónov a protiiónmi budú anióny NO_3^- .

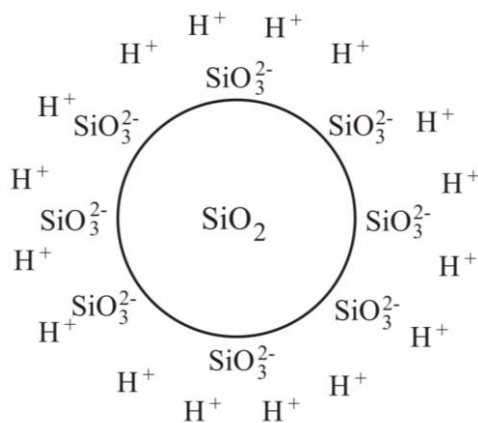


Obr. 5.1 Schéma elektrickej dvojvrstvy vznikajúcej okolo častice jodidu strieborného v roztoku KI

Vznik elektrickej dvojvrstvy **disociáciou povrchových molekúl** môžeme ilustrovať na príklade jej tvorby na časticiach vodného sólu oxidu kremičitého (obr. 5.2). Na povrchu častíc sú molekuly SiO_2 , ktoré interagujú s molekulami dispergujúceho prostredia za vzniku kyseliny kremičitej, schopnej disociácie:



Kremičitanové anióny SiO_3^{2-} zostávajú na povrchu častíc a určujú im záporný náboj, zatiaľ čo vodíkové katióny prechádzajú do okolitého prostredia.



Obr. 5.2 Schéma elektrickej dvojvrstvy vznikajúcej okolo častice oxidu kremičitého vo vode (Poznámka: Skupiny SiO_3^{2-} nie sú voľné v roztoku, ale vyčnievajú z povrchu tuhej fázy do objemovej fázy.)

Elektroneutralitu sústavy častica – okolie sa podarilo vysvetliť existenciou povrchovej **elektrickej dvojvrstvy**. Jej základnou myšlienkou je priťahovanie iónov opačného znamienka, čiže protiiónov nabitým povrchom.

Časť elektrickej dvojvrstvy, ktorá svojím nábojom kompenzuje náboj povrchu častice siaha až do objemovej fázy, t.j. do vnútra fázy. Pre popis usporiadania tejto časti dvojvrstvy bolo navrhnutých niekoľko modelov.

Nakoľko mechanizmus mnohých procesov sa nedá vysvetliť bez znalostí štruktúry elektrickej dvojvrstvy, musíme sa touto problematikou detailnejšie zaoberať. Predstavy o stavbe elektrickej dvojvrstvy sa postupne vyvíjali.

Prvú, pomerne zjednodušenú predstavu o **rovinnej elektrickej dvojvrstve** vytvorenej z nábojov opačného znamienka vypracoval R. Helmholtz (1879).

Podľa Helmholtzovho modelu si môžeme elektrickú dvojvrstvu predstaviť ako doskový kondenzátor (obr. 5.3a). Jeho dve rovnobežné dosky sú oddelené medzivrstvou hrúbky d molekulových rozmerov. Jedna doska kondenzátora je tvorená iónmi fixovanými na samotnom povrchu tuhej fázy, t.j. iónmi určujúcimi potenciál. Druhá, rovnako nehybná „doska“, je tvorená protiiónmi, čiže opačne nabitými iónmi. Náboj povrchu (vnútornej vrstvy) je úplne kompenzovaný nábojom tesne priliehajúcej vrstvy protiiónov; plošná hustota náboja tejto vonkajšej vrstvy je rovnaká ako plošná hustota náboja nabitého povrchu ²¹.

Analogické závery platia aj v prípade koloidných disperzií; pre usporiadanie na fázovom rozhraní sa nebral do úvahy doskový kondenzátor, ale koncentricko-sférický.

Elektrickú dvojvrstvu dispergovaných častíc môžeme potom opísať vlastnosťami kondenzátora v koncentricko-sférickej podobe. Takýto **molekulový kondenzátor** budú tvoriť dve izocentrické guľové plochy s rovnakou hustotou náboja, ale opačného znamienka. V takejto dvojvrstve má **elektrický potenciál** ϕ , rovnako ako potenciál doskového kondenzátora, klesať lineárne so vzdialenosťou od povrchu častice, ako je to v prípade na obr. 5.3a. Potenciál nabitého povrchu je označený symbolom ϕ_0 .

Tu treba podčiarknuť, že uvedený jednoduchý model rovinného usporiadania nevystihoval úplne správne pomery na fázovom rozhraní. Časť elektrickej dvojvrstvy, ktorá je v styku s kvapalnou fázou, je totiž trvale rušená tepelným pohybom častíc, čím sa rozptyľuje a preniká hlbšie do vnútra kvapalnej fázy.

Táto skutočnosť viedla k predstave elektrickej dvojvrstvy s **difúznou štruktúrou**. Teóriu tejto štruktúry elektrickej dvojvrstvy sformuloval G. Gouy (1910) a nezávisle od neho L. Chapman (1913). Ich teória sa zakladá na rovnakých fyzikálnych predpokladoch a vznikla skôr ako známa Debyeova a Hückelova teória silných elektrolytov. Uvažovali aj vplyv tepelného pohybu iónov na rozdelenie nábojov tej časti dvojvrstvy, ktorá je na strane kvapalnej fázy.

Pri odvodení svojej teórie Gouy a Chapman vychádzali z nasledovnej predstavy: v bezprostrednej blízkosti fázového rozhrania pôsobí elektrické pole. Intenzita elektrostatických síl tohto poľa so vzdialenosťou od fázového rozhrania postupne klesá a stále silnejšie sa prejavuje rozptyl protiiónov spôsobený tepelným pohybom, takže koncentrácia protiiónov v dvojvrstve postupne klesá a blíži sa koncentrácii v objemovej fáze.

²¹ Podrobnejšie pozri napr. K. Markušová, D. Kladeková: Vybrané kapitoly z elektrochémie, učebný text PF UPJŠ, Košice 2008, str. 31 (<http://kosice.upjs.sk/%7Emarkusk/VKE4.pdf> (2011)).

Za predpokladu, že ióny sú elektricky nabité body, teoreticky popísali pokles potenciálu a hustoty náboja v závislosti od vzdialenosti od nabitého povrchu. Pre priebeh elektrického potenciálu ϕ našli vzťah

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (5-1)$$

kde x je vzdialenosť od nabitého povrchu.

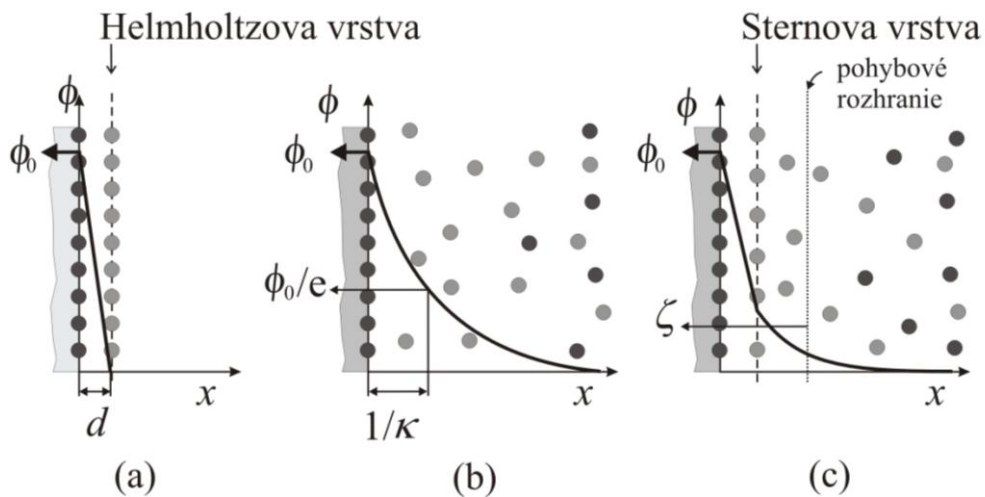
Zloženie elektrickej dvojvrstvy aj pokles potenciálu ϕ sú načrtnuté na obr. 5.3b. Potenciál neklesá lineárne, ale po krivke, čo vyplýva zo skutočnosti, že rozdelenie kladných a záporných nábojov v blízkosti tuhej fázy je nerovnomerné.

Pre **efektívnu hrúbku** difúznej vrstvy κ^{-1} (difúznu dvojvrstvu prirovnali k doskovému kondenzátoru s efektívnou vzdialenosťou dosiek) Gouy a Chapman odvodili vzťah, podľa ktorého je táto hrúbka priamo úmerná odmocnine absolútnej teploty T a nepriamo úmerná odmocnine iónovej sily I_c :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 N_A \sum c_i z_i^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{F^2 \sum c_i z_i^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2 F^2 I_c}} \quad (5-2)$$

kde c_i je koncentrácia i -tej zložky, z_i jej nábojové číslo, e je elementárny náboj ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), ε permitivita prostredia, ostatné symboly majú obvyklý význam.

Dôležitý poznatok sa vynára pri výpočte efektívnej hrúbky difúznej vrstvy. Pri zvyšovaní koncentrácie sa podľa vzťahu (5-2) znižuje a naopak, zriedovaním, ako i s rastom teploty sa zväčšuje.



Obr. 5.3 Modely elektrickej dvojvrstvy a priebeh potenciálu na fázovom rozhraní pre rôzne modely elektrickej dvojvrstvy (bližšie v texte)

(a) Helmholtzov model; (b) Gouyov a Chapmanov model; (c) Sternov model

Obidve krajné predstavy s kompaktnou a difúzne rozptýlenou štruktúrou vonkajšej časti elektrickej dvojvrstvy spojil O. Stern (1924). Podľa Sternovej teórie je prvá vrstva iónov na strane roztoku viazaná **pevne** k povrchu prevažne adsorpčnými silami, ktoré majú oproti elektrostatickým silám krátky dosah. Časť protiiónov je v bezprostrednej blízkosti povrchu častice, pričom tvorí doskový kondenzátor hrúbky d , aký sa predpokladá v Helmholtzovom modeli. V tejto vrstve, ktorú niektorí

autori nazývajú **Helmholtzova**, iní **Sternova**, je lineárny pokles elektrického potenciálu ϕ . V dôsledku tepelného pohybu sa zvyšok protiiónov, potrebný pre konečnú kompenzáciu náboja vnútornej vrstvy, nachádza v **difúznej** vrstve vonkajšej časti dvojvrstvy. Sú v nej rozptýlené podľa rovnakých princípov, aké platia v difúznej dvojvrstve podľa Gouya a Chapmana.

Schéma Sternovho modelu elektrickej dvojvrstvy aj s vyznačením poklesu elektrického potenciálu ϕ je uvedená na obr. 5.3c. V nehybnej (kompaktnej) časti dvojvrstvy, reprezentovanej doskovým kondenzátorom, klesá potenciál lineárne so vzdialenosťou; potom nasleduje pokles v difúznej (pohyblivej) vrstve, ktorý zodpovedá exponenciálnemu Gouyovmu a Chapmanovmu priebehu.

Potenciál na hranici nehybnej a pohyblivej vrstvy vonkajšej časti elektrickej dvojvrstvy (na tzv. **pohybovom rozhraní**) je **potenciál zeta, ζ** , alebo **elektrokinetický potenciál**. Na rozdiel od elektrochemického potenciálu, je elektrokinetický potenciál ζ funkciou usporiadania fázového rozhrania.

Tieto modely sú uvedené iba pre ilustráciu a nevyčerpávajú všetky možnosti štruktúry elektrickej dvojvrstvy na fázovom rozhraní. V skutočnosti je štruktúra fázového rozhrania oveľa zložitejšia.

Na základe vyššie rozoberaných modelov dvojvrstvy si môžeme predstaviť štruktúru elektrickej dvojvrstvy na fázovom rozhraní medzi dispergovanou časticou a dispergujúcim prostredím v najjednoduchšom prípade nasledovne:

Vnúterná časť elektrickej dvojvrstvy je označovaná ako **vnútorná vrstva** alebo **nabitý povrch**. Buď je súčasťou tuhej fázy, alebo tvorí na povrchu adsorbovanú vrstvu hrúbky jedného iónu; je nositeľom vlastného náboja povrchu.

Vonkajšia časť elektrickej dvojvrstvy obsahuje prevažne ióny opačného znamienka, ako je náboj vnútornej vrstvy. Skladá sa z dvoch podvrstiev, a to z

- **plošnej Helmholtzovej (alebo Sternovej) vrstvy**, ktorú tvorí časť protiiónov, viazaných na ióny vnútornej vrstvy prevažne adsorpčnými silami. Táto opačne nabitá vrstva spravidla kompenzuje náboj vnútornej časti elektrickej dvojvrstvy len čiastočne,
- **difúznej (alebo Gouyovej–Chapmanovej) vrstvy**, čo je iónová atmosféra tvorená pohyblivými protiiónmi a iónmi pochádzajúcimi z ostatných elektrolytov prítomných v dispergujúcom prostredí. Je rozložená v priestore a jej štruktúra závisí od rovnováhy medzi elektrostatickými silami a tepelným pohybom iónov.

Tu nemôžeme nespomenúť, že modelové predstavy o **priestorovom rozdelení náboja** v tesnej blízkosti fázového rozhrania sa využili pre kvantitatívny popis pozorovaných elektrokinetických javov. Tieto predstavy boli ďalej rozvinuté v elektrochémií v spojení s analýzou kinetiky elektródových procesov a elektrokapilárnych dejov.

Záverom treba poznamenať a zdôrazniť, že pri posudzovaní zákonitostí prejavov elektrickej dvojvrstvy pri procesoch v koloidne disperzných sústavách sa väčšinou možno obmedziť na sledovanie **Helmholtzovej vrstvy** ako jedného celku (pozri ďalej),

kým pri analýze elektrochemických procesov je rozdelenie na dve časti, t.j. na **vnútornú a vonkajšiu Helmholtzovu rovinu** ²², veľmi podstatné.

²² Podrobnejšie pozri napr. K. Markušová, D. Kladeková: Vybrané kapitoly z elektrochémie, učebný text PF UPJŠ, Košice 2008, str. 9 (<http://kosice.upjs.sk/%7Emarkusk/VKE4.pdf> (2011)).

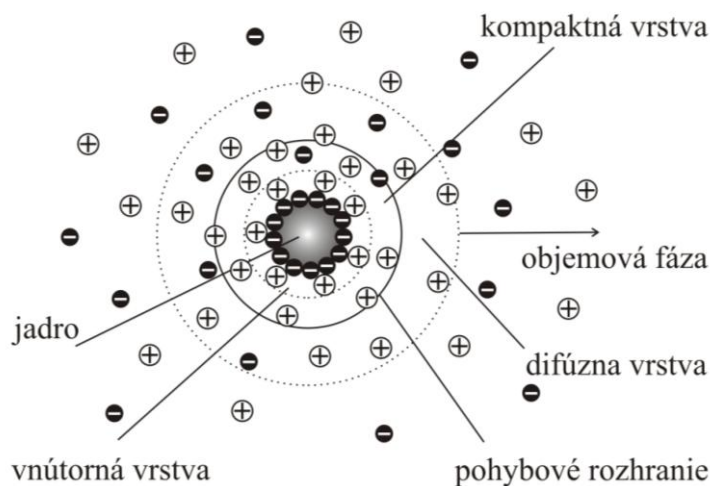
6 Štruktúra koloidných miciel

Prvé informácie a predstavy o štruktúre a zložení koloidných miciel sa objavili na začiatku 20. storočia vďaka výskumu koloidne disperzných sústav za rovnovážnych podmienok. Zložitý útvar, ktorý vzniká počas ich prípravy, bol označený ako **micela**, rovnako ako bol nazvaný aj agregát micelárnych (asociatívnych) koloidov. Okrem chemických predstáv o štruktúre koloidných miciel bola vypracovaná aj fyzikálna (alebo adsorpčná) teória pre popis štruktúry micely.

Pre zaujímavosť treba na tomto mieste pripomenúť, že vznik miciel nie je výlučne charakteristickým znakom nízkomolekulárnych micelárnych koloidov²³, pretože micely tvoria aj dispergované častice sústav fázových a molekulových koloidov. Nasleduje detailnejší pohľad na štruktúru dvoch posledne menovaných koloidných disperzií.

Micela lyofóbných sólov sa skladá z pomerne inertného **jadra** a z **obalovej vrstvy**, ako je to v čisto modelovom prípade naznačené na obr. 6.1. Jadro micely tvorí buď kryštál ultramikroskopických rozmerov, alebo agregát, ktorý vznikol koaguláciou primárnych kryštálov. Povrch jadra môže získať elektrický náboj napr. preferenčnou adsorpciou iónov, ktoré tvoria s niektorým iónom na okraji mriežky nerozpustnú zlúčeninu, alebo naopak, aj rozpúšťaním niektorého z iónov mriežky²⁴. K nabitému povrchu sú potom priťahované protiióny a vytvorí sa elektrická dvojvrstva.

Jadro s pevne viazanou časťou protiiónov predstavuje **vlastnú koloidnú časticu**, ktorá sa navonok javí ako **elektricky nabitá**. Všetky častice tej istej látky v tom istom prostredí majú náboj rovnakého znamienka. Preto ak sa dve častice zrazia, potom sa účinok príťažlivých síl krátkeho dosahu zoslabí odpudivými elektrostatickými silami. Touto interakciou sa zamedzí nielen ďalšiemu priblíženiu častíc, ale rovnako aj **koagulácii** (zhlukovanie oddelených častíc do väčších celkov). Zvyšné protiióny tvoria vonkajšiu časť **elektrickej dvojvrstvy** micely pozostávajúcu z kompaktnej a difúznej časti.



Obr. 6.1 Schéma štruktúry micely napr. hydrosólu jodidu strieborného v zriedenom roztoku jodidu draselného

²³ Bližšie k tejto problematike v kapitole 1.2.5 Klasifikácia koloidne disperzných sústav.

²⁴ Bližšie k tejto problematike v kapitole 5 Elektrické vlastnosti koloidne disperzných sústav.

Zopakujme si známe: Rozhranie medzi takmer nehybnou vrstvou iónov tesne priliehajúcou k povrchu jadra micely a vrstvou tvorenou pohyblivými iónmi, kde dochádza k „roztrhnutiu micely“, sa označuje ako **pohybové rozhranie** (šmykové rozhranie), ako to vidíme na obr. 6.1.

Napríklad jadro micely hydrosólu AgI, ktorý pripravíme zrážacou reakciou KI s AgNO₃, je tvorené kryštálmi AgI. Ak prípravu realizujeme v nadbytku KI, potom z iónov K⁺ a I⁻ prítomných v zriedenom roztoku, sa môže adsorbovať iba jodidový anión, pretože je schopný s povrchovými iónmi kryštálu tvoriť nerozpustnú zlúčeninu. Samozrejme stavba kryštálu môže za účasti iónov I⁻ pokračovať len dovtedy, pokiaľ sa na jeho povrchu nepokryjú všetky kationy Ag⁺. Podobne, ak v roztoku bude prevládať AgNO₃, môže kryštál AgI rásť. V tomto prípade sa ale na stavbe povrchu zúčastňuje kation Ag⁺. Následkom tohto procesu sa pri dostavbe na povrchu kryštálu vytvorí elektrická dvojvrstva.

Ak je kryštál AgI v zriedenom roztoku KI, bude potenciál na povrchu micely určovať anión I⁻ a protiiónom bude kation K⁺. Inými slovami: kryštál AgI sa nabije záporne a bude priťahovať do svojej blízkosti kladné ióny z roztoku, zatiaľ čo záporné ióny bude odpudzovať. Následkom toho nastane v blízkosti jadra micely nerovnomerné usporiadanie iónov opačného znamienka (obr. 6.1). Analogická úvaha platí pre prípad, ak bude kryštál v zriedenom roztoku AgNO₃. V tomto prípade bude potenciál určovať kation Ag⁺ a protiiónom sa stane anión NO₃⁻.

Ako z týchto príkladov vidíme, ióny prítomného elektrolytu zabraňujú ďalšiemu rastu kryštálu, udeľujú mu elektrický náboj, a tým zaisťujú **agregátnu stálosť** príslušnej koloidnej disperzie. Zistilo sa, že stabilizátorom môže rovnako byť akákoľvek látka, ktorej ióny majú schopnosť inkorporovať sa do kryštálovej mriežky, alebo sa prednostne adsorbovať na povrchu častice, a to nezávisle od toho, či je jednou z východiskových látok použitých v nadbytku na vytvorenie dispergovanej fázy, alebo či to je iba pomocná látka podporujúca jej vznik.

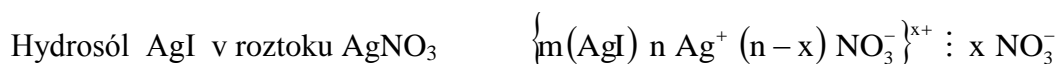
Štruktúru micely môžeme názorne zapísať schematickým vzorcom takto:



V uvedenom vzorci zodpovedá $m(\text{AgI})$ počtu molekúl AgI, ktoré tvoria agregát micely a $n \ \text{I}^-$ počtu iónov, ktoré určujú náboj, resp. potenciál. Pre ne spravidla platí, že $m \gg n$. Kryštál zložený z molekúl AgI spolu s naadsorbovanými iónmi I⁻ tvoria **jadro** micely.

$(n-x) \ \text{K}^+$ je počet protiiónov v tesnej blízkosti jadra. Tie sú viazané nielen adsorpčnými, ale aj elektrostatickými silami tak pevne, že v elektrickom poli sa pohybujú spolu s jadrom. V tomto prípade je **vlastná koloidná častica** (jadro spolu s pevne naviazanými protiiónmi) záporne nabitá. $x \ \text{K}^+$ je počet zvyšných protiiónov. Keďže neväzbové interakcie slabnú s rastúcou vzdialenosťou od koloidnej častice, tieto ióny sú relatívne voľné, a preto v elektrickom poli migrujú opačným smerom.

Podobná úvaha platí aj pre micelu sólu s kladne nabitými časticami, napr. micelu sólu AgI v zriedenom roztoku AgNO₃, pre ktorú je schematický vzorec nasledovný:



S podobnými úvahami sme sa už stretli v kapitole 5 pri rozoberaní jednotlivých modelov elektrickej dvojvrstvy a uviedli sme, že elektrický potenciál v mieste pohybového rozhrania (prerušovaná čiara) je elektrokinetický potenciál ζ (pozri obr. 5.3c).

Stabilita micely je charakterizovaná hodnotou elektrokinetického potenciálu. Tá môže byť ovplyvnená radom faktorov, ako je napr. vplyv prídavku elektrolytu, zmeny pH, koncentrácie elektrolytu, teploty a pod.

Vieme, že štruktúra elektrickej dvojvrstvy ²⁵ výrazne závisí od zloženia elektrolytu. Potom zmenou koncentrácie elektrolytu môžeme ovplyvniť jednak iónovú silu, jednak hrúbku elektrickej dvojvrstvy, a tým aj stabilitu koloidných častíc. S rastom koncentrácie elektrolytu dochádza k neutralizácii povrchového náboja koloidných častíc a zároveň k „stláčaniu“ difúznej časti dvojvrstvy, ktorá pôvodne bránila ich agregácii. Táto skutočnosť je príčinou znižovania ζ potenciálu. Tu treba podčiarknuť, že ak sa absolútna hodnota ζ potenciálu zníži na určitú kritickú hodnotu (medzi 20 až 50 mV), môže dôjsť ku koagulácii.

Aj v prípade pridania indiferentného elektrolytu, ktorý neobsahuje ióny podobné iónom kryštálovej mriežky koloidnej častice, sa zníži hodnota ζ potenciálu v dôsledku zvýšenia iónovej sily. Koncentrácia iónov v difúznej časti elektrickej dvojvrstvy vzrastá, dvojvrstva sa stláča a polomer micely sa znižuje. Ióny prítomné v difúznej časti dvojvrstvy pritom preniknú za pohybové rozhranie a takto neutralizujú či vyvážia náboj v adsorpčnej vrstve. Pri silnej špecifickej adsorpcii iónov môže ζ potenciál zmeniť svoje pôvodné znamienko.

Ak sa koloidná častica javí ako nenabitá (nepohybuje sa v elektrickom poli), jej elektrokinetický potenciál je $\zeta = 0$, a takýto stav sústavy sa nazýva **izoelektrickým bodom**.

Teóriu stability lyofóbných koloidov vypracovali B. Derjagin a L. Landau a nezávisle od nich holandskí vedci E. Verwey a J.T.G. Overbeek. Ich štúdia je preto známa ako **teória DLVO**. Predpokladá rovnováhu síl medzi odpudzovaním nábojov elektrických dvojvrstiev susedných častíc a príťažlivými interakciami vyvolanými napr. van der Waalsovými silami medzi časticami.

Micely vznikajú aj v priebehu prípravy **molekulových koloidov**, ale iba v prípade lineárnych a čiastočne rozvetvených polymérov. Jadrom micely sú makromolekuly, ktoré však nevypĺňajú kompaktný celý priestor. Do vnútornej časti micely môže prenikať tak rozpúšťadlo, ako aj ióny prítomné v disperzii.

Tieto sústavy na rozdiel od lyofóbných koloidov sú stále. Ich nemennosť zabezpečuje prítomnosť **solvatačného** (hydratačného) obalu. V dôsledku interakcie koloidná častica – dispergujúce prostredie sú v bezprostrednom okolí častice s pomerne veľkou orientáciou usporiadané molekuly rozpúšťadla. Solvatačný obal svojou hrúbkou zvyšuje stabilitu častíc, ktoré sa tak udržia v koloidnej forme prakticky neobmedzene dlhú dobu, pokiaľ nedôjde k zmene podmienok.

Okrem existencie elektrickej dvojvrstvy sa dá zamerať agregácii micíel lyofóbných sólov aj vhodnou obalovou vrstvou tvorenou buď adsorbovanými

²⁵ Podrobnejšie pozri napr. K. Markušová, D. Kladeková: Vybrané kapitoly z elektrochémie, učebný text PF UPJŠ, Košice 2008, str. 50 (<http://kosice.upjs.sk/%7Emarkusk/VKE4.pdf> (2011)).

makromolekulami, alebo molekulami povrchovo aktívnych látok, tzv. **stérickou stabilizáciou**.

V tomto prípade molekuly vhodných, v danom prostredí rozpustných látok, sú schopné nielen dostatočne silnej adsorpcie buď fyzikálnej, alebo chemickej na povrchu častice, ale aj vhodnej orientácie. V dôsledku vzniku adsorpčnej vrstvy na povrchu častíc sa výrazne mení ich pôvodný povrchový náboj, a tým aj zodpovedajúca protivrstva opačne nabitých pohyblivých iónov. Zároveň sa takisto mení povrchová lyofóbnosť²⁶ vďaka difilnému charakteru disociovaných iónov povrchovo aktívnych látok. Micely lyofóbnych sólov tak získavajú lyofilný povrch, sú stabilné a ku koagulačným činidlám sa chovajú ako molekulové koloidy. Molekulové koloidy so stabilizujúcim účinkom sú známe ako **ochranné koloidy**. Prevažne sú to bielkoviny (napr. želatína), ďalej škrob a pod.

(Poznámka: Stabilizačné účinky lyofilných koloidov na lyofóbne sú známe už od pradávna. Typickým príkladom sú farby a atramenty používané dávnymi civilizáciami, ktoré sa pripravovali dispergovaním vhodného pigmentu vo vode za prítomnosti rôznych v prírode sa vyskytujúcich makromolekulových látok, ako sú napr. vaječný albumín, kazeín, arabská guma atď.)

²⁶ Bližšie k tejto problematike v kapitole 4.3 Adsorpcia na pohyblivom fázovom rozhraní.

7 Príprava a čistenie koloidne disperzných sústav

Molekulové koloidy môžeme pripraviť **samovoľným rozpúšťaním** organických makromolekulových látok, biopolymérov a syntetických polymérov. Ich termodynamicky stabilné sústavy vznikajú pomerne ľahko priamym rozpúšťaním tuhej alebo kvapalnej látky vo vhodnom rozpúšťadle. Dajú sa pripraviť aj z analyticky disperzných sústav **polyreakciou**. Konkrétne podrobnosti sú popísané v literatúre ²⁷.

Naproti tomu proces prípravy heterogénnych koloidov väčšinou neprebíha samovoľne. Ukázalo sa, že pre ich prípravu je vhodné použiť jednak **dispergačnú metódu** hrubodisperzných sústav, jednak **kondenzačnú metódu** analyticky disperzných sústav. Okrem týchto metód sa používa aj **peptizácia** ²⁸. Tieto metódy prípravy vyžadujú, aby dispergovaná fáza bola v dispergujúcom prostredí nerozpustná alebo len málo rozpustná a súčasne aby vzniknuté častice boli stabilizované.

7.1 Dispergačné metódy

Príprava heterogénnych koloidov umelým dispergovaním je spojená so zvýšením stupňa disperzity hrubodisperzných častíc tuhej alebo kvapalnej fázy v inertnom, t.j. s rozptýlenou látkou nereagujúcim prostredím, za vzniku koloidnej sústavy. V porovnaní so samovoľným rozpúšťaním je priebeh dispergovania spojený s dodaním práce zvonka.

Napríklad pri drvení tuhej fázy v koloidných mlynch sa aplikuje mechanická práca; pri použití ultrazvuku sa dodáva akustická energia a pri dispergovaní kovu v elektrickom oblúku alebo vo vysokofrekvenčnom výboji elektrická energia (pozri ďalej). Takto vzniknuté sústavy majú pomerne veľkú povrchovú energiu a sú termodynamicky nestabilné. Z uvedeného dôvodu sa pre ich stabilizáciu odporúča prítomnosť látok, ktoré sú schopné stabilizovať častice dispergovanej fázy.

7.1.1 Peptizačná metóda

V prípade, ak sa nerozpustná látka alebo zrazenina, ktorá vznikla pri koagulácii, môže dispergovať iba za prítomnosti **peptizačných činidiel**, hovoríme o procese **peptizácie**. Peptizátor má byť aj dobrým stabilizátorom. Patria sem neelektrolyty, ale aj elektrolyty.

Peptizačná metóda využíva skutočnosť, že tieto látky vykazujú povrchovo-aktívne vlastnosti, čo sa prejavuje ich adsorpciou na povrchu častíc, čím im udeľujú elektrický náboj a zvyšujú ich solvatáciu (hydratáciu). Rozpustnosť tuhej látky sa môže zvýšiť aj chemickými reakciami v povrchu. Uvoľnené častice sa vplyvom tepelného pohybu rozptýlia rovnomerne v celom objeme dispergujúceho prostredia, ktorý majú k dispozícii. Peptizácia je tak opakom koagulácie.

²⁷ Pozri napr. M. Lazár, D. Mikulášová: Syntéza a vlastnosti makromolekulových látok, ALFA, Bratislava 1976.

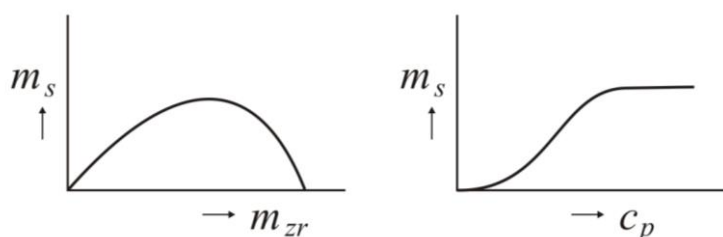
²⁸ Niektorí autori radia peptizáciu k dispergačným metódam.

Často uvádzaným príkladom je peptizácia vyzrážaného hydroxidu železitého malým množstvom silnej kyseliny, napr. HCl. Výsledkom pridania peptizačného činidla je rozptýlenie zrazeniny za vzniku koloidu $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Táto okolnosť sa s výhodou využíva, ak sa pri premývaní zrazenín vodou vymývajú ióny, ktoré spôsobujú koaguláciu, a tá sa neskôr môže rušivo prejavíť. Predovšetkým niektoré sulfidy, ako napr. CuS, HgS, FeS, ZnS a hydratované oxidy tvoria hydrosóly, ktoré prechádzajú filtrom. Dá sa tomu spravidla zabrániť tým, že sa premývajú vodou obsahujúcou elektrolyt.

Peptizácia prebieha určitou rýchlosťou, ktorá je pri dostatočnom množstve peptizačného činidla spočiatku veľmi značná, ale postupne sa znižuje. Pre proces je veľmi charakteristická súvislosť medzi množstvom rozpustenej látky m_s , množstvom k peptizácii pripravenej ešte nerozpustenej tuhej fázy m_{zr} a koncentráciou peptizátora c_p . Túto závislosť, nazývanú niekedy **zrážacie pravidlo**, našli W. Ostwald a A. Buzágh.

Zistili, že rozpustnosť koloidných častíc pri konštantnom obsahu peptizátora c_p závisí od množstva ešte nerozpustenej látky alebo zrazeniny. S množstvom nerozpustenej tuhej fázy sa rozpustnosť buď stále zvyšuje, alebo prebieha cez maximum (obr. 7.1a). Takýto priebeh môžeme vysvetliť Kelvinovou rovnicou²⁹, podľa ktorej roztok, ktorý je v styku s tuhú fázou a je nasýtený veľkými časticami, sa môže trvale dosycovať malými časticami. Postupne sa však roztok malými časticami nasýti a veľké častice sa začnú v roztoku zrážať.



Obr. 7.1 Závislosť množstva rozpustenej látky

(a) od množstva ešte nerozpustenej tuhej fázy pri konštantnej koncentrácii peptizátora

(b) od koncentrácie peptizátora pri konštantnom množstve ešte nerozpustenej tuhej fázy

Ďalším záverom je zistenie, že ak sa rozpúšťajú rovnaké množstvá tuhej látky a k peptizácii sa používa stále väčšie množstvo peptizátora, potom, ako vidíme z obr. 7.1b, peptizácia rýchle vzrastá, až sa dosiahne úplná peptizácia. Vysvetlenie tohto javu spočíva v tom, že k vzniku koloidnej sústavy rozpúšťaním je nutné určité množstvo peptizátora.

7.1.2 Mechanické rozmeľňovanie

V tomto prípade postupujeme tak, že tuhú látku pred ultrajemným mletím zmiešame s dispergujúcou kvapalinou na hrubú suspenziu. V guľovom alebo koloidnom mlyne sa relatívne hrubé častice najskôr drví tlakom, úderom alebo rozotieraním za

²⁹ Bližšie k tejto problematike v kapitole 4.3 Adsorpcia na pohyblivom fázovom rozhraní.

vzniku menších častíc. Potom sa pri pohybe vplyvom zvyšujúcej sa kinetickej energie veľmi jemne rozmeľňujú až na koloidnú veľkosť. Vznikajúci jemný prášok vytvára v dispergujúcom prostredí, ktoré obsahuje vhodné stabilizačné činidlo, koloidnú sústavu.

7.1.3 Vibračné rozmeľňovanie

Dnes nie je zvláštnosťou uskutočniť dispergovanie tuhej fázy účinkom ultrazvuku vďaka pomerne veľkej energii akustických vln. Týmto spôsobom sa môžu rozptýliť nielen tuhé látky na koloidné častice, ale aj previesť kvapaliny na emulzie, prípadne produkovať z tuhých alebo kvapalných látok v plynnej fáze aerodisperzné sústavy.

Treba však podotknúť, že vibračné rozmeľňovanie je efektívne iba v tom prípade, ak dispergovaná tuhá látka má malú pevnosť. Napriek tomu je vhodné na získanie disperzných sústav s vyšším stupňom disperzity. Je však potrebné zvoliť vhodný kmitočet, pretože ultrazvukové vlnenie určitých vlnových dĺžok môže mať, naopak, koagulačné účinky.

7.1.4 Elektrické metódy

Rozptýlenie pomocou jednosmerného elektrického oblúka je jedna z elektrických metód, ktoré sa konvenčne radia k dispergačným metódam. Táto metóda sa používa prednostne pri rozptyľovaní kovov v kvapaline. Z príslušných kovov zhotovíme elektródy, ktoré priblížime k sebe pod hladinou vody alebo veľmi zriedeného roztoku vhodného peptizátora. Prechod silného elektrického prúdu spôsobuje drobenie elektródy za vzniku koloidnej disperzie kovu. V tejto súvislosti treba poznamenať, že celý proces prebieha za účinného chladenia. Takto sa dajú pripraviť napr. hydrosóly drahých kovov.

7.2 Kondenzačné metódy

Veľmi často sa heterogénne koloidy môžu pripraviť z pravých roztokov, ak sa vhodným zásahom vyvolá spojenie molekúl za vzniku častíc koloidných rozmerov. Obvykle sa kondenzačná metóda prirovnáva ku kryštalizačnému deju a vzniknuté častice sa považujú za drobné kryštály. Prvé častice, ktoré pri tejto metóde vznikajú, sa nazývajú **zárodky**. Tie sa postupne zhľukujú (agregujú) do väčších, tzv. sekundárnych, terciárnych atď. častíc. Takto sa vytvorí sústava, ktorá v zmysle Kelvinovej rovnice (4-2) nemôže byť v termodynamickej rovnováhe, kým jej častice nie sú stabilizované³⁰. Preto koloidný sól nemožno pripraviť bez prítomnosti stabilizátorov, ktoré spomaľujú ich rast.

Ďalším dôležitým faktorom je teplota, ktorá spravidla určuje stabilitu a podmienky vzniku týchto koloidných sústav. Zvyčajne pri nižších teplotách koncentrácia rozpustenej látky prevyšuje koncentráciu nasýteného roztoku, t.j.

³⁰ Bližšie k tejto problematike v kapitole 6 Štruktúra koloidných micel.

rozpustnosť c_s . V prípade málo rozpustnej látky je rozpustnosť charakterizovaná súčinom rozpustnosti K_s . Tu treba poznamenať, že postupným znížením teploty sa analytická disperzia presýti, čím sa vytvoria podmienky pre vznik zárodkov, ktoré sa postupne zväčšujú, až dosiahnu veľkosť koloidných rozmerov. Vytvorí sa viacfázová sústava z nasýteného roztoku a kryštálov koloidných rozmerov. Tento prípad je jedným zo spôsobov vzniku zárodkov.

Ako ďalší príklad môžeme uviesť metódu výmeny rozpúšťadiel, keď sa látka dobre rozpúšťa v jednom rozpúšťadle – napr. síra v alkohole, kým v druhom, ktoré sa s prvým nemieša, je nerozpustná – vliatím roztoku síry v alkohole do vody sa vytvorí hydrosól síry.

Sóly kovov sa získavajú napr. chemickou reakciou solí týchto kovov (pravé roztoky) s rôznymi redukčnými činidlami. Tento spôsob sa môže využiť pri príprave sólu zlata a striebra. Napríklad purpurovo sfarbený sól zlata (niekedy tiež nazývaný Cassiov purpur) vzniká redukciou zriedených roztokov zlatitých solí chloridom cínatým.

Vo všeobecnosti môžeme rozlíšiť v procese prípravy dva kroky; prvým krokom je **vznik** zárodkov novej fázy alebo **nukleácia**; naň nadväzuje **rast** zárodkov. Ich základné charakteristiky sú nasledovné:

1. **Vznik zárodkov** (alebo **kryštalizačných centier**) z presýteného roztoku, pričom presýtenie môžeme vyvolať:

- Zmenou fyzikálno-chemických podmienok; napr. znížením rozpustnosti látky výmenou rozpúšťadiel, ochladením roztoku a pod.
- Chemickou reakciou rozpustnej látky, ktorej produkt je v danom dispergujúcom prostredí málo rozpustný alebo nerozpustný.

2. **Rast zárodkov**, počas ktorého sa tvoria dostatočne veľké kryštály.

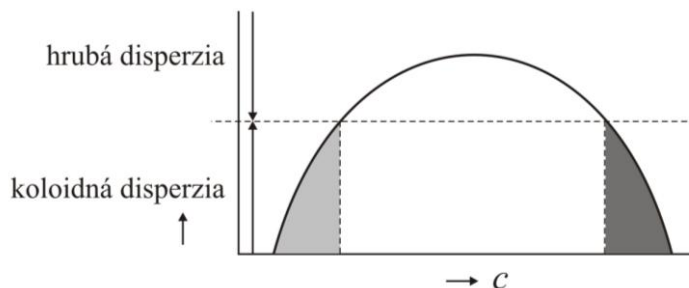
K týmto dvom krokom sa obvykle pripája ďalší krok, a to spájanie malých kryštálov za vzniku väčších agregátov.

Veľkosť vznikajúcich kryštálov je ovplyvňovaná:

- rýchlosťou vzniku zárodkov, t.j. nukleáciou v_n ; môže sa vyjadriť počtom zárodkov, ktoré vznikli v presýtenom roztoku za jednotku času,
- rýchlosťou rastu zárodkov v_r ; môže sa vyjadriť počtom molekúl, ktoré za jednotku času prejdú z roztoku do kryštálu.

Pre úplnosť treba dodať, že tento postup prípravy koloidnej disperzie si vyžaduje vznik dostatočne veľkého počtu zárodkov novej, relatívne stabilnej fázy a vhodnú rýchlosť rastu týchto zárodkov. Preto ak rýchlosť vytvárania centier kryštalizácie je oproti rýchlosti rastu kryštálov väčšia, potom iba v takomto prípade vznikne veľké množstvo kryštálov a každý z nich bude mať veľkosť koloidných rozmerov. Naopak, ak $v_n < v_r$, získa sa hrubá disperzia, keďže vzniká pomerne menej väčších kryštálov.

Problémom závislosti veľkosti vznikajúcich kryštálov od koncentrácie východiskových roztokov sa zaoberal von Weimarn (1908). Zistil, že pri veľmi nízkych koncentráciách vzniká veľmi zriedená koloidná sústava, pri stredných koncentráciách sú vhodné podmienky pre rýchly rast zárodkov, čím vzniká hrubodisperzná sústava (obr. 7.2).



Obr. 7.2 Vplyv koncentrácie východiskových zložiek na charakter vznikajúcej disperznej sústavy

Pri vysokých koncentráciách vzniká veľmi veľa zárodkov, ale vysoká viskozita prostredia spomaľuje ich rast. Vznikajú kryštály opäť koloidných rozmerov, tentoraz s vysokou koncentráciou; sústava má pastovitý, niekedy až gélovitý charakter.

Ochrana pripraveného koloidu pred koaguláciou vyžaduje, aby dispergujúce prostredie neobsahovalo ani príliš málo, ani príliš veľa elektrolytu. Tejto požiadavke by mali byť prispôsobené koncentrácie a množstvá východiskových roztokov vstupujúcich do procesu prípravy.

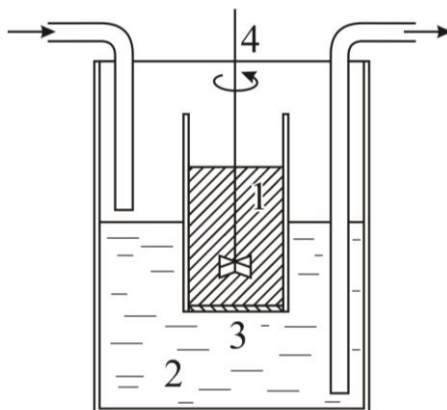
Koloidné sústavy získané rôznymi metódami obsahujú veľmi často vedľa rozpúšťadla a stabilizátora aj ďalšie nízkomolekulové látky, najmä elektrolyty. Keďže prítomnosťou analyticky dispergovaných častíc sa ich stabilita môže znižovať, musia sa čistiť. Prímеси sa môžu odstraňovať napr. dialýzou, elektrodialýzou alebo ultrafiltráciou.

7.3 Dialýza

Proces **dialýzy** má neobyčajný význam v humánnej medicíne. Podstatou separačného procesu je použitie špeciálnych membrán, ktorých póry sú menšie ako pri obvykle používaných filtračných materiáloch (filtračný papier, keramické filtre, azbest a pod.), takže dovoľujú preniknúť iba malým molekulám a iónom. Je to jednoduchá a vždy dostupná metóda čistenia koloidných sústav. Treba pripomenúť, že tento postup na rozdelenie látok využil ako prvý T. Graham (1861).

Pre urýchlenie dialýzy sa zostrojili rôzne dialyzátory (obr. 7.3). Voľba typu polopriepustnej membrány sa riadi podľa dialyzovanej sústavy. V minulosti sa ako membrána používali pergamen alebo živočíšna blana, dnes sa často používajú membrány pripravené napr. z celulózy. Takéto membrány sú veľmi výhodné, pretože rozmery ich pórov sú menšie ako 1 nm. Vybraná membrána zachytáva koloidné častice alebo molekuly makromolekulových látok, kým menšie častice, ako sú ióny a molekuly rozpúšťadla, prepúšťa.

Treba však zdôrazniť, že dlhodobou dialýzou sa odstraňuje nielen nežiaduce nízkomolekulové látky, ale často aj stabilizátor, čo môže vyústiť až do destabilizácie a koagulácie sústavy. Z tohto dôvodu dialýzu treba po určitom čase prerušiť.



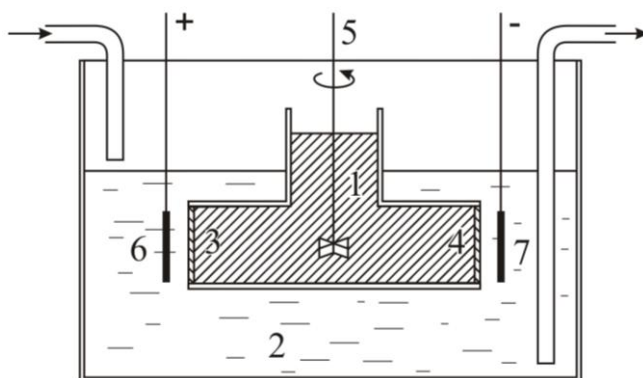
Obr. 7.3 Dialyzačné zariadenie

1-koloidná sústava; 2-čisté rozpúšťadlo; 3-polopriepustná membrána; 4-miešadlo

7.4 Elektrodialýza

Dialýza sa dá urýchliť pôsobením **elektrického poľa**, keďže koloidná sústava najčastejšie obsahuje nežiaduce elektrolyty. Pre tento účel sa koloidná sústava oddelí od čistého rozpúšťadla dvoma dialyzačnými membránami (obr. 7.4). Do priestoru s rozpúšťadlom, napr. vodou, sa umiestnia platinové elektródy. Ióny sa vplyvom elektrického poľa budú pohybovať cez membránu k elektródam do rozpúšťadla, ktoré sa trvale vymieňa. Boli navrhnuté elektrodialyzátory rôznej konštrukcie.

Elektrodialýza je zvlášť účinná, keď sa čistený lyosól najprv prečistí dialýzou.



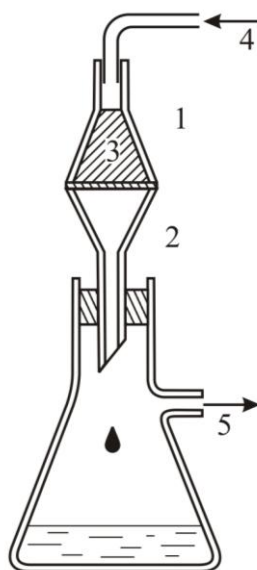
Obr. 7.4 Elektrodialyzačné zariadenie

1-koloidná sústava; 2-čisté rozpúšťadlo; 3,4-polopriepustné membrány; 5-miešadlo; 6,7-elektrody

7.5 Ultrafiltrácia

Ultrafiltrácia je dialýza pod tlakom (obr. 7.5). Používajú sa membrány buď na báze prírodných (napr. celulóza), alebo syntetických (PVC, teflón) makromolekulových látok.

Pri tejto metóde ide o koncentrovanie lyosólov; zo sólu sa odstraňujú nielen nežiaduce analytické disperzie, ale aj rozpúšťadlo. Ultrafiltrácia sa uplatňuje v mikrobiológii a analytickej chémii, pri čistení odpadových vôd, zachytávaní prašných a kvapalných aerosólov, ako aj pri rýchlom čistení a zahusťovaní koloidných roztokov.



Obr. 7.5 Ultrafiltrácia

1-kovový nadstavec; 2-lievik; 3-koloidná sústava nad polopriepustnou membránou; 4-prívod stlačeného plynu; 5-odsávanie

8 Stabilita a koagulácia koloidných disperzií

Koloidne disperzné sústavy majú značne rozdielnu agregátnu stálosť. Niektoré sústavy existujú len niekoľko sekúnd, iné môžu existovať pomerne dlho. Väčšinou sú termodynamicky nerovnovážne a agregátne nestále, preto má stabilita a koagulácia týchto sústav obrovský význam.

Stabilitu môžeme definovať ako schopnosť disperznej sústavy brániť sa procesom vedúcim k zmene jej štruktúry, stupňa disperzity a charakteru rozloženia častíc podľa rozmerov v objeme dispergujúceho prostredia.

Podľa charakteru premeny rozlišujeme **radikálne** alebo **vnútorné zmeny**. Kým radikálne stavové zmeny vedú k zániku koloidného stavu, vnútorné stavové zmeny prebiehajú v hraniciach koloidných rozmerov. Tu treba však podčiarknuť, že nezávisle od toho, o akú zmenu ide, mení sa štruktúra častíc, elektrická dvojvrstva, hrúbka solvatačného (hydratačného) obalu a pod.

8.1 Koagulácia

Jedným z možných spôsobov zániku koloidnej disperzie je zhlukovanie častíc alebo **koagulácia**. Patrí medzi radikálne stavové zmeny, pri ktorých dochádza k splynutiu oddelených koloidných častíc do väčších celkov za zníženia stupňa disperzity. Proces koagulácie vzniká v dôsledku porušenia podmienok stálosti koloidnej sústavy, ako napr. zmenou koncentrácie dispergovanej fázy, zmenou teploty, vplyvom mechanických účinkov alebo svetla a pod. Jednoznačne najdôležitejší teoretický a praktický význam má koagulácia vyvolaná pridaním elektrolytov.

Už sme povedali, že proces koagulácie prebieha pri vzájomnom stretnutí rozptýlených častíc, napr. pri zrážkach sprevádzajúcich ich tepelný pohyb. Každá koloidná častica v závislosti od náboja na jej povrchu bude "obalená" difúznym nábojom opačného znamienka, ako je náboj na jej povrchu. Koloidné častice z rovnakého materiálu budú mať okolo seba difúzne rozptýlený náboj rovnakého znamienka.

Potom, ak sa súhlasne nabité koloidné častice priblížia na takú vzdialenosť, pri ktorej sa ich difúzne vrstvy začnú prekrývať, navzájom sa budú coulombicky odpudzovať. Pretože znižovanie náboja na povrchu koloidných častíc znamená postupný pokles intenzity odpudivých síl, vidíme, že pri určitej nízkej hodnote náboja sa dve častice môžu priblížiť nekonečne blízko. V dôsledku pôsobenia príťažlivých síl, ktoré prevýšia odpudivé elektrické sily, sa spoja. Opakovaním tohto kroku vznikne agregát väčšieho počtu primárnych častíc, ktorého celkový povrch sa zmenší. Týmto sa dá vysvetliť, prečo sa zníži stupeň disperzity.

Začiatok koagulácie môžeme zistiť rôznymi spôsobmi, napr. zmenou sfarbenia koloidnej disperzie, objavením sa zákalu, vylučovaním disperzného podielu do zrazeniny a pod. Tieto príznaky sa však neobjavujú súčasne.

Poznamenávame, že ochrana pred koaguláciou je podmienená existenciou odpudivých (repulzných) síl. Hlavným zdrojom stálosti koloidných sústav je pritom vhodná obalová vrstva vytvorená na povrchu častice, ktorá môže zamedziť agregácii.

Obalovú sféru predstavuje buď **elektrická dvojvrstva** (pri časticiach, ktorých povrch môže byť elektricky nabitý), alebo **solvatačná vrstva** adsorbovaných makromolekúl či molekúl povrchovo aktívnych látok (**stérická stabilizácia**).

8.1.1 Kinetika koagulácie

Vo všeobecnosti platí, že rýchlosť, akou sa dispergované častice spájajú, závisí od toho, či sústava pred koaguláciou bola monodisperzná alebo polydisperzná. Priebeh koagulácie v závislosti od času určujú dva faktory, a to tepelný pohyb a vzájomné príťažlivé sily. Podľa toho, či sa v sústave uplatňujú odpudivé coulombovské sily, alebo či koagulácia prebieha v izoelektrickom bode, rozlišujeme **rýchlu** a **pomalú koaguláciu**.

V prípade ak $\zeta = 0$, t.j. v izoelektrickom bode³¹, keď na častice nepôsobia odpudivé coulombovské sily, každá zrážka môže vyvolať agregáciu; za týchto podmienok je koagulácia **rýchla**. Dve koloidné častice sa môžu trvale spojiť iba vtedy, ak sa priblížia k sebe na tzv. účinnú vzdialenosť, v ktorej sa už zjavne uplatňujú príťažlivé sily.

Priebeh **rýchlej koagulácie** v **monodisperznom sóle** matematicky spracoval Smoluchowski. Predpokladal, že rýchlosť spájania častíc za ustálených podmienok sa môže odvodiť na základe rýchlosti, akou častice z okolia difundujú k ľubovoľne zvolenej častici, ktorá je viazaná na jedno miesto v priestore. Častice z okolia, ktoré vykonávajú neustály tepelný pohyb, prichádzajú k centrálnej častici rovnomerne zo všetkých strán; difúzia prebieha cez povrch gule.

Pri odvodení kinetickej rovnice predpokladajme, že rýchlosť priblíženia dvoch častíc na vzdialenosť menšiu ako tzv. **akčný polomer** R je rovnaká ako rýchlosť reakcie druhého poriadku. Označme v_p ako celkový počet častíc v jednotkovom objeme v čase t a v_{p0} ako počet častíc na jednotku objemu v čase $t = 0$, potom pre rýchlosť úbytku jednotlivých častíc, t.j. rýchlosť koagulácie platí kinetická rovnica

$$-\frac{dv}{dt} = k v^2 \quad (8-1)$$

Riešením tejto diferenciálnej rovnice je vzťah

$$v_p = \frac{v_{p0}}{1 + k v_{p0} t} \quad (8-2)$$

v ktorom k je rýchlostná konštanta koagulačného kroku, pre ktorú podľa Smoluchovského platí

$$k = 4\pi D R \quad (8-3)$$

kde D je difúzny koeficient koagulujúcej častice.

V **polydisperznej sústave**, kde sú prítomné veľké i malé častice, prebieha koagulácia rýchlejšie ako v monodisperznej sústave. Obyčajne predpokladáme, že veľké častice sú centrami koagulácie malých častíc. Okrem toho dve rozmerovo rôzne častice sa zrazia s vyššou pravdepodobnosťou ako dve rovnako veľké častice.

³¹ Bližšie k tejto problematike v kapitole 5 Elektrické vlastnosti koloidne disperzných sústav.

8.1.2 Koagulácia elektrolytmi

Zhlukovanie častíc koloidných rozmerov vplyvom pridania elektrolytu je typickým prípadom koagulácie. Vyvolať koaguláciu môže ktorýkoľvek elektrolyt. V praxi sa používa vtedy, keď je nutné rozrušiť koloidnú sústavu.

Tu treba konštatovať, že koloidné sústavy majú značne rozdielnú agregátnu stálosť. Pokiaľ lyofóbne koloidy, ktoré sú známe svojou nestálosťou, koagulujú už po pridaní malého množstva elektrolytu a zmena stavu je **ireverzibilná**, lyofilné koloidy koagulujú veľmi neochotne vďaka ich solvatačným obalom. K porušeniu týchto obalov, a teda k zjavnému vypadávaní buď kvapiek (**koacervácii**), alebo vločiek (**flokulácii**), či vylučovaniu zrazeniny, t.j. **vysoľovaniu**, dochádza až po pridaní nadbytku elektrolytu. V tomto prípade je zmena stavu väčšinou **reverzibilná**.

Vieme, že elektrický náboj, ktorý sídli na povrchu koloidnej častice, zabraňuje časticiam zhľukovať sa do väčších agregátov, ak dôjde k ich zrážkam. Prispieva tak k stabilite predovšetkým tých koloidných sústav, ktoré boli pripravené z anorganických látok. Naproti tomu molekulové koloidy, ako sú roztoky bielkovín, škrobu a pod., za svoju stabilitu vďaka existencii solvatačného obalu, ktorý sa pevne púta k povrchu koloidných častíc. Ak lyofilný sol podľa povahy patrí medzi amfolyty (roztoky aminokyselín a bielkovín), rozhoduje o jeho stabilite okrem solvatačného obalu aj povrchový náboj častíc.

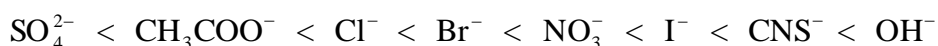
Minimálna hodnota koncentrácie elektrolytu, pri ktorej koloidná disperzia zjavne koaguluje, sa nazýva **koagulačný prah**; prevrátená hodnota tohto prahu je **koagulačná účinnosť**. Koagulačne účinný je len ten ión z elektrolytu, ktorý má opačný náboj ako koloidná častica. Okrem toho závisí koagulačný prah aj od koncentrácie sólu. Preto je prah koagulácie relatívnou charakteristikou konkrétnej sústavy koloid – elektrolyt, a teda by sa mali uvádzať podmienky, za ktorých bol stanovovaný.

Porovnanie koagulačného účinku jednotlivých iónov je veľmi zložitú. Zistilo sa, že oproti iným jednomocným iónom sú mimoriadne účinné anióny OH^- a najmä kationy H^+ . Za rovnakých podmienok je koagulačne účinnejší ten ión, ktorý dispergovanú časticu viac desolvatuje. Platí, že čím má ión vyššiu solvatačnú schopnosť, tým menej je účinný pri koagulácii. Napríklad ión Li^+ v porovnaní s iónom Cs^+ je koagulačne menej účinný, pretože je silnejšie solvátovaný.

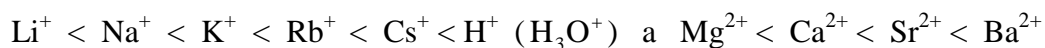
Koagulačné účinky sa pre jedno-, dvoj- a trojmocné ióny líšia o viac poriadkov. Pri tej istej koncentrácii je koagulačná účinnosť iónov tým väčšia, čím vyššie je ich nábojové číslo. Tento poznatok vyjadruje empirické **Schulzovo–Hardyho pravidlo**, v zmysle ktorého sú koagulačné prahy pre jedno-, dvoj- a trojmocné protióny približne v pomere 1 : 0,016 : 0,0015. Je to spôsobené tým, že napr. jednomocné a dvojmocné kationy majú oproti trojmocným katiónom väčšiu schopnosť solvátovať sa, v solvátovanom stave sú objemnejšie, a preto sú slabšie pútané k povrchu častice.

Koncom 19. storočia nemecký biochemik F. Hofmeister skúmal nerovnaký koagulačný účinok rôznych iónov s rovnakým mocenstvom. Zostavil ióny podľa účinnosti do radov, nazvaných **lyotropné rady**.

Napríklad koagulačná schopnosť aniónov v elektrolyte s rovnakým katiónom rastie v rade:

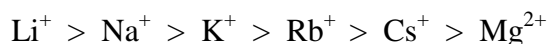


a katiónov s rovnakým aniónom v rade:

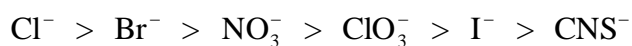
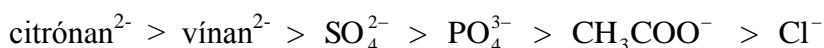


Zmeny stupňa disperzity **molekulových koloidov** najčastejšie prebiehajú vratne a sú spojené so zmenou štruktúry solvatačného obalu. Desolvatačný účinok katiónov s rovnakým mocenstvom rôznych solí je tým väčší, čím sa príslušný katión môže sám účinnejšie solvátovať.

Napríklad **zrážacia schopnosť** (vysol'ovací účinok) katiónov klesá v rade:



Podľa vysol'ovacej účinnosti usporiadal Hofmeister anióny do tohto radu:



Citrónanový anión má teda najväčší vysol'ovací účinok a jodidový a tiokyanátový anión vysol'ujú najmenej.

8.1.3 Vnútorne stavové zmeny

Za vnútorné stavové zmeny pokladáme zmeny stupňa disperzity alebo priestorového rozdelenia častíc s časom, pričom koloidný charakter disperznej sústavy sa nemení. Tieto zmeny sa nazývajú **starnutím** koloidnej sústavy. S časom sa znižuje nielen stupeň disperzity, ale mení sa aj štruktúra micel, menej stále formy prechádzajú na stálejšie. Tento proces je spojený aj s nárastom entropie.

Starnú predovšetkým všetky živé organizmy; s vnútornými stavovými zmenami súvisia aj zmeny mnohých fyzikálnych vlastností disperznej sústavy ako celku: viskozita, povrchové napätie, elektrická vodivosť, optické vlastnosti, mechanické vlastnosti a pod.

9 Štruktúrno-mechanické vlastnosti disperzných sústav

Pri štúdiu fyzikálnych vlastností koloidných a mikroheterogénnych sústav s kvapalným a tuhým dispergujúcim prostredím si musíme predovšetkým uvedomiť, že majú rovnako ako všetky kondenzované sústavy určité mechanické vlastnosti, napr. viskozitu, elasticitu, plasticitu (tvarovateľnosť), pružnosť, pevnosť a pod.

Uvedené vlastnosti úzko súvisia so štruktúrou spomenutých sústav, označujú sa jednak ako **štruktúrno-mechanické** vlastnosti, ale aj ako **reologické** alebo **tokové** vlastnosti. Vednú disciplínu, ktorá sa zaoberá procesmi **deformácie**, najmä **tokom hmoty** vplyvom vonkajších mechanických síl, nazývame **reológia** (z gréčtiny *rheos* – tok a *logos* – veda). V mnohých prípadoch sú študované deformácie veľmi komplikované, lebo môžu závisieť od rozličných faktorov. V dôsledku toho je reológia rozsiahla a otvorená oblasť výskumu.

Za deformáciu spravidla pokladáme zmenu vzdialenosti dvoch susedných elementov toho istého materiálu (zmena geometrického tvaru). V tomto zmysle môžeme tok hmoty interpretovať ako jednu z možných deformácií. Zatiaľ čo kvapalina je substancia, schopná podrobiť sa akejkolvek deformácii, tuhá látka znesie len určitú veľkosť deformujúcich síl.

Tu treba poznamenať, že po odstránení pôsobenia vonkajšej sily o pomerne malej intenzite sa väčšina tuhých látok môže vrátiť späť do pôvodného tvaru (východiskového nedeformovaného stavu). Takáto **prechodná (dočasná) deformácia** sa označuje ako **vratná (pružná)** alebo **elastická deformácia**. Elastické chovanie je charakterizované lineárnou závislosťou medzi napätím a deformáciou podľa **Hookovho zákona**. Keďže deformovateľnosť má určitú hranicu, pružnými sú len relatívne malé deformácie. Ak túto hranicu prekročíme, tuhá látka stratí schopnosť navrátiť sa do svojho pôvodného stavu a deformácia môže končiť napr. krehkým lomom, čím sa poruší celistvosť tuhej látky.

Kvapaliny sa práve tak ako tuhé látky vyznačujú veľkou objemovou stálosťou, ale podobne ako plyny skoro nijakou tvarovou stálosťou. Nedostatok tvarovej stálosti kvapalín aj plynov spôsobuje, že môžu tiecť. Kvapaliny a plyny sa preto označujú ako **tekutiny**.

Na rozdiel od tuhej látky, kvapalina (napr. voda a taveniny kovov) po zaniknutí vonkajšej sily svoj nadobudnutý stav nemení (nevratné zmeny tvaru); hovoríme o **trvalej (nevratnej)** alebo **viskózne deformácii**. Takéto chovanie je charakteristické pre väčšinu tekutín. Pre viskózne chovanie, t.j. **viskózny tok** platí, že konečnú deformáciu charakterizuje nielen veľkosť deformačného napätia, ale aj čas jeho pôsobenia. Súhrnne považujeme viskózny tok za špecifický prípad deformácie.

Ako sme už uviedli, disperzné sústavy môžu byť **voľné** alebo **viazané**³², pričom každá štruktúra vykazuje iné reologické vlastnosti. Ak sa častice dispergovanej fázy vzájomne nespájajú do kompaktnej siete, takáto voľná sústava má schopnosť meniť tvar v závislosti od času aj pri pôsobení malej vonkajšej sily, t.j. schopnosť viskózneho toku.

Ak naopak, častice dispergovanej fázy sa vzájomne spájajú do kompaktnej siete, viazané sústavy nadobúdajú vlastnosti tuhých látok; schopnosť uchovávať svoj tvar, určitú pevnosť, pružnosť a často elasticitu.

³² Bližšie k tejto problematike v kapitole 1 Definícia a rozdelenie disperzných sústav.

9.1 Viskozita

Viskozita je fyzikálna vlastnosť tekutiny charakterizujúca odpor, ktorý kladie prúdeniu. Kvapaliny kladú pri tečení väčší odpor ako plyny.

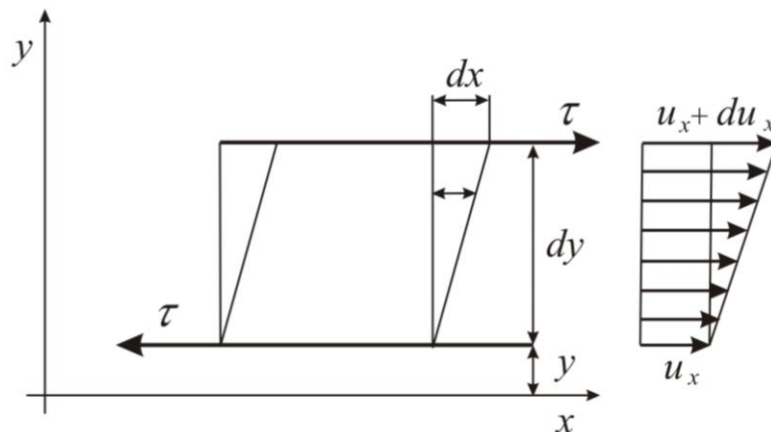
9.1.1 Newtonov zákon viskozity

Na obr. 9.1 je znázornený tok tekutiny, pokým je vystavená účinku vonkajšej sily. Pri malých rýchlostiach prúdenie sa uskutočňuje ako **deformácia šmykom**. Za takýchto podmienok si tekutinu môžeme modelovo rozdeliť na vrstvy rovnobežné so smerom toku, z ktorých každá sa pohybuje inou rýchlosťou u . Počas toku medzi jednotlivými vrstvami, posúvajúcimi sa navzájom rôznymi rýchlosťami v jednom smere, prejavuje sa odpor prostredia, tzv. **vnútorné trenie**.

Pri prúdení sa rýchlejšia vrstva snaží zrýchľovať pohyb pomalšej vrstvy, a naopak. Príčinou tohto javu je jednak vnútorná príťažlivosť medzi molekulami prúdiacej tekutiny, jednak aj tepelný pohyb, prostredníctvom ktorého molekuly z jednej vrstvy prenášajú hybnosť do susednej vrstvy.

Výsledkom je, že vnútorné trenie pôsobí na rozhraní dvoch vrstiev dotýčnicovou silou F . Na tomto mieste treba poznamenať, že hodnotu vnútorného trenia vyjadrujeme ako podiel dotýčnicovej sily a jednotky plochy tohto rozhrania. Tento podiel, tzv. **šmykové napätia** (niekedy tiež dotýčnicové alebo tangenciálne napätie) označujeme symbolom τ .

Matematickým vyjadrením tokových vlastností tekutín sú **reologické stavové rovnice**, ktoré zvyčajne vyjadrujú vzťah medzi deformačným šmykovým napätím τ a deformáciou tekutiny. Ich grafickou podobou sú **krivky toku**.



Obr. 9.1 Schematický diagram toku medzi dvoma paralelnými rovinami tekutiny (symboly sú vysvetlené v texte)

Pre tekutiny platí **Newtonov zákon viskozity** (9-1), podľa ktorého je hybná dotýčnicová sila F priamo úmerná rozdielu rýchlostí susedných vrstiev du , veľkosti

stykovej plochy A a nepriamo úmerná vzdialenosti susedných vrstiev dy . Pre deformačné šmykové napätie platí

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dy} \quad (9-1)$$

kde du/dy sa nazýva gradient rýchlosti. Treba si uvedomiť, že gradient rýchlosti určuje rýchlosť relatívneho posunu (šmyku) dvoch rovnobežných vrstiev, vzdialených od seba o jednotkovú dĺžku a predstavuje tak **rýchlosť deformácie**. Konštantou úmernosti je η , nazývaná **dynamická viskozita** (alebo jednoducho len **viskozita**), ktorá charakterizuje **viskozitné vlastnosti** danej tekutiny.

Vo všeobecnosti platí, že viskozita tekutiny je mierou vnútorného odporu, kladeného relatívnemu pohybu rôznych častí tekutiny. Odpor vzniká ako dôsledok chaotického tepelného pohybu a síl medzimolekulovej interakcie.

Ako vyplýva z rov. (9-1), jednotkou viskozity je $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ alebo Pa s . V staršej literatúre sa vyskytuje jednotka poise [P], pričom platí: $1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ Pa s}$.

Prevrátená hodnota dynamickej viskozity $1/\eta$ sa nazýva **fluidita**. V technickej praxi sa často používa tzv. **kinematická viskozita** ν , čo je podiel dynamickej viskozity η a hustoty ρ :

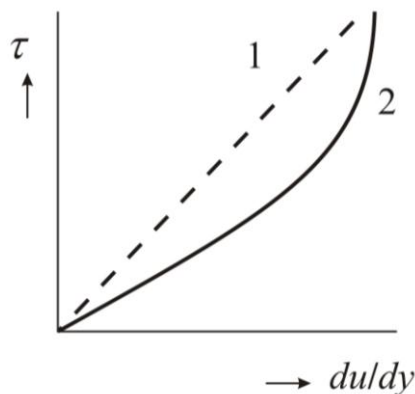
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (9-2)$$

Jednotkou kinematickej viskozity je $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

9.1.2 Newtonovské a nenewtonovské tekutiny

Ak je hodnota rýchlosti prúdiacej tekutiny v danom mieste stála (s časom sa nemení), takéto prúdenie sa nazýva ustálené prúdenie – **laminárne prúdenie**.

Tekutinu, ktorú pri laminárnom toku (nie príliš veľké rýchlosti) charakterizuje lineárna závislosť medzi šmykovým napätím τ a rýchlostným gradientom du/dy (obr. 9.2, krivka 1), čiže sa riadi Newtonovým viskozitným zákonom (9-1), označujeme ako **newtonovskú tekutinu**.



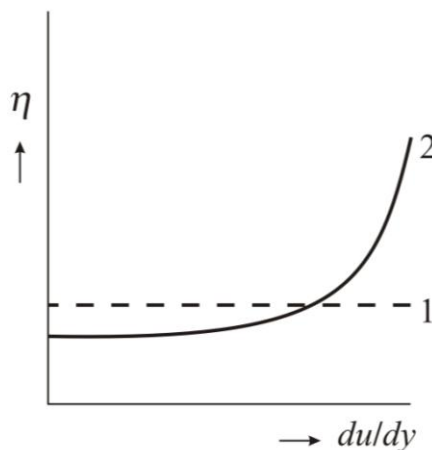
Obr. 9.2 Tokové krivky newtonovskej (1) a nenewtonovskej (2) tekutiny

Ako newtonovské tekutiny sa chovajú analyticky disperzné sústavy, predovšetkým všetky plyny, väčšina čistých kvapalín a roztokov. V tom prípade je viskozita η konštantná, nezávisí ani od veľkosti šmykového napätia, ani od rýchlosti deformácie; je charakteristickou vlastnosťou konkrétnej tekutiny (obr. 9.3, krivka 1), je jej materiálovým parametrom. Je však závislá od teploty a tlaku. V kvapalinách viskozita spravidla so stúpajúcou teplotou klesá, v plynach rastie.

Kvalitu prúdenia tekutiny charakterizuje bezrozmerná veličina, tzv. **Reynoldsovo číslo** Re . Pre prúdenie tekutiny pohybujúcej sa rýchlosťou u v trubici s polomerom r je Reynoldsovo číslo definované vzťahom

$$Re = \frac{u r \rho}{\eta} \quad (9-3)$$

kde ρ je hustota a η viskozita tekutiny. Od určitej kritickej hodnoty Re dochádza ku kvalitatívnej zmene toku tekutiny, nastáva prechod od laminárneho prúdenia k **prúdeniu turbulentnému**.



Obr. 9.3 Závislosť viskozity od rýchlosti deformácie pre newtonovskú (1) a nenewtonovskú (2) tekutinu

Pre viskozitu koloidných sústav zvyčajne neplatí Newtonov zákon (9-1). Pri prúdení sa môžu v závislosti od povahy a rozmerov dispergovaných častíc, od ich morfológie a koncentrácie prejavovať rôzne tendencie. Závislosť deformácie od šmykového napätia má zložitejší priebeh, takže viskozita η nie je konštantou, ale je funkciou rýchlosti deformácie du/dy (obr. 9.3, krivka 2). Potom smernica závislosti šmykového napätia od rýchlosti deformácie poskytuje hodnotu tzv. **zdanlivej viskozity**, ktorá ale už nie je materiálovou konštantou. Sústavy, ktoré sa nesprávajú v súlade s klasickou fyzikou, sú označované ako **nenewtonovské sústavy** (obr. 9.2, krivka 2).

Napríklad, ak sú častice dispergovanej fázy anizometrické³³, majú tvar napr. predĺženého elipsoidu, ich rotačný pohyb pri prúdení je oveľa intenzívnejší v porovnaní s rotačným pohybom izometrických častíc. Tieto častice sa s rastom prietokovej rýchlosti viac orientujú v smere toku. Takéto orientované častice potom kladú menší odpor pri tečení dispergujúceho prostredia. Viskozita disperznej sústavy s anizometrickými časticami potom nie je konštantná; najväčšia je pri veľmi malých

³³ Pozri kapitolu 1.1 Základné pojmy.

šmykových napätiach, ale s rastúcim šmykovým napätím klesá. V tomto prípade neplatí Newtonov viskozitný zákon (9-1) a ide o nenewtonovskú kvapalinu.

9.2 Viskozita disperzných sústav s kvapalným dispergujúcim prostredím

Dispergovaním koloidných častíc v kvapaline sa ovplyvnia jej reologické (tokové) vlastnosti. Viskozita sústavy s koloidnou disperziou η je v porovnaní s viskozitou čistej kvapaliny η_0 vyššia.

Napríklad rozpustená makromolekulová látka zvyšuje viskozitu roztoku. Tento efekt je výrazný už aj pri nízkych koncentráciách, pretože veľké molekuly ovplyvňujú tok kvapaliny v rozsiahlej oblasti, ktorá ich obklopuje; menia dráhu jednotlivých molekúl prúdiacej kvapaliny a napomáhajú premiešavaniu jednotlivých vrstiev. V dôsledku toho často pozorujeme turbulenciu. Okrem toho dispergované častice znižujú priestor, ktorý zaberá pri tečení samotná kvapalina, a tak zväčšujú priemerný gradient rýchlosti v smere kolmom na smer prúdenia. V dôsledku toho je viskozita lyosólu vždy väčšia ako viskozita sústavy tvorená iba dispergujúcim prostredím.

9.2.1 Einsteinov vzťah

Základom pre interpretáciu viskozimetrických údajov zriedených koloidných sústav je **Einsteinov vzťah**:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (9-4)$$

kde η_0 je viskozita dispergujúceho prostredia, φ vyjadruje pomer medzi objemom dispergovanej fázy a celkovým objemom sústavy.

Einsteinov vzťah v podobe (9-4), ako sme ho uviedli, zodpovedá sústave s pružnými dispergovanými časticami v tvare gule, ktoré sú podstatne väčšie ako molekuly kvapaliny (rozpúšťadla), ale menšie v porovnaní s rozmermi kapiláry, ktorou tečie. Toto matematické vyjadrenie pre viskozitu ďalej platí pre prípad, ak objem všetkých dispergovaných častíc je menší ako objem kvapaliny a pri pohybe sú častice vzdialené od seba tak, že vzájomne na seba nepôsobia (zriedené disperzie). Z Einsteinovho vzťahu vyplýva aj nasledujúci dôležitý záver: Viskozita koloidných sústav nezávisí od stupňa disperzity.

Ak dispergované častice nie sú guľového tvaru, hodnota číselného parametra v rovnici (9-4) sa zmení v závislosti od tvaru častíc. Einsteinov vzťah preto môžeme zapísať aj v tvare

$$\eta = \eta_0 (1 + b\varphi) \quad (9-5)$$

kde b je konštanta, ktorej hodnota závisí od druhu dispergovanej látky.

Zatiaľ čo viskozita lyofóbných koloidov, ako aj lyofilných koloidov pripravených z globulárnych makromolekulových látok a suspenzií sa správa podľa vzťahu (9-4), úplne inak sa chovajú zriedené roztoky lineárnych makromolekúl.

Podľa Einsteinovej rovnice sa dá očakávať, že viskozita koloidného sólu bude lineárne rásť s koncentráciou dispergovaných častíc. Kým pri lyofóbných koloidoch viskozita rastie s koncentráciou takmer lineárne, pri lyofilných koloidoch môžeme pozorovať exponenciálnu závislosť. Takáto závislosť viskozity od koncentrácie sa dá vysvetliť solváciou (hydratáciou) makromolekúl, ktoré v roztoku majú tvar nepravidelných štatistických (náhodných) klbkiek. Tie po prijatí dispergujúceho prostredia (rozpúšťadla) uzatvárajú v sebe jeho značné objemy. Okrem toho, s rastom koncentrácie dispergovanej fázy narastá aj vplyv príťažlivých síl medzi koloidnými časticami. Sústava prechádza do gélovitého stavu, v ktorom sú klbká ako celok už nepohyblivé, nemôžu meniť svoje miesto, ale časti makromolekulového reťazca sa môžu ešte pohybovať v uzavretom rozpúšťadle. Takéto obmedzenie pohyblivosti vedie k tomu, že viskozita sústavy je oveľa väčšia v porovnaní s hodnotou vypočítanou podľa vzťahu (9-4). V ďalšom treba pripomenúť, že makromolekuly sa ľahko deformujú, a preto pre viskozitu takýchto sústav lepšie vyhovuje rovnica, ktorú odvodil **Hatschek**:

$$\eta = \eta_0 \frac{\sqrt[3]{a}}{\sqrt[3]{a} - 1} \quad (9-6)$$

alebo

$$a = \left[\frac{\eta}{\eta - \eta_0} \right]^3 \quad (9-7)$$

kde a je podiel celkového objemu sústavy a efektívneho objemu dispergovanej fázy. Pod efektívnym objemom dispergovanej fázy rozumieme objem dispergovaných častíc spolu so solvatačným (hydratačným) obalom.

9.3 Reológia koncentrovaných disperzných sústav

I keď mnohé disperzné sústavy vykazujú závislosť dotyčnicového (resp. šmykového) napätia od rýchlosti deformácie podobnú ideálnej verzii na obr. 9.2 (krivka 1), celý rad dôležitých prípadov vykazuje značné odchýlky. Príkladom takéhoto správania je disperzná sústava v prípade, že je koncentrovanejšia alebo obsahuje asymetrické častice (pozorujeme odchýlky od newtonovského toku).

Niekoľko charakteristických prípadov nenewtonovského chovania je znázornených na obr. 9.4 a 9.5. Krivky toku takýchto disperzných sústav majú buď konvexný, alebo konkávny priebeh, ako je to naznačené na obr. 9.4 (krivky 2-4). Ich zdanlivá viskozita môže s rastúcou rýchlosťou deformácie buď klesať, alebo stúpať (obr. 9.5, krivky 2-4). Na oboch obrázkoch sú pre porovnanie vynesené príslušné závislosti aj pre newtonovskú kvapalinu (krivky 1).

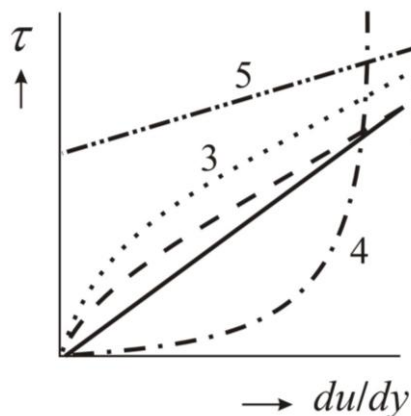
Poznamenávame, že zatiaľ čo koncentrovanejšie lyosóly sa správajú ako nenewtonovské tekutiny, emulzie, suspenzie, pasty a gély sa chovajú nielen ako tuhá látka, ale aj ako kvapalina.

Podľa reologického chovania môžeme nenewtonovské kvapaliny rozdeliť do týchto skupín:

V prípade koncentrovanejších lyofilných koloidných roztokov a niektorých lyofóbných sólov s anizometrickými časticami zdanlivá viskozita klesá s rastúcim

rýchlostným gradientom v dôsledku štrukturálnych zmien; pozorujeme jav tzv. **viskozitnej anomálie**. Potom podľa priebehu závislosti $\eta - du/dy$ takejto nenewtonovskej kvapaliny (**štrukturne viskózna kvapalina**) sa dajú stanoviť až dve limitné hodnoty zdanlivej viskozity (obr. 9.5, krivka 2). Charakteristický tvar tejto závislosti môžeme vysvetliť takto:

Počas počiatočnej fázy deformácie sa vplyvom príťažlivých síl môžu tvoriť dočasné zhluky dispergovaných častíc alebo dokonca fragmenty priestorovej siete, čo sa prejaví značnou odolnosťou celej sústavy proti účinku menších vonkajších deformujúcich síl. Pri malých šmykových napätiach má viskozita najvyššiu hodnotu – prvá horizontálna časť závislosti $\eta - du/dy$ prebiehajúca takmer rovnobežne s osou du/dy (pozri obr. 9.5, krivka 2). So zväčšujúcou sa hodnotou šmykového napätia sa postupne zmenšuje veľkosť a množstvo týchto štruktúr, znižuje sa odpor celej sústavy proti prúdeniu; efektívna viskozita s rýchlosťou deformácie až po druhú limitnú hodnotu klesá (druhá horizontálna časť závislosti, pozri obr. 9.5, krivka 2).



Obr. 9.4 Tokové charakteristiky niektorých nenewtonovských kvapalín

1-newtonovská kvapalina; 2-štrukturne viskózna kvapalina (viskozitná anomália); 3-pseudoplastická kvapalina; 4-dilatantná kvapalina; 5-Binghamova plastická kvapalina

Ďalším typom nenewtonovských tekutín, v ktorých zdanlivá viskozita klesá s rastúcim rýchlostným gradientom, sú **pseudoplastické kvapaliny**. Vplyv deformačného napätia môžeme popísať nasledovne: V podstate čím vyššie je deformačné napätie, tým ľahšie sa dispergované častice deformujú alebo sú schopné usporiadať sa v smere prúdenia tak, aby sa hydrodynamický odpor znížil. Tieto disperzné sústavy sú samé osebe väčšinou veľmi viskózne. Pri pôsobení malých mechanických síl tečú pomaly, ale so zvyšujúcou sa hodnotou τ sú tekutejšie. Tu treba poznamenať, že pseudoplasticita (obr. 9.4 a obr. 9.5, krivky 3) je výraznejším prípadom anomálneho chovania.

Do tejto kategórie patria roztoky makromolekulových látok a taveniny polymérov, niektoré masťové, zriedené jemnozrnné suspenzie, ovocné drene, škrobový maz a iné.

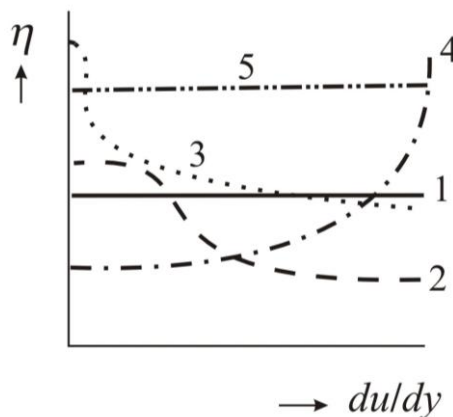
V prípade ak zdanlivá viskozita nenewtonovských kvapalín s rastúcou šmykovou rýchlosťou rastie (obr. 9.3, krivka 2), potom takéto sústavy obyčajne označujeme spoločným termínom **dilatantné kvapaliny**. Tieto kvapaliny sa správajú opačne ako napr. pseudoplastické kvapaliny. So zvyšujúcim sa šmykovým napätím sa deformujú čím ďalej ťažšie, rastie odpor proti tečeniu, a tým aj hodnota efektívnej viskozity.

Reogram dilatantných kvapalín je znázornený na obr. 9.2 krivkou 2 a tiež na obr. 9.4 krivkou 4.

Dilatantný tok vykazujú najmä agregátne stále suspenzie s vysokým podielom tuhej fázy (zvlášť koncentrované suspenzie s guľovými časticami). Ak sú jednotlivé dispergované častice na povrchu obalené súvislou vrstvou dispergujúceho prostredia, potom pri malých rýchlostiach deformácie je suspenzia ešte tekutá. Za týchto podmienok sa tok uskutočňuje tým, že častice po sebe voľne klžu, čím sa zväčší aj objem celej sústavy. Pri vysokých šmykových napätiach vrstvy, ktoré sa okolo častíc vytvorili z dispergujúceho prostredia, sa rozbiehajú. Dochádza k bezprostrednému dotyku častíc, ktoré sú zbavené kvapalného dispergujúceho prostredia. Veľké rýchlosti deformácie nedovoľujú obnoviť pôvodné usporiadanie a odpor proti toku prudko rastie. Tieto nenenewtonovské kvapaliny pri rýchlom pohybe alebo náraze ostávajú prakticky nehybné a dočasne sú v tuhom stave (známy jav pozorovaný pri chôdzi na vlhkom piesku).

V praxi sa s nimi stretávame zriedkavo (betón, emulzné náterové látky). Dilatantné vlastnosti boli zistené pri niektorých suspenziách častíc nepravidelného tvaru v určitom rozsahu koncentrácií (napr. vodné suspenzie oxidu titaničitého, magnetitu alebo galenitu).

Nenenewtonovské, štruktúrne viskózne kvapaliny (anomálne), pseudoplastické a dilatantné kvapaliny tečú už účinkom minimálnej deformačnej sily. Preto krivky závislosti šmykového napätia τ od rýchlosti deformácie du/dy prechádzajú počiatkom. Inak sa chová **plastická kvapalina**. Charakterizovaná je určitou odolnosťou proti toku pri malých šmykových napätiach. Preto krivky závislosti $\tau - du/dy$ neprechádzajú počiatkom, ale sú posunuté o hodnotu, ktorá sa rovná napätiu potrebnému na prekonanie vnútorných súdržných síl.



Obr. 9.5 Viskozitné charakteristiky niektorých nenenewtonovských kvapalín

1-newtonovská kvapalina; 2-štruktúrne viskózna kvapalina (viskozitná anomália); 3-pseudoplastická kvapalina s medzou tečenia; 4-dilatantná kvapalina; 5-Binghamova plastická kvapalina

Veľmi zaujímavým prípadom plastickej kvapaliny je disperzná sústava s nie príliš pevnou štruktúrnou sieťou. Takáto kvapalina, ktorú nazývame **Binghamova kvapalina**, sa chová pri nízkych hodnotách napätia (obr. 9.4, krivka 5) ako tuhé teleso, elasticky sa deformuje. Príťažlivé medzimolekulové sily bránia porušeniu vnútornej štruktúry, čo zvyšuje celkové vnútorné trenie, takže k toku dochádza až po prekročení tzv. „prahového“ šmykového napätia.

Vnútna štruktúra disperzie nevykazuje žiadne deformačné pohyby dovtedy, pokiaľ napätie nedosiahne kritické šmykové napätie τ' . Po dosiahnutí tejto hodnoty, resp. po prekročení kritickej medze napätia – **medze tekutosti (hranice tekutosti)**, sústava sa viskózne deformuje a začne tiecť. Inými slovami: po prekročení prahovej hodnoty napätia vzťah medzi šmykovým napätím τ a rýchlosťou deformácie du/dy je daný Newtonovým viskozitným zákonom (9-1); sústava sa prejavuje ako newtonovská kvapalina (grafickým vyjadrením tejto závislosti je priamka).

Reologické správanie takejto kvapaliny sa dá potom aproximovať **Binghamovou rovnicou**:

$$\tau = \eta' \frac{du}{dy} + \tau' \quad (9-8)$$

kde η' je viskozita zodpovedajúca plastickému toku sústavy, t.j. tečeniu.

Typickými predstaviteľmi tejto skupiny nenewtonovských plastických kvapalín sú napr. mnohé koncentrované suspenzie jemných častíc (koncentrované suspenzie ílu, koncentrované odpadové kaly, blato, bahno, pasty (aj zubná pasta)), niektoré náterové hmoty s vysokým obsahom pigmentov (základná fermežová farba), tiež čokoláda a pod.

Ak v disperznej sústave neexistuje vnútorná štruktúra, nie sú prítomné vnútorné súdržné sily brániace ich porušeniu, hodnota τ' sa rovná nule. V takomto prípade Binghamova rovnica (9-8) je totožná s Newtonovým zákonom viskozity (9-1) a plastická viskozita prechádza na skutočnú viskozitu kvapaliny.

Viskozita nenewtonovských kvapalín môže byť časovo závislá. Rozlišujeme dva základné typy³⁴:

- **Kvapaliny tixotropné**, ktorých zdanlivá viskozita klesá s časom pôsobenia šmykového napätia. Po prerušení deformačných síl sa obnovia pôvodné štruktúry disperznej sústavy a zdanlivá viskozita dosiahne opäť východiskovú hodnotu. Tento typ správania sa je dôležitý napr. pre náterové látky (pri natieraní majú nižšiu viskozitu, t.j. tečú; v pokoji sa obnoví ich vnútorná štruktúra, vzrastie hodnota zdanlivej viskozity a farba zostáva na zvislej stene, nestečie).
- **Kvapaliny reopexné**, ktoré vykazujú rast zdanlivej viskozity s časom pôsobenia šmykového napätia. Po zániku deformačných síl hodnota zdanlivej viskozity klesá. Na rozdiel od tixotropie sa reopexia vyskytuje zriedkavo. Medzi takéto nenewtonovské kvapaliny patria napr. sadrové suspenzie, niektoré soli, mydlové roztoky, betónová kaša a pod.

Pre zaujímavosť treba na tomto mieste tiež poznamenať, že anomálie viskozity môžu byť veľmi rôznorodé. Pri koloidných disperziách sa môžeme stretnúť aj s rôznymi kombináciami viskózneho chovania s elastickým chovaním (kvapaliny visko-elastické alebo elasto-viskózne), preto deformácia koloidnej sústavy môže mať viskózne aj elastické komponenty. Ako príklad slúžia roztoky polymérov, rôsoly a kondenzované mlieko.

³⁴ Pozri aj kapitoly 10 Gély a 12.2 Suspenzie.

Ak reálny polymérny materiál má tzv. visko-elastické vlastnosti, to znamená, že má súčasne vlastnosti nielen kvapaliny (teda tečie), ale aj tuhej látky (napr. je elastický). Inými slovami: uplatňuje sa v ňom vnútorné trenie a reaguje aj elasticky.

Visko-elastické materiály majú rôznu deformačnú odozvu na rôzne podmienky. V prípade krátkodobého silného deformačného napätia sa správajú elasticky, deformujú sa úmerne pôsobiacemu deformačnému napätiu. V prípade dlhšieho pôsobenia deformačného napätia sa správajú ako veľmi viskózne kvapaliny, teda pomaly tečú. Po ukončení pôsobenia deformačného napätia sa tok okamžite nezastaví ako pri čisto viskózných kvapalinách, a ani sa úplne neobnoví pôvodný tvar ako pri elastických látkach, ale zostáva v čiastočne deformovanom stave.

Často prevláda jedna z vlastností, a potom ide o **viskoelastické teleso**, alebo naopak, o **elastickú kvapalinu**. Celkom bežným príkladom viskoelastického telesa je žuvačka, squashová loptička, jogurt, pneumatika a pod. Príkladom pre správanie elastickej kvapaliny je jej rozpínanie po výstupe z trubice, či sifónovanie/stáčanie elastickej polymérnej kvapaliny pri vytiahnutí hadice (až 20 cm) z kvapaliny.

Pri ustálenom prúdení viskoelastických kvapalín v sústavách s rotujúcimi telesami vznikajú javy, ktoré sa súhrnne nazývajú **Weissenbergovým efektom** (šplhanie sa hladiny tejto kvapaliny pozdĺž hriadeľa miešadla).

10 Gély

Koloidné disperzie tuhých látok v kvapalinách, či ide o koloidné roztoky makromolekulových látok alebo lyofóbne sóly, majú schopnosť vytvárať **gély**.

Sú zvláštnym prípadom koloidnej sústavy, pri ktorej rovnako ako dispergujúce prostredie aj disperzný podiel predstavuje spojitú fázu. Dispergované častice sa dotýkajú, ako to vidíme na obr. 10.1 a tvoria v dispergujúcom prostredí **vnútornú sieť**, ktorá celé prostredie spevní. Preto častice nie sú schopné pohybovať sa nezávisle od seba, môžu vykonávať iba vibračné pohyby. Sily, ktoré zapríčiňujú vznik kontaktov medzi časticami, pôvodne izolovaných vo východiskovej sústave, môžu byť nielen chemického, lež aj fyzikálneho charakteru. Hoci je dispergujúce prostredie kvapalné, mechanické vlastnosti gélov môžeme prirovnať k vlastnostiam tuhého stavu, ako dôsledok tohto usporiadania.



Obr. 10.1 Vnútorná štruktúra gélov

Gély a proces premeny sólu na gél, tzv. **želatínovanie**³⁵, má veľký význam v medicíne a biológii. Napríklad živý systém je jedinečným príkladom mnohostrannosti a rôznorodosti tejto koloidnej sústavy. Veľmi dôležité sú aj pri rôznych procesoch v biochémií.

Proces želatínovania sa nedosiahne pri presne vymedzenej teplote, ale prebieha postupne v širšom teplotnom intervale, pričom sústava ako celok prechádza do polokvapalného stavu so znakmi vlastností tuhých látok. Vnútorná sieť zvyšuje mechanickú pevnosť, zatiaľ čo dispergujúce prostredie si zachováva aj typické vlastnosti kvapalín. Gély tak poskytujú bunkám príslušnú pevnosť, pružnosť a ohybnosť, kým ich vlastnosti blízke kvapalinám umožňujú pohyb, napr. difúziu analyticky dispergovaných látok (elektrolytov aj iných nízkomolekulových látok).

Silne solvátované gély (obsahujú rozpúšťadlo) sú **lyogély**. Po odstránení dispergujúceho prostredia vysušením získavame sústavu, ktorá obsahuje iba dispergovanú fázu, tzv. **xerogél**.

10.1 Klasifikácia gélov

Na základe chovania sa vo vysušenom stave môžeme rozdeliť gély na dve veľké skupiny:

³⁵ Niektorí autori tento proces nazývajú gélovanie.

- **Elastické (vratné, reverzibilné) gély** – ak bol xerogél pripravený z lyogélu molekulových koloidov; po pridaní rozpúšťadla je schopný znova prejsť do pôvodného stavu, t.j. lyogélu tzv. **napučiavaním**. Najjednoduchším príkladom takýchto gélov je želatína, polystyrén, kaučuk a pod.
- **Rigidné (nevratné, ireverzibilné) gély** – ak bol krehký, porézny xerogél pripravený z lyofóbného sólu za podmienok, ktoré vedú k čiastočnej destabilizácii koloidu, je schopný sorbovať iba určité množstvo kvapaliny; do pôvodného stavu ho nemožno vrátiť (napr. silikagél).

10.2 Príprava gélov a niektoré vlastnosti

10.2.1 Reverzibilný gél

Ukázalo sa, že reverzibilný gél sa môže pripraviť jednak želatínovaním roztokov makromolekulových látok, ako aj napučiavaním už existujúceho xerogélu po pridaní rozpúšťadla.

Želatínovanie roztokov makromolekulových látok je proces, pri ktorom sa makromolekulové reťazce spájajú do súvislej štruktúry za vzniku priestorovej siete. Miesta, v ktorých sa polymérne reťazce pri želatínovaní kontaktujú, sú **dotykové (styčné) body** alebo **uzly**. Ako sme už uviedli, dotykové body môžu vzniknúť chemickou reakciou; tento prípad sa vzťahuje ku kovalentne sieťovaným gélom. Druhou možnosťou je medzimolekulové pôsobenie fyzikálnych síl rôzneho charakteru (van der Waalsove alebo dipólovo-dipólové sily, vodíkové väzby); súvisí s fyzikálne sieťovanými gélmi.

Tu treba zvlášť zdôrazniť, že typickou vlastnosťou reverzibilného gélu je jeho **napučiavanie**, t.j. prijímanie kvapaliny za súčasného zväčšovania sa jeho objemu; stáva sa väčším, vzniká **lyogél**. Napučiavanie je samovoľný proces, pri ktorom difúziu molekúl rozpúšťadla umožňuje pohyblivosť segmentov reťazca. Pre úplnosť treba dodať, že napučiavanie môže byť:

- **Obmedzené napučiavanie** – ak sa sledovaný proces v nadbytku kvapaliny skončí, keď sa dosiahne určitý stupeň napučania gélu. Jednou z príčin môže byť jeho nízka afinita k rozpúšťadlu. Ďalšou príčinou obmedzeného napučovania môže byť vysoký stupeň zosietenia polyméru, t.j. pospájanie lineárnych makromolekúl priečnymi chemickým väzbami. Rozvetvená štruktúra makromolekuly zabraňuje uvoľneniu polymérnych reťazcov a ich prechodu do roztoku.
- **Neobmedzené napučiavanie** – ak sa sledovaný proces nezastaví v štádiu lyogélu, ale v prítomnosti dostatočného množstva kvapaliny prechádza napučiavanie na rozpúšťanie. Po dosiahnutí určitého stupňa napučania gélu vplyvom malých molekúl rozpúšťadla zanikajú uzly medzi jednotlivými polymérnymi reťazcami, čím sa im umožní difundovať do roztoku. V tomto prípade sa rozpúšťanie spája s napučiavaním, alebo presnejšie, napučiavanie je prvým krokom rozpúšťania.

O tom, či bude napučíavanie obmedzené alebo neobmedzené, rozhoduje afinita polyméru k rozpúšťadlu, štruktúra gélu a fyzikálne podmienky, ako sú napr. teplota, tlak alebo prítomnosť iných rozpustených látok. Pri zmene fyzikálnych podmienok môžu tie isté látky, tvoriace gélovú štruktúru, prechádzať z kategórie obmedzeného napučievania do kategórie neobmedzeného napučievania a naopak.

10.2.2 Ireverzibilný gél

Oproti reverzibilnému gélu ireverzibilný gél vzniká želatínovaním lyofóbnych sólov. K procesu želatínovania dochádza obvykle pri znížení agregátnej stálosti sústav fázových koloidov ³⁶.

Už sme povedali, že zmenou podmienok sa môže ovplyvniť príspevok elektrických dvojvrstiev k celkovej energii interakcií dvoch koloidných častíc, ktorých povrch je elektricky nabitý. Pri zmenšení hrúbky ochrannej obalovej vrstvy alebo až po jej odstránení, rozptýlené častice sa navzájom spájajú do väčších agregátov, nastáva koagulácia.

Za podmienok, keď je lyofóbny sól čiastočne destabilizovaný, ale ešte sa nedosiahol koagulačný prah, pri ktorom prebieha koagulácia (ochranná vrstva nie je úplne odstránená), stabilitu strácajú len niektoré časti povrchu častíc. V dôsledku toho sa častice môžu na týchto miestach spájať za vzniku súvislej trojdimenzionálnej štruktúry, ktorá prestupuje celým dispergujúcim prostredím. V medzerách priestorovej siete je prítomná kvapalina. Vzniká lyogél. K tomu, aby sme mohli želatínovanie sledovať, je nutné:

- eliminovať aspoň čiastočne vplyv stabilizačného faktora na dispergované častice, napr. prídavkom elektrolytu,
- uskutočniť zásah tak, aby častice nekoagulovali, ale vytvárali trojrozmernú sieťovitú štruktúru.

Koncentrácia elektrolytu, potrebná k vyvolaniu želatínovania, ako sme už uviedli, závisí v zmysle Schulzovho–Hardyho pravidiel ³⁷ od nábojového čísla protiiónov.

Značný vplyv na rýchlosť vzniku a vlastnosti pripravovaného gélu má teplota. Mechanické pôsobenie, napr. miešanie, zvyčajne bráni vzniku gélu. V niektorých prípadoch agregátne nestálych sólov však môžeme výrazne urýchliť vznik gélu pomalým otáčaním nádoby so sólom. Tento jav, t.j. vznik gélu pri pohybe sa nazýva **reopexia** ³⁸ (z gréčtiny *rheo* – tiecť a *pectons* – spevnený). Dá sa vysvetliť tým, že pri pôsobení šmykového napätia môžu nastať priaznivé podmienky pre kontakt medzi časticami.

Niektoré gély s fyzikálnymi uzlami, jednak reverzibilné a jednak ireverzibilné, majú zreteľné **tixotropné** vlastnosti. V prípade, ak sily pútajúce pôvodnú koloidnú časticu do sieťovej štruktúry sú veľmi slabé, môžeme gél viac menej prudkým

³⁶ Bližšie k tejto problematike v kapitole 6 Štruktúra koloidných micel.

³⁷ Bližšie k tejto problematike v kapitole 8.1.2 Koagulácia elektrolytmi.

³⁸ Bližšie k tejto problematike v kapitole 9.3 Reológia koncentrovaných disperzných sústav.

pretrepaním stekutiet', pretože pôsobením šmykového napätia sa rušia slabé väzby medzi časticami. Po prerušení deformačných síl sa väzby pomaly obnovia, sústava opäť zgélujeme. Schopnosť gélov obnovovať svoju vnútornú štruktúru je ďalším príkladom **tixotropie** (z gréčtiny *thixo* – dotyk a *trope* – zmena, obrat).

11 Aerosóly

Disperzné sústavy s plynným dispergujúcim prostredím sa obvykle nazývajú aerosóly. Keďže častice sú niekedy oveľa väčšie, resp. ich veľkosť prevyšuje koloidné rozmery, je správnejšie ich označovať ako aerodisperzné sústavy.

Hoci sa mnoho aerosólov aj umelo pripravuje, ich vznik býva často nežiaducim javom. Môžu byť pripravené rôznymi metódami. Jednou z nich je kondenzačná metóda. Za vhodných podmienok vzniká sústava, ktorá je charakterizovaná vysokým stupňom disperzity. Nová fáza sa tvorí napr. kondenzáciou presýtenej pary alebo chemickými reakciami. Ďalším spôsobom vzniku je dispergovanie makroskopických disperzií (napr. kryštálov, kvapalín) mletím, roztieraním, brúsením s následným rozprašovaním či rozstrekovaním silným prúdom plynu (často vzduchu).

Klasifikáciu aerodisperzných sústav môžeme uskutočniť buď podľa skupenstva dispergovanej fázy, alebo podľa stupňa disperzity a tiež podľa spôsobu prípravy. Ak sa líšia skupenstvom disperzného podielu, potom rozoznávame tieto typy:

- Sústavy s kvapalnou dispergovanou fázou – **hmly** s kvapkami v rozmedzí 10^{-8} až 10^{-5} m.
- Sústavy s tuhou dispergovanou fázou – **dymy** s veľkosťou častíc 10^{-9} až 10^{-5} m alebo **prach** s časticami väčšími ako 10^{-5} m.

Pre zaujímavosť treba poznamenať, že za určitých podmienok sa tieto základné typy môžu vzájomne kombinovať; nemožno teda vylúčiť vznik sústav s komplexnou štruktúrou. Dispergované častice totiž môžu mať charakter nielen tuhej, ale aj kvapalnej fázy. V takýchto prípadoch sa hovorí buď o dymoch s charakterom hmiel (tuhé častice sú obalené vrstvičkou skondenzovanej kvapaliny), alebo o hmlách s charakterom dymov (tuhé častice lipnú na kvapkách hmly). Sústavy, ktoré sa tvoria pri dostatočnej vlhkosti v atmosfére priemyselných oblastí, sa označujú anglickým termínom „**smog**“ (z angličtiny smoke – dym a fog – hmla).

Zásadný rozdiel medzi lyosólmi a aerosólmi je v menšej hustote i viskozite plynu, čo má za následok intenzívnejší Brownov pohyb a aj oveľa rýchlejšiu sedimentáciu častíc. V dôsledku veľmi rozdielného indexu lomu dispergovanej fázy a plynnej fázy je rozptyl svetla zvlášť výrazný. Lyosóly a aerosóly sa líšia aj tým, že na fázovom rozhraní medzi časticou a plynom je vylúčená tvorba elektrickej dvojvrstvy.

Za určitých podmienok však častice môžu byť elektricky nabité. Náboj, ktorý spravidla nie je veľký, môžu častice získať napr. adsorpciou iónov z atmosféry. Ten istý aerosól potom môže obsahovať nenabitú častice a častice nabitú kladne i záporne. Treba si uvedomiť, že povrchový náboj zabraňuje pri zrážkach agregácii častíc, ale vďaka vplyvu repulzných síl (elektrostatické odpudivé sily) sa zvýši počet nárazov častíc na steny nádoby, kde sa obvykle usadzujú.

Aerosóly sú agregátne značne nestále sústavy. Najmenej stále sú aerosóly s rozmernejšími časticami, ktoré rýchlo sedimentujú, na druhej strane aerosóly s jemnejšími časticami nemôžu dlho existovať v dôsledku intenzívneho tepelného pohybu, ktorý vedie k zrážkam a tvorbe agregátov.

Treba pripomenúť, že vzduch sa neustále premiešava tepelnými konvekčnými prúdmi, čo sedimentáciu i difúziu aerosólov spomaľuje. Vplyvom teplotného gradientu sa v aerosóloch prejavuje **termoforéza**, **fotoforéza**, prípadne **termoprecipitácia**.

Termoforéza je pohyb častíc aerosólu v smere klesajúcej teploty. Napríklad termoforéza vodných kvapiek vznášajúcich sa vo vzduchu, ku ktorej dochádza pri stretnutí studeného a teplého vzduchu, je príčinou pohybu atmosférických aerosólov – tvorby oblakov.

Fotoforéza je zvláštnym prípadom termoforézy – môžeme ju pozorovať napr. pri osvetlení oblakov slnečnými lúčmi. Príčinou fotoforézy, t.j. pohybu dispergovaných častíc, je rozdielna teplota na osvetlenej a neosvetlenej strane častice.

Termoprecipitácia je usadzovanie častíc aerosólu na studených povrchoch, lebo pri styku s takýmito povrchmi častice strácajú svoju kinetickú energiu.

Štúdium aerodisperzných sústav má veľký význam. V prírode podmieňujú prakticky všetky meteorologické javy. Uplatňujú sa v poľnohospodárstve, napr. pri nanášaní chemických látok na ochranu rastlín pred škodcami a chorobami. Navyše sa dajú použiť aj v humánnej medicíne ako aerosólové formy farmaceutických produktov, osobitne pri umelej klimatizácii a inhalačnej liečbe.

Naopak, sústavy, ktoré vznikajú jednak procesmi nezávislými od činnosti ľudí (napr. vetrom zvrátený prach, piesok, dym a popol zo sopečných erupcií a pod.), jednak intenzívnou ľudskou činnosťou (napr. popolček a sadze zo spaľovania uhlia, nafty a zemného plynu, emisie plyných odpadových látok pri rôznych priemyselných výrobných, disperzia práškových hnojív používaných v poľnohospodárstve, prach zanášaný do ovzdušia dopravnými prostriedkami a pod.) sú nežiaduce. Môžu spôsobiť reťazenie nepríjemných sekundárnych následkov.

Často sú príčinou intenzívnych výbuchov, pretože na pomerne veľkom mernom povrchu tuhých častíc sa môže adsorbovať veľké množstvo kyslíka. Ak potom na povrchu začnú prebiehať chemické reakcie, tie sa realizujú mimoriadne rýchlo, lebo sa reakčné teplo neodvádza dostatočne rýchlo.

Účinky častíc znečisťujúcich ovzdušie sa nepriaznivo prejavujú aj v ďalších smeroch. V prípade, ak sa rozptýlia v stratosfére, môžu znižovať množstvo dopadajúceho slnečného žiarenia na zemský povrch. To zase môže spôsobiť prechodné ochladenie v prízemnej vrstve atmosféry aj o niekoľko °C. Niektoré častice môžu zapríčiniť koróziu kovov. Kyslé dažde predstavujú environmentálny problém nielen v mnohých častiach Európy, ale ohrozujú aj vzdialenejšie kontinenty. V súčasnosti sú niektoré oblasti Zeme také znečistené, že aj zdravý človek tam má problémy s dýchaním, lebo kvalita vzduchu oproti predchádzajúcim rokom sa nezlepšuje, ale zhoršuje. V tejto súvislosti treba spomenúť výskyt smogu (môže sa považovať za koktejl oxidu siričitého, oxidu uhoľnatého, oxidov dusíka, prachu, organických častíc pochádzajúcich z nespálených ropných látok a ozónu) vo veľkých mestských aglomeráciách, na ktorý je súčasná civilizácia veľmi citlivá.

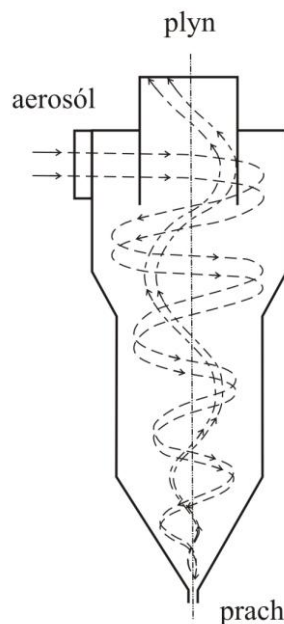
Keďže táto problematika je spojená s mnohými kľúčovými otázkami ochrany zdravia ľudí a ochrany prírody, treba počítať s ich odstraňovaním. Napríklad prach je príčinou rôznych chorôb, ako je silikóza, azbestóza, alergia, astma a pod. S dymom a prachom sa niekedy strácajú cenné látky; rovnako hrozí nebezpečenstvo výbuchu; vznikajú obrovské škody spôsobené na vegetácii, zvieratách, ako i koróziou atď.

Tieto problémy sa dajú prakticky riešiť rozrušením aerodisperznej sústavy. Vzhľadom na malú účinnosť koagulácie a sedimentácie, veľký význam nadobudli umelé postupy. Rozrušenie je založené na oddelení častíc od plynného dispergujúceho prostredia. Najdôležitejšie je oddymovanie, odprašovanie a rozrušovanie hmiel. Pre tento účel sa vypracovali mechanické, akustické alebo elektrické metódy.

Jedna z používaných metód odstránenia dispergovanej fázy z aerodisperznej sústavy je založená na zmene rýchlosti a smeru prúdu tejto sústavy v mechanickom odlučovači.

Mechanický odlučovač (alebo odstredivý odlučovač), tzv. cyklón, je znázornený na obr. 11.1. Je to kovový valec vyplnený priehradkami, v ktorých aerosól prúdi po špirále zhora dolu. Nepružnými zrážkami sa znižuje kinetická energia častíc, ktoré v dôsledku adhézných síl prilpnú k povrchu. Zatiaľ čo častice sa usadzujú na stenách valca, čistý plyn sa odvádza z cyklónu. Používa sa k rozrušovaniu hrubších disperzií, ktoré obsahujú častice s priemerom podstatne väčším ako $3\text{ }\mu\text{m}$.

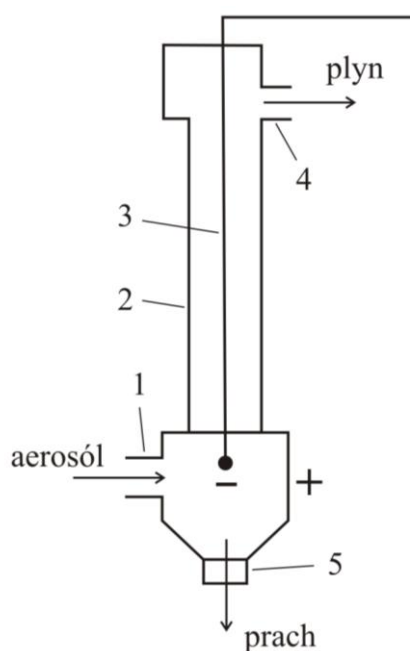
Filtrácia je ďalší účinný spôsob oddelenia podstatne menších častíc od plynnej fázy. Sústava prúdi cez systém filtrov, ktoré sú buď sieťové, alebo vláknité. Sieťové filtre môžu zachytávať aj hrubšie častice. Vyrábajú sa z jednej alebo niekoľkých vrstiev textilu či kovovej sieťky. Vláknité filtre sa pripravujú z filtračného papiera, špeciálneho kartónu a niektorých ďalších vláknitých materiálov.



Obr. 11.1 Pohyb aerosólu na odstredivom odlučovači (cyklóne)

Ďalším používaným spôsobom je **pôsobenie elektrického poľa** v Cotellovom elektrostatickom odlučovači. Je to kovový valec (obr. 11.2), v ktorom je súsovo napnutý drôt. Ten je nabitý vzhľadom na kovovú trubicu záporne, t.j. predstavuje katódu. Medzi katódou a anódou, uzemnenou trubicou, vzniká elektrické pole vysokého napätia. Rozdiel elektródových potenciálov je 70 až 100 kV. Na katóde dochádza ku koronárnemu výboju, ktorým vznikajú ióny. Kladné ióny sú ihneď zadržané katódou, záporné ióny sú na ceste k anóde adsorbované časticami vháňaného aerosólu. Tým častice získavajú záporný náboj, sú priťahované k anóde, kde sa vybijajú

a padajú na dno trubice. Táto elektrická metóda na odprašovanie sa prednostne používa v chemickom priemysle.



Obr. 11.2 Schéma usporiadania základnej jednotky elektrického filtra

1-prívod aerosólu; 2-kovová trubica (anóda); 3-katóda; 4-odvod plynu; 5-výsypka

Koagulácia aerosólov sa laboratórne dá urýchliť účinkom ultrazvuku. Pre koaguláciu atmosférických aerosólov, dôležitých v poľnohospodárstve, sa používajú špeciálne metódy. Medzi ne sa radí zhadzovanie vysoko disperzného piesku z lietadiel; rozprašovanie roztokov hygroskopických látok ako napr. koncentrovaného roztoku chloridu vápenatého; použitie dymov jodidu strieborného či olovnatého alebo tuhého oxidu uhličitého.

12 Sústavy s kvapalným a tuhým dispergujúcim prostredím

12.1 Emulzie

Disperzné sústavy, nazývané **emulzie**, sú v prírode značne rozšírené (napr. mlieko, mliečne a rastlinné šťavy, vaječný žltok a pod.). V praxi sa často stretávame s umelo pripravenými emulziami (napr. margarín, majonéza, rôzne omáčky, liečivá, kozmetické krémy atď.).

Emulzia je disperzia kvapaliny v kvapalnom dispergujúcom prostredí. Preto emulzie vznikajú zmiešaním dvoch buď vzájomne nemiešateľných, alebo obmedzene miešateľných kvapalín.

Emulzie vytvárajú najčastejšie také dvojice kvapalín, z ktorých jedna je polárna a druhá nepolárna. Aby dve kvapaliny s rozdielnou polaritou mohli vytvoriť dostatočne stabilnú koncentrovanejšiu disperziu v ľubovoľnom pomere, je nutná prítomnosť ďalšej zložky, tzv. **emulgátora (stabilizátora)**. Emulgátor sa adsorbuje na fázovom rozhraní kvapiek dispergovanej fázy a vytvára pružný film. Tvorba adsorpčného filmu zabraňuje splývaniu jednotlivých kvapiek emulzie pri ich zrážkach buď **koalescenciou** (zlievanie dvoch alebo viacerých kvapiek do jednej s väčším objemom ale menším povrchom, a teda menšou povrchovou energiou), alebo **flokuláciou** (vypadávanie vločiek). Čím jemnejšia je emulzia, tým väčší je aj medzifázový povrch, a tým väčšia je aj povrchová energia a menšia stálosť emulzie.

Povrchovo aktívne látky (surfaktanty) sa v sústavách vodná fáza – olejová fáza uplatňujú zvlášť ako emulgátory. Pri adsorpcii sa na fázovom rozhraní orientujú a vyrovnávajú polaritu medzi obidvoma kvapalinami. Stupeň orientácie závisí od difilného charakteru emulgátora³⁹ a od polaritu obidvoch kvapalín. Polárna (hydrofilná) časť stabilizátora sa stočí k polárnej fáze a nepolárna (hydrofóbna) časť do smeru nepolárnej fázy. Emulgátor takto znižuje medzifázové napätie medzi polárnou a nepolárnou kvapalinou. Emulgovanie je účinné až vtedy, ak sa hodnota medzifázového napätia γ zníži približne na 10^{-2} N m^{-1} .

Emulznými činidlami môžu byť aj mydlá (solí karboxylových kyselín s dlhým reťazcom); dobre stabilizujúce účinky sa dajú dosiahnuť aj použitím lyofilných sólov, ktoré vytvárajú ochranný obal okolo častíc dispergovanej fázy.

V prípade zriedenejších emulzií, kde interakcie medzi samotnými časticami nie sú časté, sa častice bránia pred agregáciou (zhlukovaním, vyzrážaním) práve vďaka "ochrannej" vrstve, ktorá zabezpečuje ich stabilitu. Elektrostatické odpudivé sily medzi kvapkami budú tým účinnejšie, čím väčšia bude hrúbka ochrannej obalovej vrstvy a čím väčší bude náboj kvapky.

Ak využijeme tieto poznatky, potom bude namiesto dvoch makroskopicky oddelených kvapalín jedna kvapalina v druhej rozptýlená vo forme kvapiek, čím sa mnohonásobne zväčší medzifázový povrch. Veľkosť kvapiek často presahuje koloidné rozmery; naopak filmy medzi kvapkami môžu byť koloidných rozmerov.

³⁹ Bližšie k tejto problematike v kapitole 4.3 Adsorpcia na pohyblivom fázovom rozhraní.

Emulzia sa môže pripraviť jednoduchým mechanickým dispergovaním, napr. len intenzívnym miešaním alebo pretrepávaním dvoch kvapalín v prítomnosti vhodného emulgátora; veľmi jemná emulzia vzniká účinkom ultrazvuku. Niekedy sa získané polydisperzné emulzie ešte dodatočne homogenizujú v špeciálnych homogenizátoroch rôznej konštrukcie.

12.1.1 Klasifikácia emulzií

Podľa veľkosti kvapiek rozlišujeme:

- **koloidné a hrubé emulzie**, prípadne aj typy zmiešané z týchto sústav. Sú sedimentačne tým stálejšie, čím menší je rozdiel v hustote oboch kvapalín. V technickej praxi sa najčastejšie vyskytujú hrubodisperzné emulzie.

Býva zvykom menej polárnu kvapalinu (s nižšou relatívnou permitivitou) označovať ako „olej“ (bez ohľadu na to, či má skutočne olejovú konzistenciu) a polárnejšiu ako „voda“. Podľa charakteru dispergujúceho prostredia sa potom emulzie rozdeľujú na dva typy:

- **Priama emulzia** – „olej vo vode“, označená O/V, v ktorej súvislým dispergujúcim prostredím je polárnejšia kvapalina (obvykle voda alebo vodný roztok) a nepolárna kvapalina (napr. uhlíkovodík, vyšší alkohol alebo masťná kyselina) je rozptýlená vo forme malých kvapiek. Ako príklad môžeme uviesť mlieko, smotanu, latex, lieky pre vnútorné použitie, liečebné a kozmetické krémy.
- **Obrátená emulzia** – „voda v oleji“, označená V/O, polárnejšia kvapalina tvorí dispergovanú fázu. Ako príklad môžeme uviesť maslo, margarín a klasickú majonézu.

Vhodným zásahom a voľbou emulgátora sa môže zmeniť emulzia typu O/V na emulziu typu V/O a naopak. Takýto proces sa nazýva **inverzia**.

Podľa koncentrácie dispergovaných častíc môžeme emulzie rozdeliť na tieto skupiny:

- **Zriedené emulzie**, s veľmi nízkou koncentráciou maximálne do 2 obj. %, majú podstatne vyšší stupeň disperzity ako koncentrované a vysoko koncentrované emulzie. Sústava obsahuje kvapky s priemerom spravidla okolo 0,1 μm , čo zodpovedá hornej hranici koloidnej veľkosti; takéto emulzie majú skôr charakter koloidne disperzných sústav – lyofóbných sólov. Skúsenosť ukazuje, že vznikajú často bez použitia emulgátorov. (Koncentrovanejšie emulzie bez emulgátora sa po krátkom čase rozpadajú.)
- **Koncentrované emulzie**, ktoré sa vyznačujú značným objemovým zlomkom disperzného podielu až do 74 obj. %. Táto koncentrácia sa často uvádza ako maximálna. V prípade monodisperznej emulzie zodpovedá najtesnejšiemu geometrickému usporiadaniu nedeformovaných kvapiek nezávisle od ich rozmeru. Ich rozmery sú približne 0,1 až 1 μm , často aj väčšie. Preto tieto emulzie patria medzi mikroheterogénne disperzie.

- **Vysoko koncentrované (gélovité) emulzie** sú sústavy, v ktorých dispergovaná fáza presahuje 74 obj. %; kvapky sa vzájomne deformujú. V dôsledku tesného uloženia častíc v tvare gule nie sú vysoko koncentrované emulzie schopné sedimentovať a vykazujú rovnaké mechanické vlastnosti ako gély. Táto zvláštnosť viedla k tomu, že tieto sústavy sa nazývajú aj gélovité emulzie.

Kritické emulzie sú zvláštnym typom emulzií. Môžeme ich pripraviť z dvoch obmedzene miešateľných kvapalín pri teplote blízkej hodnote kritickej rozpúšťacej teploty, keď je hodnota medzifázového napätia veľmi malá (okolo 10^{-5} N m^{-1}). V tom prípade sa k rozptýleniu jednej kvapaliny druhou prednostne využíva iba tepelný pohyb molekúl. Preto kritická emulzia môže existovať len vo veľmi úzkom teplotnom intervale. Vyznačuje sa nestálosťou; kvapky kritickej emulzie sa v sústave neustále tvoria a zanikajú.

Typ emulzie má rozhodujúci vplyv na jej vlastnosti. Farba a vzhľad emulzií závisí nielen od koncentrácie a veľkosti častíc, ale aj od indexu lomu oboch kvapalín. Väčšinou sú kalné, koncentrovanejšie emulzie sú nepriehľadné, priesvitné sú iba pri rovnakom indexe lomu. Emulzie typu O/V sú zvyčajne biele alebo svetložlté.

Emulzie majú rozsiahle použitie nielen v praktickom živote, ale aj v priemysle; napr. v potravinárskom priemysle; v priemysle plastických hmôt, lepidiel, lakov a farieb; v poľnohospodárstve; farmácii; kozmetike a v mnohých iných odvetviach. Významné je ich použitie pri emulznej polymerizácii, čo je široko používaná rýchla a pritom dobre regulovateľná polyreakcia.

V mnohých prípadoch je však žiaduce emulziu rozrušiť. Zánik emulzie môžeme realizovať mechanickými, termickými, elektrickými a chemickými metódami.

12.2 Suspenzie

Suspenzie sú hrubodisperzné sústavy s tuhou dispergovanou fázou v kvapalnom dispergujúcom prostredí. Sú zvyčajne polydisperzné sústavy. Dispergované častice majú rozmery prevyšujúce koloidné rozmery, ich veľkosť sa pohybuje v intervale 10^{-7} až 10^{-4} m . Aj napriek pomerne odlišným optickým a molekulovo – kinetickým vlastnostiam sa z hľadiska agregátnej stálosti podobajú koloidnej disperzii s tuhým disperzným podielom. Častice suspenzií rovnako ako častice sólov majú spravidla na povrchu alebo elektrickú dvojvrstvu, alebo solvatačný obal. Sú kineticky nestále, prevláda sedimentácia nad koaguláciou. Nakoľko sú vystavené účinnému vplyvu gravitačných síl, nevykazujú osmotický tlak, ani Brownov pohyb a nie sú schopné difúzie.

Vznikajú rozptýlením ťažko rozpustných látok v kvapaline.

12.2.1 Klasifikácia suspenzií

Podľa koncentrácie dispergovaných častíc rozlišujeme nasledovné suspenzie:

- **Zriedené suspenzie**, s obsahom dispergovanej fázy do 2 %, svojimi vlastnosťami sa podobajú lyosólom.
- **Koncentrované suspenzie**, s obsahom dispergovanej fázy nad 10 %, tzv. pasty, vykazujú podobnosť s géľmi.

Suspenzia práškov v kvapaline má v prírode aj v technike mimoriadny význam v porovnaní s typickými sólmi s tuhou dispergovanou fázou. K týmto sústavám patrí napr. pôda, hlina ako materiál spracovávaný v keramike, cementová a vápenatá „kaša“ v stavebníctve, ale aj pigment rozptýlený v organickom rozpúšťadle – olejová farba, farebný lak, leštiace pasty atď.

Praktické použitie koncentrovaných suspenzií je založené na ich mimoriadnych **mechanických vlastnostiach**, a to na ich tvárnení a vláčnosti⁴⁰.

Špecifickou vlastnosťou je **tixotropia**, čiže schopnosť koncentrovanej suspenzie samovoľne obnoviť svoju vnútornú štruktúru, ktorá bola pôsobením vonkajšej sily porušená. Napríklad hlina a kaolín vo vode samovoľne tuhnú, ale miešaním a pretrepávaním sa môžu opäť stať tekutými. Tixotropné vlastnosti farebných pigmentov (olejová farba) uľahčujú ich stekutenie pri natieraní a tiež zabraňujú tomu, aby sedimentovali pri uskladnení. Tixotropia je dôležitá nielen v priemysle farieb (je žiaduce, aby farba bola tekutá len pri natieraní), ale aj v kozmetike, potravinárstve, farmácii a pod.

Pri niektorých suspenziách pozorujeme **reopexiu**, pri ktorej sa vplyvom mechanických síl (trepaním, miešaním) spevňujú tekuté husté suspenzie na pasty.

12.3 Peny

Peny sú disperzie plynov v kvapalnom alebo tuhom dispergujúcom prostredí (napr. mydlová pena, pena hasiacich prístrojov, penová guma, penový polystyrén a pod.). Dispergujúcim prostredím je najčastejšie voda, kým dispergovanou fázou je vzduch. Na rozdiel od emulzií, veľkosť rozptýlených častíc pien je spravidla oveľa väčšia. Jednotlivé častice (bubliny plynu) môžeme dokonca pozorovať voľným okom; tomuto prípadu zodpovedá hrubodisperzná sústava, ale dispergujúce prostredie, ktoré oddeľuje jednotlivé častice vo forme akýchysi myslených priehradiek alebo stien, má koloidné rozmery. Na obr. 12.1 sú pre ilustráciu schematicky znázornené. Táto skutočnosť má významný vplyv na vlastnosti pien.

O stálosti pien rozhoduje veľmi veľa faktorov. Podobne ako v prípade emulzií, najväčší význam z hľadiska stability má povrchové napätie. Platí, že peny sú tým stálejšie, čím menšie je povrchové napätie na rozhraní medzi plynom a kvapalinou. Významným faktorom je aj dynamická viskozita kvapaliny.

Mimoriadny vplyv na stálosť pien má štruktúra ochranných povrchových filmov, vytvorených z tzv. **penotvorných látok**, ktoré sa vo zvýšenej miere hromadia na fázovom rozhraní kvapalina/plyn. Napríklad elektrolyty, mydlá, proteíny, tuhé prášky hromadiace sa na rozhraní l/g a rôzne polyméry podporujú vznik pien. Znižujú hodnotu povrchového napätia, zvyšujú viskozitu dispergujúceho prostredia, udeľujú časticiam

⁴⁰ Bližšie k tejto problematike v kapitole 9 Štruktúro-mechanické vlastnosti disperzných sústav.

elektrický náboj a zaručujú mechanické vlastnosti stabilizujúcich filmov. Pre zaujímavosť treba na tomto mieste poznamenať, že kým čistá voda nemôže tvoriť stálu penu vzhľadom na vysokú hodnotu povrchového napätia na fázovom rozhraní so vzduchom, v prítomnosti mydla sa môže premeniť na penotvornú látku.

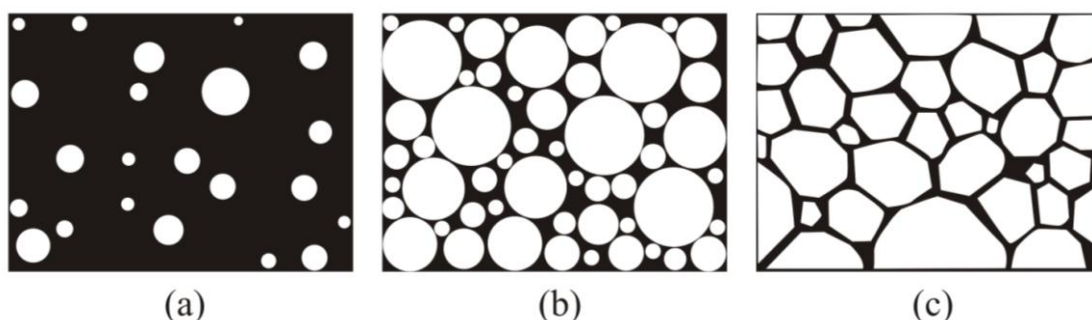
Veľký rozdiel v hustote dispergovanej fázy a dispergujúceho prostredia spôsobuje, že jednotlivé bubliny plynu postupujú smerom hore k hladine. Na povrchu sa vytvára vrstva koncentrovanej peny, v ktorej potom prebiehajú procesy smerujúce k rozkladu sústavy (**vlhká pena** prechádza na **suchú penu**).

Stabilitu pien môžeme charakterizovať dobou existencie peny, t.j. časom, ktorý uplynie od okamžiku vytvorenia peny do jej úplného zániku.

12.3.1 Klasifikácia pien

Hlavným kritériom pre klasifikáciu pien je zastúpenie podielu plynnej fázy v sústave. Podľa tohto kritéria rozlišujeme:

- **Málo koncentrované sústavy** (obr. 12.1a) – sú charakteristické tým, že bubliny plynu sú navzájom veľmi vzdialené (sódovka, šampanské, pivo), z čoho vyplýva krátka doba ich životnosti.
- **Vlhká pena** (obr. 12.1b), ktorej jednotlivé bubliny si zachovávajú guľovitý tvar.
- **Suchá pena** sa skladá z rozptýleného plynu, ktorý zaoberá viac ako 90 obj. %. Vďaka veľkému podielu plynnej fázy a vzájomnému stláčaniu bubliny strácajú svoj pôvodný tvar gule, navzájom sú zviazané do mnohostenov a tvoria spojitú štruktúru. Štruktúra plástu suchej peny, zloženého z polyedrických buniek naplnených plynom, ktoré sú oddelené tenkými filmami kvapalného dispergujúceho prostredia, je schematicky znázornená na obr. 12.1c.



Obr. 12.1 Schematické znázornenie málo koncentrovanej sústavy plyn – kvapalina (a), vlhkej peny (b) a suchej peny (c)

Tvorba pien a samotné peny majú praktický význam napr. pri flotácii, praní, hasení požiarov, pri zhotovovaní pekárskejších a cukrárskejších výrobkov.

Ak vznik peny nie je žiaduci, pena sa má rozrušiť. Napríklad pri vákuovej destilácii, miešaní roztokov, transporte kvapalín alebo pri mikrobiologických procesoch je nevyhnutné použiť mechanické alebo chemické rozbíjače pien, ktoré porušujú štruktúru ochranných filmov.

12.3.2 Tuhé peny

Tuhé dispergujúce prostredie s dispergovanou plynnou fázou často označujeme ako **tuhá pena**. V dôsledku veľkých rozmerov častíc plynnej fázy patria medzi mikro až makroheterogénne disperzné sústavy.

Príkladom prírodných a umelých tuhých pien sú pemza, penové sklo, penový betón, penový plast, chlieb, zmrzlina, penový polystyrén a iné. Prednosťou umelých tuhých pien je malá hustota, nízka tepelná vodivosť, pomerne veľká pevnosť podmienená ich štruktúrou a pevnosťou dispergujúceho prostredia.

Zoznam najdôležitejších symbolov a niektorých skratiek

Skratky:

DLVO	Derjaginova – Landauova – Verweyova – Overbeekova teória stability lyofóbných disperzných sústav
PAL	povrchovo aktívna látka

Symboly:

a	aktivita alebo látkové množstvo adsorbovanej substancie pripadajúce na jeden gram substrátu (adsorbenta) [mol g^{-1}] alebo dĺžka hrany častice v tvare kocky [m]
A	plocha [m^2]
c	koncentrácia dispergovanej fázy [mol dm^{-3}]
c_i	koncentrácia i-tej zložky [mol dm^{-3}]
c_m	hmotnostná koncentrácia [kg dm^{-3} , g dm^{-3}]
d	priečny lineárny rozmer častice [m]
D	difúzny koeficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
e	elementárny náboj ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
f	koeficient trenia (frikčný koeficient) [kg s^{-1}]
F_g	gravitačná sila [N, kg m s^{-2}]
F_η	viskozitný odpor [N, kg m s^{-2}]
f_i	aktivitný koeficient i-tej zložky
ΔH_{zm}	entalpia zmáčania (teplo zmáčania) [J]
h	výška [m, cm]
I_0	intenzita primárneho (dopadajúceho) svetla [W m^{-2}]
I_r	intenzita rozptýleného svetla [W m^{-2}]
I	intenzita zoslabeného svetla [W m^{-2}]
J_d	difúzny tok [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
J_s	sedimentačný tok [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
k_B	Boltzmannova konštanta ($k_B = 1,380\,65 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
l	hrúbka vrstvy skúmanej disperznej sústavy [m]
$m_{\bar{1}}$	hmotnosť jednej dispergovanej častice [kg, g]
m_1	hmotnosť rozpustenej látky [kg, g]
M_1	mólová hmotnosť rozpustenej látky [kg kmol^{-1} , g mol^{-1}]
n_0	index lomu disperzného prostredia
n_1	index lomu dispergovanej fázy
n_i	látkové množstvo molekúl s molekulovou hmotnosťou M_i
N_A	Avogadrova konštanta ($N_A = 6,022\,142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_i	počet častíc o polomere r_i

$\sum_i N_i$	celkový počet častíc v sústave
p	rovnovážny tlak [Pa]
p^*	tlak nasýtených pár adsorbovanej látky pri danej teplote alebo tlak nasýtenej pary nad rovinným rozhraním [Pa]
p_r	tlak nasýtenej pary nad zakriveným rozhraním [Pa]
R	plynová konštanta ($R = 8,314\ 4\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$)
Re	Reynoldsovo číslo
r	polomer častice v tvare gule [m] alebo polomer krivosti zakriveného rozhrania [m]
s	merný povrch [$\text{m}^2\ \text{g}^{-1}$, $\text{cm}^2\ \text{g}^{-1}$]
s_0	stupeň disperzity [m^{-1}]
S	plocha častice [m^2]
t	čas [s]
T	absolútna (termodynamická) teplota [K]
z_i	nábojové číslo i-tej zložky
V	objem častice [m^3] alebo objem roztoku [m^3]
V_m	mólový objem kvapalnej látky [$\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$]
$\Delta\bar{x}$	stredný posun pri Brownovom pohybe [m, cm]
α	povrchová koncentrácia [mol cm^{-2}]
Γ	povrchový nadbytok (Gibbsov povrchový nadbytok) [mol m^{-2} , mol cm^{-2}]
γ	povrchové napätie (medzifázové napätie) [N m^{-1}]
γ_0	povrchové napätie čistého rozpúšťadla [N m^{-1}]
ε	permitivita prostredia ($\varepsilon = \varepsilon_0\ \varepsilon_r$) [F m^{-1}]
ε	adsorpčný potenciál [J mol^{-1}]
ε_0	permitivita vákua ($\varepsilon_0 = 8,854\ 2 \cdot 10^{-12}\ \text{F m}^{-1}$)
ε_r	relatívna permitivita
ζ	elektrokinetický potenciál (tzv. zeta - potenciál) [V]
η	dynamická viskozita (viskozita) študovanej disperznej sústavy [Pa s]
η_0	dynamická viskozita (viskozita) disperzného prostredia [Pa s]
θ	uhol zmáčania (kontaktný uhol) alebo uhol medzi smerom dopadajúceho lúča a smerom, v ktorom sa rozptýlený lúč pozoruje
κ	κ^{-1} je efektívna hrúbka dvojvrstvy [m^{-1} , cm^{-1}]
λ	vlnová dĺžka dopadajúceho svetla [m]
μ_i^0	štandardný chemický potenciál i-tej zložky [J mol^{-1}]
μ_i	chemický potenciál i-tej zložky [J mol^{-1}]
ν_P	počet častíc v objemovej jednotke (koncentrácia)
π	osmotický tlak [Pa]

ρ	hustota dispergovanej fázy [kg m^{-3} , g cm^{-3}]
ρ_0	hustota disperzného prostredia (rozpúšťadla) [kg m^{-3} , g cm^{-3}]
ϕ	elektrický potenciál [V]
ϕ_0	potenciál nabitého povrchu [V]
σ	povrchová energia [J m^{-2}]
τ	dotyčnicové napätie (šmykové alebo tangenciálne napätie) [Pa] alebo turbidita (koeficient turbidity)

Zoznam odporúčanej literatúry

- A.W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, J. Wiley & Sons, New York 1982
- P.W. Atkins: Fyzikálna chémia 1. až 3. diel, STU, Bratislava 1999
- A.J. Bard, L.R. Faulkner: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, J. Wiley & Sons, New York 1980, 2001
- L. Bartovská, M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT, Praha 2002
- R. Brdička, J. Dvořák: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha 1977
- T. Engel, P. Reid: Physical Chemistry, Pearson Education, Inc., San Francisco 2006
- W.R. Fawcett: Liquids, Solutions, and Interfaces, OXFORD, New York 2004
- P.C. Hiemenz: Principles of Colloid and Surface Chemistry, M. Dekker, New York 1986
- V. Kellő, A. Tkáč: Fyzikálna chémia, ALFA, Bratislava 1969
- M. Lazár, D. Mikulášová: Syntéza a vlastnosti makromolekulových látok, ALFA, Bratislava 1976
- W.J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL, Praha 1981
- J. Pouchlý: Koloidní chemie, SNTL, Praha 1980
- J. Pouchlý: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT, Praha 2001
- E.D. Ščukin, A.V. Percov, E.A. Amelinova: Koloidní chemie, Academia, Praha 1990
- Z. Vodrážka: Fyzikální chemie pro biologické vědy, Academia, Praha 1982
- S.S. Vojuckij: Kurz koloidní chemie, SNTL, Praha 1984
- B. Vollmert: Základy makromolekulární chemie, Academia, Praha 1970

Ďalšia špeciálna literatúra je uvedená pri niektorých kapitolách pod čiarou.