

OBSAH

I. OBECNÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV	9
1. ZÁKLADNÍ POJMY	9
1.1 Disperzní systémy	9
1.1.1 <i>Definice</i>	9
1.1.2 <i>Velikost a tvar disperzních částic</i>	9
1.1.3 <i>Počet molekul v disperzní částici</i>	9
1.1.4 <i>Struktura disperzního podílu</i>	10
1.1.5 <i>Fázový stav disperzního podílu</i>	10
1.1.6 <i>Vznik a stabilita disperzních soustav</i>	11
1.2 Problémy kvantitativní charakterizace velikosti částic	11
1.2.1 <i>Globální rozměry disperzní částice</i>	11
1.2.2 <i>Statistické rozdělení částic podle velikosti</i>	12
1.2.3 <i>Statistické rozdělení částic podle jiné vlastnosti</i>	14
2. KINETICKÉ VLASTNOSTI ODVOZENÉ Z TEPELNÉHO POHYBU	15
2.1 Tepelný pohyb disperzních částic a jeho důsledky	15
2.2 Termodynamické důsledky tepelného pohybu	16
2.2.1 <i>Osmotický tlak</i>	16
2.2.2 <i>Membránová osmometrie</i>	18
2.2.3 <i>Fluktuace</i>	19
2.3 Dynamika tepelného pohybu a difuze	21
2.3.1 <i>Střední posuv</i>	21
2.3.2 <i>Střední posuv a difuzní koeficient</i>	22
2.3.3 <i>Frikční koeficient v transportních jevech</i>	22
2.3.4 <i>Einsteinova rovnice pro difuzní koeficient</i>	23
2.3.5 <i>Stanovení difuzního koeficientu</i>	24
2.3.6 <i>Rotační tepelný pohyb</i>	25
2.3.7 <i>Dodatek: Výpočet průměrné veličiny z pravděpodobnostní funkce</i>	26
3. KINETICKÉ VLASTNOSTI: SEDIMENTACE	27
3.1 Základní rovnice	27
3.1.1 <i>Sedimentační rychlost v gravitačním poli</i>	27
3.1.2 <i>Sedimentační rychlost v odstředivém poli</i>	28
3.1.3 <i>Sedimentační rovnováha</i>	28
3.2 Sedimentační analýza hrubých disperzí	29
3.3 Sedimentační analýza koloidních disperzí	29
3.3.1 <i>Ultracentrifuga</i>	29
3.3.2 <i>Metoda sedimentační rychlosti</i>	31
3.3.3 <i>Metoda sedimentační rovnováhy</i>	32
3.3.4 <i>O použití ultracentrifugy</i>	32
4. VISKOZITA DISPERZNÍCH SOUSTAV	33
4.1 Tok kapalin	33
4.1.1 <i>Základní pojmy</i>	33
4.1.2 <i>Typická uspořádání toku</i>	33
4.2 Viskozita disperzních soustav	35
4.2.1 <i>Zvýšení viskozity přítomností disperzního podílu</i>	35
4.2.2 <i>Einsteinova rovnice</i>	36
4.2.3 <i>Modifikace Einsteinovy rovnice ve zředěných disperzích</i>	36
4.2.4 <i>Úprava Einsteinovy rovnice pro koncentrovanější disperze</i>	37
4.2.5 <i>Odchylky od Newtonova zákona</i>	38
4.2.6 <i>Měření viskozitního koeficientu</i>	38

5.	ELASTICKÝ ROZPTYL SVĚTLA	39
5.1	Rozptyl světla na malých částicích.....	39
5.1.1	<i>Rozptyl světla ve velmi zředěném plynu</i>	39
5.1.2	<i>Diskuse rozptylu světla ve velmi zředěných soustavách</i>	40
5.1.3	<i>Rozptyl světla v kondenzovaném prostředí</i>	42
5.1.4	<i>Rozptyl světla v disperzních soustavách</i>	44
5.2	Rozptyl světla na částicích střední velikosti	46
5.2.1	<i>Rozptylový faktor částic - obecná rovnice</i>	46
5.2.2	<i>Rozptylový faktor částic - speciální rovnice</i>	48
5.2.3	<i>Rozptyl světla na větších částicích</i>	49
5.3	Experimentální stanovení	50
5.3.1	<i>Měření intenzity rozptýleného světla</i>	50
5.3.2	<i>Vyhodnocení měření - rozptyl světla na menších částicích</i>	51
5.3.3	<i>Vyhodnocení měření - rozptyl světla na částicích střední velikosti</i>	52
5.3.4	<i>Aplikace měření rozptylu světla - souhrn</i>	53
6.	JINÉ FORMY ROZPTYLU ZÁŘENÍ.....	54
6.1	Rozptyl záření X.....	54
6.1.1	<i>Vliv vlnové délky a rozptylového úhlu na obor měřitelných dat</i>	54
6.1.2	<i>Stanovení velikosti a tvaru koloidních částic metodou SAXS</i>	55
6.1.3	<i>Malouhlový rozptyl neutronů.....</i>	56
6.1.4	<i>Difrakce na pravidelných strukturách</i>	57
6.2	Kvazielastický rozptyl světla.....	58
6.2.1	<i>Vliv tepelného pohybu na spektrum rozptýleného světla.....</i>	58
6.2.2	<i>Šířka spektra rozptýleného světla</i>	59
6.2.3	<i>Fluktuace intenzity rozptýleného světla.....</i>	60
6.2.4	<i>O využití metod kvazielastického rozptylu světla</i>	61
II.	MAKROMOLEKULÁRNÍ SOUSTAVY	62
	Chemická struktura makromolekul	62
	Polymery v tuhém stavu.....	65
7.	KONFORMAČNÍ STATISTIKA MAKROMOLEKUL	66
7.1	Základní pojmy	66
7.1.1	<i>Vnitřní rotace.....</i>	66
7.1.2	<i>Střední rozměr makromolekulárního klubka</i>	67
7.2	Modely makromolekulárního klubka.....	67
7.2.1	<i>Vektorové vyjádření střední vzdálenosti konců</i>	67
7.2.2	<i>Volně skloubený řetězec.....</i>	68
7.2.3	<i>Volně otáčivý řetězec s pevným valenčním úhlem</i>	69
7.2.4	<i>Lokální konformace</i>	70
7.2.5	<i>Omezeně otáčivý řetězec.....</i>	73
7.2.6	<i>Ekvivalentní řetězec a statistický segment.....</i>	73
7.3	Další charakteristiky makromolekulárního klubka.....	75
7.3.1	<i>Perzistenční délka řetězce</i>	75
7.3.2	<i>Objem domény klubka</i>	76
7.3.3	<i>Statistická distribuce vzdálenosti konců.....</i>	76
7.3.4	<i>O platnosti gaussovské statistiky</i>	78
7.4	Konformace makromolekul v krystalickém stavu	79
7.5	Konformace větvených makromolekul a dendrimerů.....	81

8. TERMODYNAMIKA ROZTOKŮ POLYMERŮ	82
8.1 Entropie míšení	83
8.1.1 <i>Kombinatorická entropie směsi nízkomolekulárních látek</i>	83
8.1.2 <i>Kombinatorická entropie roztoku polymeru</i>	84
8.1.3 <i>Diskuse kombinatorické entropie míšení</i>	86
8.2 Entalpie míšení	87
8.3 Gibbsova energie míšení	88
8.3.1 <i>Floryho-Hugginsova rovnice</i>	88
8.3.2 <i>Odchyly od ideálního chování ve zředěném roztoku</i>	89
8.3.3 <i>Experimentální ověření Floryho-Hugginsovy teorie</i>	90
8.3.4 <i>Vlastnosti Floryho-Hugginsova interakčního parametru</i>	91
8.3.5 <i>Rozpustnostní parametry</i>	92
8.3.6 <i>Vliv změn volného objemu</i>	93
9. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH POLYMERŮ	94
9.1 Fázové rovnováhy v amorfních soustavách	94
9.1.1 <i>Fázová separace roztoku polymeru: rovnice</i>	94
9.1.2 <i>Vliv molární hmotnosti polymeru</i>	96
9.1.3 <i>Kosolvence</i>	97
9.1.4 <i>Horní kritická rozpouštěcí teplota</i>	97
9.1.5 <i>Dolní kritická rozpouštěcí teplota</i>	98
9.1.6 <i>Systém obsahující dva amorfní polymery</i>	99
9.2 Fázové rovnováhy s účastí uspořádaných struktur	100
9.2.1 <i>Rozpustnost krystalického polymeru</i>	100
9.2.2 <i>Mikrodomény v blokových kopolymergech</i>	101
9.2.3 <i>Lyotropní kapalně krystaly</i>	102
10. ZŘEDĚNÉ ROZTOKY POLYMERŮ	104
10.1 Definice zředěného roztoku	104
10.2 Konformační vlastnosti nahodilého klubka	104
10.2.1 <i>Vyloučený objem segmentu a stav theta</i>	104
10.2.2 <i>Floryho-Foxova rovnice</i>	106
10.2.3 <i>Přechod klubka v globuli</i>	109
10.2.4 <i>Rozměry klubka v koncentrovanějších roztocích</i>	109
10.3 Druhý viriální koeficient	110
10.3.1 <i>Vyloučený objem makromolekuly</i>	110
10.3.2 <i>Výpočet podle Floryho-Hugginsovy teorie</i>	110
10.3.3 <i>Účinek koncentrační nehomogenity</i>	112
10.3.4 <i>Asociace makromolekul</i>	113
10.4 Uspořádané konformace a kooperativní přechody	114
10.4.1 <i>Šroubovicové konformace v molekulách polyaminokyselin</i>	114
10.4.2 <i>Konformační přechod helix-klubko</i>	115
10.4.3 <i>Globulární proteiny</i>	116
10.4.4 <i>Denaturace a renaturace proteinů</i>	118
10.4.5 <i>Termodynamický pohled na kooperativitu denaturace</i>	118
10.4.6 <i>Dvoupramenné šroubovice deoxyribonukleových kyselin</i>	120
10.4.7 <i>Molekulární rozpoznávání a samoskladba</i>	121
10.5 Hydrodynamické vlastnosti roztoků polymerů	121
10.5.1 <i>Frikční koeficient makromolekuly</i>	121
10.5.2 <i>Vnitřní viskozita neprůtočných makromolekul</i>	123
10.5.3 <i>Závislost vnitřní viskozity na rozpouštědle a na teplotě</i>	123
10.5.4 <i>Závislost vnitřní viskozity na molární hmotnosti</i>	124
10.5.5 <i>Závislost inkrementu viskozity na koncentraci</i>	125
10.5.6 <i>Vnitřní viskozita větvených makromolekul a dendrimerů</i>	126

11. ROZTOKY POLYELEKTROLYTŮ	127
11.1 Interakce makroiontů s malými ionty	127
11.1.1 <i>Disociace slabých polyelektrolytů; lokalizovaná vazba protiiontů</i>	127
11.1.2 <i>Nelokalizovaná vazba malých iontů k makroiontu</i>	129
11.1.3 <i>Iontová atmosféra</i>	129
11.2 Rovnovážné a konformační vlastnosti	130
11.2.1 <i>Donnanova rovnováha</i>	130
11.2.2 <i>Osmotická rovnováha</i>	132
11.2.3 <i>Konformace lineárních makroiontů</i>	133
11.2.4 <i>Viskozita roztoků polyelektrolytů</i>	134
11.3 Elektroforéza	136
11.3.1 <i>Elektroforetická pohyblivost</i>	136
11.3.2 <i>Experimentální provedení elektroforézy</i>	136
11.4 Roztoky polyamfolytů	138
12. NEUNIFORMITA POLYMERŮ	140
12.1 Definice distribučních funkcí a průměrů molárních hmotností	140
12.1.1 <i>Statistické distribuce molární hmotnosti</i>	140
12.1.2 <i>Průměry molární hmotnosti</i>	141
12.1.3 <i>Vztahy mezi početní a hmotnostní distribucí</i>	142
12.1.4 <i>Srovnání různých průměrů molárních hmotností</i>	144
12.1.5 <i>Empirická distribuční funkce: příklad</i>	145
12.2 Metody stanovení distribučních funkcí	145
12.2.1 <i>Frakcionace založená na fázové separaci</i>	145
12.2.2 <i>Rozměrově vylučovací chromatografie</i>	146
13. MAKROMOLEKULÁRNÍ GELY	150
13.1 Základní pojmy	150
13.2 Kovalentní gely	150
13.2.1 <i>Gelace</i>	150
13.2.2 <i>Charakteristika síťovitě struktury</i>	151
13.2.3 <i>Termodynamika elastické deformace</i>	152
13.2.4 <i>Molekulární výklad deformační entropie</i>	153
13.2.5 <i>Výpočet změny entropie při deformaci gelu</i>	154
13.2.6 <i>Elastická retrakční síla při protažení</i>	156
13.3 Botnání kovalentních gelů	156
13.3.1 <i>Botnací rovnováha</i>	156
13.3.2 <i>Vliv konformační a síťovací entropie</i>	159
13.3.3 <i>Botnání gelů připravených v přítomnosti rozpouštědla</i>	159
13.3.4 <i>Botnání ionogenních gelů</i>	160
13.3.5 <i>Responzivní gely</i>	161
13.3.6 <i>O platnosti použité teorie</i>	162
13.4 Fyzikálně síťované gely	163
13.4.1 <i>Základní charakteristiky</i>	163
13.4.2 <i>Uzlové oblasti - mechanismy vzniku a struktura</i>	165
13.4.3 <i>Stupeň síťování potřebný ke vzniku gelu</i>	167
13.4.4 <i>Termoreverzibilita gelů</i>	168

III. POLYMOLEKULÁRNÍ KOLOIDNÍ SOUSTAVY	169
14. MICELÁRNÍ KOLOIDY	169
14.1 Úvod	169
14.1.1 <i>Molekulární struktura vodorozpustných micelárních koloidů</i>	169
14.2 Základní vlastnosti micel	170
14.2.1 <i>Kritická micelární koncentrace</i>	170
14.2.2 <i>Uzavřená asociace</i>	171
14.2.3 <i>Struktura sférických micel ve zředěném vodném roztoku</i>	172
14.2.4 <i>Vliv molekulární struktury a teploty na hodnotu CMC</i>	174
14.3 Fyzikální vlastnosti micelárních koloidů	175
14.3.1 <i>Závislost rozpustnosti na teplotě</i>	175
14.3.2 <i>Obecně o povrchové aktivních látkách</i>	176
14.3.3 <i>Povrchová aktivita micelárních koloidů</i>	177
14.3.4 <i>Elektrolytická vodivost a převodová čísla</i>	178
14.3.5 <i>Solubilizace</i>	179
14.4 Nesférické micely	180
14.4.1 <i>Úložný faktor</i>	181
14.4.2 <i>Dvouvrstvé membrány</i>	182
14.4.3 <i>Vesikly</i>	183
14.4.4 <i>Obrácené micely</i>	184
14.4.5 <i>Koncentrované vodné roztoky</i>	184
14.4.6 <i>Samoskladba; supramolekulární struktury</i>	185
15. LYOFODNÍ SOLY	187
15.1 Příprava lyofodních solů	187
15.1.1 <i>Stabilita mikroheterogenních soustav</i>	187
15.1.2 <i>Důsledky zakřivení fázového rozhraní</i>	188
15.1.3 <i>Vznik a růst zárodků nové fáze</i>	189
15.1.4 <i>Kondenzační metody přípravy lyofodních solů</i>	190
15.2 Obecné principy stabilizace lyofodních solů	191
15.2.1 <i>Přitažlivé síly mezi částicemi</i>	191
15.2.2 <i>Principy ochranného působení obalových vrstev</i>	193
15.3 Ochranný účinek elektrické dvojvrstvy	194
15.3.1 <i>Vznik náboje na fázovém rozhraní</i>	194
15.3.2 <i>Struktura elektrické dvojvrstvy</i>	195
15.3.3 <i>Elektrické vlastnosti dvojvrstvy</i>	195
15.3.4 <i>Elektrokinetické jevy</i>	197
15.3.5 <i>Interakce dvou elektrických dvojvrstev</i>	199
15.4 Koagulace a gelace lyofodních solů	200
15.4.1 <i>Základní pravidla koagulace</i>	200
15.4.2 <i>Kinetika koagulace</i>	201
15.4.3 <i>Ireverzibilní gely</i>	202
15.5 Vliv lyofilního koloidu na stabilitu lyofodního solu	202
15.5.1 <i>Sterická stabilizace</i>	202
15.5.2 <i>Koagulační účinek lyofilního koloidu</i>	203
15.5.3 <i>Vliv náboje lyofilního koloidu</i>	204