

O distribučních funkcích v makromolekulární chemii

Přípravný text pro 59. ročník Chemické olympiády (kategorie E)

Autor **Tomáš Ovad**

Ústav fyzikální chemie, Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT Praha

Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

Recenze **Tomáš Blovský**

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta

Univerzity Karlovy

Obsah

1	Úvodem	2
2	Nezbytné pojmy matematické statistiky	2
3	Střední polymerizační stupeň, index polydisperzity	5
4	Distribuční funkce polymerizačních stupňů	8

1 Úvodem

Když chemik přemýšlí o plynném ethylenu, pravděpodobně si představuje chaotické skotačení jednotlivých molekul C_2H_4 , které volně létají prostorem, otáčejí se, jejich vazebné délky se natahují, zkracují a jejich vazebné úhly se zvětšují a zmenšují. Ačkoli se v daném okamžiku každá molekula pohybuje maličko jinak, z hlediska konstituce je vždy libovolně vybraná molekula identická s ostatními; každá váží 28,05násobek atomové hmotnostní jednotky.

Oproti tomu vzorek polyethylenu je tvořen směsí molekul, které se navzájem liší délkou svých řetězců (tzv. polymerizačním stupněm), a tedy ani jejich hmotnost není jednotná. Protože těžko můžeme předpovídat, na jakou délku během polymerizace ethyleny naroste konkrétní radikál, nezbyvá než se smířit s tím, že v přípravách polymerů hraje určitou roli náhoda. Délky řetězců makromolekul daného polymerního vzorku (resp. jejich hmotnosti) se tak vždy pohybují v určitém intervalu, přičemž některé hodnoty z tohoto intervalu se vyskytují více a jiné méně často.

Slovy matematické statistiky bychom situaci popsali tak, že polymerizační stupeň polymeru (popř. jeho molekulová hmotnost) je **náhodnou veličinou**, tj. takovou matematickou „funkcí“, která nabývá různých hodnot s různou pravděpodobností. V tomto textu si proto uvedeme základní pojmy, které s náhodnými veličinami souvisí, a následně je využijeme k popisu polymerizačních stupňů.

2 Nezbytné pojmy matematické statistiky

Přesná definice náhodné veličiny by nás nikam příliš neposunula, za pozornost však stojí fakt, že náhodné veličiny mohou být **diskrétní**, či **spojité**, podle toho, zda nabývají konečného, či nekonečného počtu hodnot. Pokud bychom uvažovali náhodnou veličinu *počet ok při hodu obyčejnou kostkou*, nabývala by hodnot z množiny $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ a žádných jiných, jde tedy o náhodnou veličinu diskrétní. Naopak náhodná veličina *hladina glukosy v krvi* je veličinou spojitou, protože nabývá hodnot z intervalu $(0, \infty)$.

Klíčovým pojmem je tzv. **pravděpodobnostní rozdělení** (distribuce) náhodné veličiny, které popisuje, jaké hodnoty náhodné veličiny jsou spojeny s větší pravděpodobností než ostatní. V případě diskrétních veličin obvykle popisujeme pravděpodobnostní rozdělení pomocí jednoduché tabulky. V případě naší veličiny *počet ok při hodu obyčejnou kostkou* bychom vytvořili např. Tabulku 1.

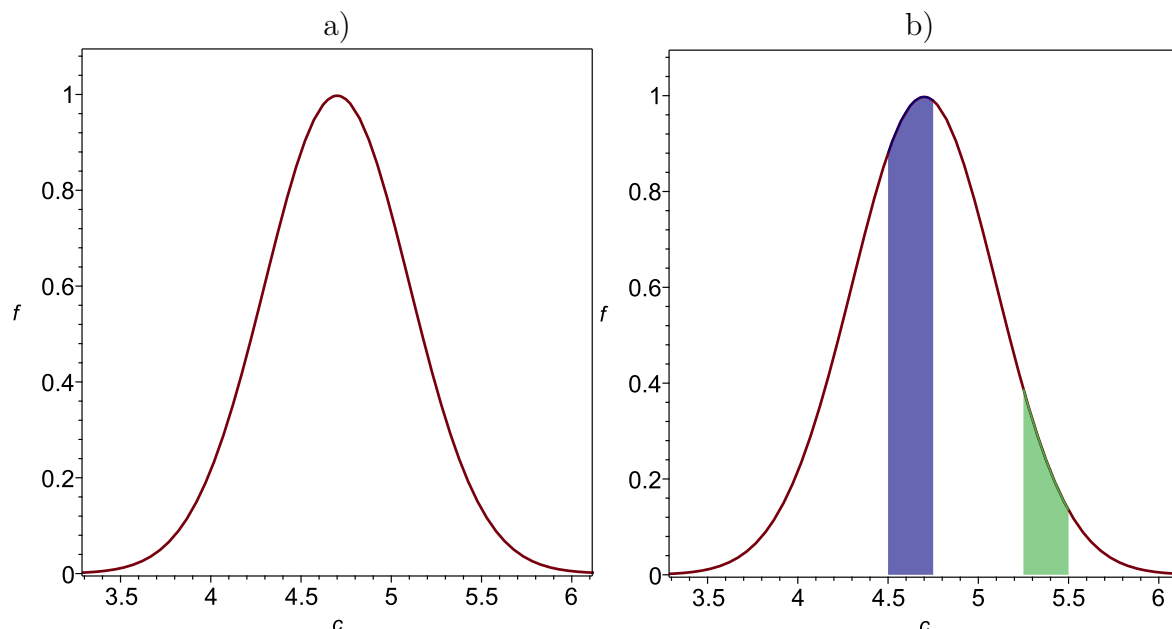
Tabulka 1: Tabulka pravděpodobnostního rozdělení náhodné veličiny *počet ok při hodu obyčejnou kostkou*.

počet ok	1	2	3	4	5	6
pravděpodobnost	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$

Jiná je situace v případě spojitých náhodných veličin. Protože tyto veličiny mohou nabývat nekonečně mnoha hodnot, těžko bychom mohli sepsat tabulku podobnou Tabulce 1. Rozdělení pravděpodobnosti nyní popíšeme matematickou funkcí, kterou nazýváme hustota pravděpodobnosti. V případě náhodné veličiny *hladina glukosy v krvi v jednotkách* mmol/l bychom mohli rozdělení pravděpodobnosti popsat pomocí funkce proměnné c (proč takové, uvidíme v kapitole 4):

$$f(c) = \frac{1}{0,4 \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(c-4,7)^2}{2 \cdot 0,4^2}}. \quad (1)$$

Graf této funkce je znázorněn na Obrázku 1a. Musíme si však uvědomit, že tato funkce je skutečně *hustotou* pravděpodobnosti, nikoli pravděpodobností samotnou. Tato funkce nepřisazuje jednotlivým časům hodnoty pravděpodobnosti, naopak, takové pravděpodobnosti by byly vždy rovny nule (možných hodnot krevní koncentrace glukosy je nekonečně mnoho, pravděpodobnost jedné konkrétní hodnoty, např. 5,126357 mmol/l, je tedy nutno brát jako nulovou).



Obrázek 1: a) Graf hustoty pravděpodobnosti náhodné veličiny *hladina glukosy v krvi* (v jednotkách mmol/l). b) Pravděpodobnost, že náhodná veličina nabyde hodnoty z intervalu (4,50; 4,75), je přibližně 24,1 % (modrá plocha). Pravděpodobnost, že nabyde hodnoty z intervalu (5,25; 5,50), je přibližně 6,2 % (zelená plocha).

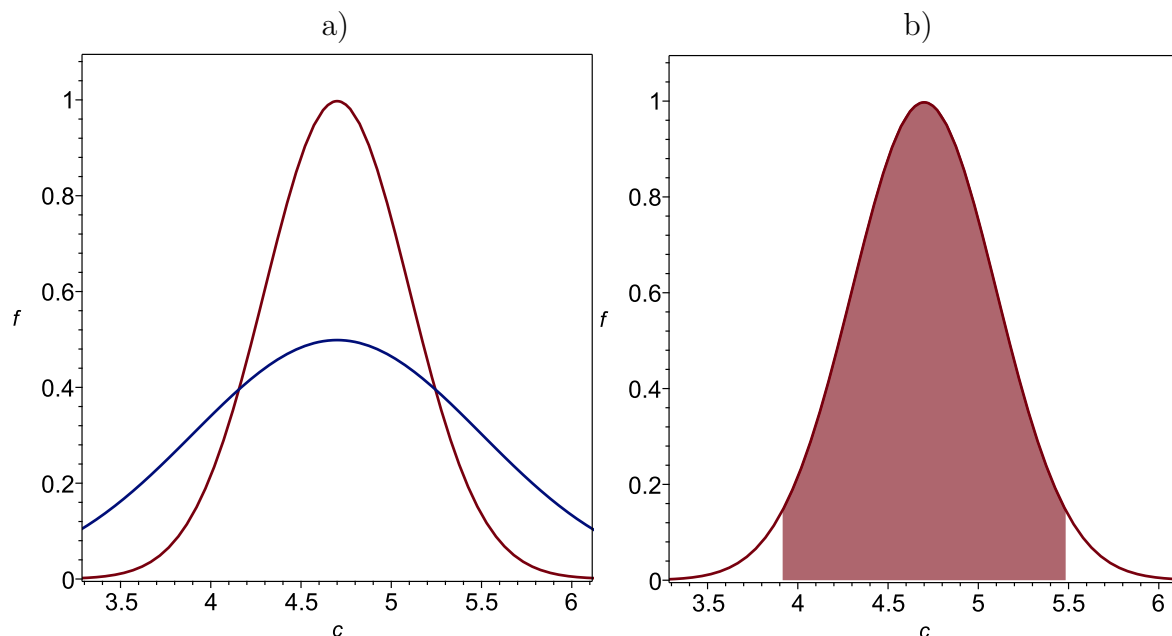
Jediná otázka, kterou má smysl si klást, je otázka na pravděpodobnost, s jakou spojitá veličina nabyde hodnoty z určitého intervalu (libovolně velkého). Například naše náhodná veličina popisující hladinu glukosy v krvi nabývá hodnot z intervalu (4,50; 4,75) s pravděpodobností 24,1 %. Tuto hodnotu bychom mohli vypočítat jako velikost plochy pod grafem hustoty pravděpodobnosti, která je vymezená příslušným intervalem (viz Obrázek 1b, modrá plocha). Tuto plochu vztahujeme vůči velikosti plochy pod celým grafem (tj. vymezené intervalem $(-\infty, \infty)$), proto získáváme pravděpodobnost v procentech. Stejným způsobem bychom z tohoto grafu například odečetli, že hladina glukosy padne do intervalu (5,25; 5,50) s pravděpodobností 6,2 % (zelená plocha na Obrázku 1b).

Cítíme, že ačkoli jediné číselné hodnotě spojitě veličiny nelze přiřadit nenulovou hodnotu pravděpodobnosti, je výskyt hodnoty v určitých oblastech přece jen „pravděpodobnější“ než v jiných. Očekávanou hodnotu náhodné veličiny X nazýváme její **střední hodnotou** $\langle X \rangle$. V případě hladiny glukosy v krvi popsané rovnicí (1) by střední hodnota byla rovna 4,7. Tato informace nám říká, že hodnoty budou do intervalů v určitém okolí čísla 4,7 padat častěji než do okolí širších. K úplné spokojenosti nám však zjevně chybí informace o tom, do jak širokého okolí od střední hodnoty má náhodná veličina ještě tendenci padat, a kam už nikoli. Graficky tomuto odpovídá otázka, jak úzce nebo široce se graf „smršťuje“ kolem střední hodnoty.

K odpovědi na tyto otázky slouží další charakteristika náhodné veličiny, tzv. **rozptyl** $\sigma^2(X)$, přesně definovaný jako střední hodnota druhých mocnin odchylek od střední hodnoty příslušné veličiny:

$$\sigma^2(X) \equiv \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (2)$$

Ilustrace pojmu rozptyl je patrná z Obrázku 2a, kde jsou srovnány grafy hustoty pravděpodobnosti pro krevní koncentraci glukosy, pokud by rozptyl byl 0,16 (červeně) a 0,64 (modře). Máme-li informaci o tom, že střední hodnota této náhodné veličiny je 4,7 a rozptyl 0,16, dokážeme si ihned představit, že hodnoty budou např. do intervalu (5,55; 5,65) padat s menší pravděpodobností, než by tomu bylo v případě, kdy by byl rozptyl roven 0,64.



Obrázek 2: a) Grafy hustoty pravděpodobnosti náhodné veličiny *hladina glukosy v krvi* (v jednotkách mmol/l) s rozptylem 0,16 (červeně) a 0,64 (modře). b) Interval spolehlivosti (95%) pro hladinu glukosy v krvi.

Vrcholem těchto úvah je zavedení tzv. **intervalů spolehlivosti**, do kterých padne hodnota s předem zvolenou pravděpodobností (obvykle se pracuje s 95% pravděpodobností). Například při měření krevní koncentrace glukosy u 100 zdravých pacientů bychom u 95 z nich měli naměřit hodnotu v intervalu (3,92; 5,48). Na obrázku 2b také vidíme, že plocha vymezená tímto intervalem odpovídá 95 % plochy pod celým grafem.

3 Střední polymerizační stupeň, index polydisperzity

Počet monomerních jednotek tvořících makromolekulu nazýváme jejím **polymerizačním stupněm** X . Je-li molární hmotnost monomerní jednotky M_U , pak je molární hmotnost makromolekuly M přímo rovna součinu

$$M = X \cdot M_U. \quad (3)$$

Jak jsme však naznačili, polymerizační stupeň (resp. molární hmotnost) vzorku polymeru už není jediným číslem, ale náhodnou veličinou, která nabývá hodnot z určitého intervalu. Z praktického hlediska se nám ukázalo být užitečné popisovat náhodné veličiny pomocí střední hodnoty a rozptylu. Ne jinak budeme popisovat distribuce polymerizačních stupňů, pro které však střední hodnotu můžeme definovat dvěma základními způsoby – existuje tzv. **početně střední polymerizační stupeň** $\langle X \rangle_n$ (z angl. *number*) a **hmotnostně střední polymerizační stupeň** $\langle X \rangle_w$ (z angl. *weight*).

Zavedení **početně** středního polymerizačního stupně je intuitivní. Pokud by vzorek obsahoval N_1 molekul o polymerizačním stupni X_1 , N_2 molekul o polymerizačním stupni X_2 atd., vyjádřili bychom početně střední polymerizační stupeň jako aritmetický průměr:

$$\langle X \rangle_n = \frac{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2 + \dots + N_m \cdot X_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m}. \quad (4)$$

Při použití početně středního polymerizačního stupně $\langle X \rangle_n$ nicméně musíme počítat s nepříjemnostmi, které jsou spojeny s každým aritmetickým průměrem. Například pokud by byl vzorek tvořen spoustou velkých molekul a jednou malou, byl by početně střední polymerizační stupeň „zkresleně malý“. Možným řešením je použít namísto aritmetického průměru průměr vážený, tj. vynásobit polymerizační stupně jejich „váhami“ a průměr vypočítat až z těchto součinů.

Pokud použijeme jako váhy molární hmotnosti, získáme tzv. **hmotnostně** střední polymerizační stupeň $\langle X \rangle_w$. Pro vzorek obsahující N_1 molekul o polymerizačním stupni X_1 (tj. o molární hmotnosti $M_1 = X_1 \cdot M_U$), N_2 molekul o polymerizačním stupni X_2 ($M_2 = X_2 \cdot M_U$) bychom psali:

$$\langle X \rangle_w = \frac{N_1 \cdot X_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot X_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot X_m \cdot M_m}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot M_m}. \quad (5)$$

Položme si nyní otázku, jak spolu oba typy středních polymerizačních stupňů souvisí. Abychom se o jejich vztahu něco dozvěděli, dosadíme nejprve do vztahu (5) za molární hmotnosti $M_1 = X_1 \cdot M_U$, $M_2 = X_2 \cdot M_U$ apod.:

$$\langle X \rangle_w = \frac{N_1 \cdot X_1^2 \cdot M_U + N_2 \cdot X_2^2 \cdot M_U + \dots + N_m \cdot X_m^2 \cdot M_U}{N_1 \cdot X_1 \cdot M_U + N_2 \cdot X_2 \cdot M_U + \dots + N_m \cdot X_m \cdot M_U}. \quad (6)$$

Zjednodušením získáváme:

$$\langle X \rangle_w = \frac{N_1 \cdot X_1^2 + N_2 \cdot X_2^2 + \dots + N_m \cdot X_m^2}{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2 + \dots + N_m \cdot X_m}. \quad (7)$$

Příklad č. 1

Uvažujme hypotetický vzorek tvořený N_1 molekulami oktameru a N_2 dimeru, jsou-li oba oligomery tvořeny stejnými monomerními jednotkami o molární hmotnosti $M_U = 42 \text{ g mol}^{-1}$. Vypočtěme hodnoty $\langle X \rangle_n$, $\langle X \rangle_w$ a jejich podíly pro systém s celkovým počtem molekul $N_1 + N_2 = 10$, je-li $N_1 = 10, N_1 = 9, \dots, N_1 = 0$.

Řešení:

Uvažujme nejprve případ $N_1 = 10$, tj. vzorek tvořený pouze molekulami oktameru. Platí:

$$\begin{aligned}\langle X \rangle_n &= \frac{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2}{N_1 + N_2} = \frac{10 \cdot 8 + 0 \cdot 2}{10 + 0} = 8, \\ \langle X \rangle_w &= \frac{N_1 \cdot X_1^2 + N_2 \cdot X_2^2}{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2} = \frac{10 \cdot 8^2 + 0 \cdot 2^2}{10 \cdot 8 + 0 \cdot 2} = 8, \\ \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n} &= \frac{8}{8} = 1.\end{aligned}$$

Podobně pro vzorek tvořený pouze molekulami dimeru ($N_1 = 0, N_2 = 10$) bychom dostali $\langle X \rangle_n = \langle X \rangle_w = 2$, tj. $\langle X \rangle_w / \langle X \rangle_n = 1$. Výsledky pro další hodnoty N_1 jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Hodnoty středních polymerizačních stupňů a jejich podíly pro hypotetický vzorek tvořený molekulami oktameru a dimeru stejné monomerní jednotky. Ve všech případech je celkový počet molekul 10, přičemž postupně roste počet molekul dimeru na úkor molekul oktameru.

N_1	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$\langle X \rangle_n$	8,00	7,40	6,80	6,20	5,60	5,00	4,40	3,80	3,20	2,60	2,00
$\langle X \rangle_w$	8,00	7,84	7,65	7,42	7,14	6,80	6,36	5,79	5,00	3,85	2,00
$\frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n}$	1,000	1,059	1,125	1,197	1,276	1,360	1,446	1,524	1,563	1,479	1,000

Získali jsme tak dvě důležitá pozorování:

- pro vzorky obsahující pouze jeden typ molekul platí $\langle X \rangle_n = \langle X \rangle_w$, tj. $\langle X \rangle_w / \langle X \rangle_n = 1$;
- pro vzorky obsahující více než jeden typ molekul platí $\langle X \rangle_w > \langle X \rangle_n$, tj. $\langle X \rangle_w / \langle X \rangle_n > 1$.

Úvahy podobné těm v příkladu č. 1 bychom mohli zobecnit i na složitější směsi molekul. Zdá se tedy, že podíl $\langle X \rangle_w / \langle X \rangle_n$ určitým způsobem odráží, do jaké míry se ve vzorku vyskytují řetězce různých délek, tj. jaký je rozptyl distribuce polymerizačních stupňů. Tento výraz si proto zaslouží vlastní označení – jde o tzv. **index polydisperzity** I , který nabývá hodnot z intervalu $(1, \infty)$, přičemž hodnota $I = 1$ odpovídá tzv. monodisperznímu vzorku, obsahujícímu jediný typ molekul. Obecně:

$$I \equiv \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n}. \quad (8)$$

Pro zájemce nyní ukážeme souvislost indexu polydisperzity s rozptylem polymerizačních stupňů pečlivěji. Tento rozptyl můžeme podle vztahu (2) vyjádřit jako:

$$\sigma^2(X) = \langle X^2 \rangle_n - \langle X \rangle_n^2. \quad (9)$$

Veličina $\langle X^2 \rangle_n$ má význam početně střední druhé mocniny polymerizačního stupně, tj. vyjádřili bychom ji jako:

$$\langle X^2 \rangle_n = \frac{N_1 \cdot X_1^2 + N_2 \cdot X_2^2 + \dots + N_m \cdot X_m^2}{N_1 + N_2 + \dots + N_m}. \quad (10)$$

Výraz v čitateli ale pro nás není neznámý! Stejný tvar měl čítec výrazu (7) pro $\langle X \rangle_w$. Zapišeme-li si součin $\langle X \rangle_n \cdot \langle X \rangle_w$ pomocí výrazů (4) a (7), získáme:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_n \cdot \langle X \rangle_w &= \frac{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2 + \dots + N_m \cdot X_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} \cdot \frac{N_1 \cdot X_1^2 + N_2 \cdot X_2^2 + \dots + N_m \cdot X_m^2}{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2 + \dots + N_m \cdot X_m} = \\ &= \frac{N_1 \cdot X_1^2 + N_2 \cdot X_2^2 + \dots + N_m \cdot X_m^2}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \langle X^2 \rangle_n. \end{aligned} \quad (11)$$

Zjišťujeme tedy, že oba střední polymerizační stupně jsou spojeny jednoduchou vazbou:

$$\langle X \rangle_n \cdot \langle X \rangle_w = \langle X^2 \rangle_n. \quad (12)$$

Výraz $\langle X^2 \rangle_n$ se vyskytuje v definici rozptylu polymerizačních stupňů σ^2 , viz rovnici (9). Pokud tento rozptyl vydělíme výrazem $\langle X \rangle_n^2$ a k výsledku přičteme jedničku, získáme:

$$\frac{\sigma^2(X)}{\langle X \rangle_n^2} + 1 = \frac{\langle X^2 \rangle_n - \langle X \rangle_n^2}{\langle X \rangle_n^2} + \frac{\langle X \rangle_n^2}{\langle X \rangle_n^2} = \frac{\langle X^2 \rangle_n}{\langle X \rangle_n^2} = \frac{\langle X \rangle_n \cdot \langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n^2} = \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n}. \quad (13)$$

Ale to je přece definice indexu polydisperzity! Ukázali jsme si tedy, že index polydisperzity je vlastně rozptyl polymerizačních stupňů, který je normován druhou mocninou početně středního polymerizačního stupně a následně je zvětšen o jedničku. Přitom pro nulovou hodnotu rozptylu bychom získali jednotkovou hodnotu indexu polydisperzity, jak bychom očekávali:

$$I = \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n} = \frac{\sigma^2(X)}{\langle X \rangle_n^2} + 1. \quad (14)$$

Z praktického hlediska je tedy užitečné charakterizovat vzorek polymeru pomocí středního polymerizačního stupně (kteréhokoli z obou typů) a indexu polydisperzity. Na závěr dodejme, že existují i další typy středních polymerizačních stupňů (např. tzv. *z*-střední polymerizační stupeň), pomocí nichž lze zavést i další definice indexu polydisperzity (správně bychom měli námi definovaný index polydisperzity značit I_n , abychom jej odlišili od ostatních). Pro účely letošní chemické olympiády si nicméně vystačíme pouze se středními polymerizačními stupni $\langle X \rangle_n$ a $\langle X \rangle_w$. Indexem polydisperzity budeme vždy myslet I_n , a proto jej budeme značit pouze symbolem I .

Historicky se různé definice středních polymerizačních stupňů zaváděly s rozvojem experimentálních metod měření molární hmotnosti polymerů. Metody poskytující molární hmotnost v podobě „jediného čísla“ se liší svými fyzikálními principy, a proto pomocí různých metod získáme pro stejný vzorek různé hodnoty molární hmotnosti. Dnešní metody umožňují měření celých distribucí molárních hmotností polymerů (např. rozměrově vylučovací chromatografie), a tak můžeme pro daný vzorek zjistit všechny typy středních polymerizačních stupňů současně, a s nimi také všechny indexy polydisperzity.

4 Distribuční funkce polymerizačních stupňů

V předchozím oddílu jsme se seznámili se dvěma základními definicemi středních polymerizačních stupňů. Zavedli jsme také pojem indexu polydisperzity a ukázali, že tato veličina přímočaře souvisí s rozptylem polymerizačních stupňů (viz rovnici (14)). Střední hodnota a rozptyl jsou sice klíčovými charakteristikami náhodných veličin, přesto však cítíme, že celá informace o distribuci náhodné veličiny je o něco „bohatší“ a nelze ji beze ztrát redukovat pouze do dvou čísel.

Pokud bychom chtěli popsat náhodnou veličinu úplně, potřebovali bychom tabulku pravděpodobností (v případě diskrétní veličiny), nebo předpis pro hustotu pravděpodobnosti (v případě spojité veličiny). Hustotou pravděpodobnosti může být v principu jakákoli „rozumná“ funkce, obvykle se ale setkáváme s některou z typických funkcí, které najdeme v literatuře zapsané jako obecné funkce s proměnlivými parametry. Například v kapitole 2 jsme předpokládali, že náhodná veličina *hladina glukosy v krvi* se řídí tzv. normálním (Gaussovým) rozdělením, které je obecně popsáno jako následující funkce proměnné x :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}. \quad (15)$$

V této rovnici jsou μ a σ tzv. parametry normálního rozdělení (v případě hladiny glukosy v krvi jsme položili $\mu = 4,7$, $\sigma = 0,4$, viz rovnici (1)). Normální rozdělení se předpokládá při popisu celé řady přírodních a společenských jevů, přičemž pomocí experimentálních dat a jejich statistického zpracování se vždy snažíme najít co nejlepší odhady parametrů μ a σ . Příjemnou vlastností normálního rozdělení je skutečnost, že μ má přímo význam střední hodnoty a σ rozptylu dané náhodné veličiny.

Náhodná veličina *polymerizační stupeň* je sice přísně vzato diskrétní, přesto její pravděpodobnostní rozdělení popisujeme pomocí spojitých funkcí, jako by se jednalo o hustoty pravděpodobnosti. Tyto funkce se běžně označují jako **distribuční funkce** polymerizačních stupňů, přičemž dvěma základními typy jsou opět **početní** a **hmotnostní** distribuční funkce.

Početní distribuční funkce polymerizačních stupňů $f_n(X)$ je definována jako pravděpodobnost, s jakou bude mít náhodně vybraný řetězec délku X . Obsahuje-li vzorek N_1 molekul o délce řetězce X_1 , N_2 molekul o délce řetězce X_2 atd., pak početní distribuční funkce pro řetězec délky X_i bude dána jednoduše vztahem:

$$f_n(X_i) = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_m}. \quad (16)$$

Střední hodnotu pro početní distribuční funkci bychom určili tak, že bychom pro každý řetězec vypočítali součin $X \cdot f_n(X)$ a všechny tyto součiny bychom pak sečetli. Výsledkem by byl samozřejmě nám známý početně střední polymerizační stupeň:

$$\begin{aligned} X_1 \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} + X_2 \cdot \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} + \dots + X_m \cdot \frac{N_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \\ = \frac{N_1 \cdot X_1 + N_2 \cdot X_2 + \dots + N_m \cdot X_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \langle X \rangle_n. \end{aligned} \quad (17)$$

Podobně, jen o něco pracněji, bychom dokázali, že rozptyl početní distribuční funkce $\sigma_n^2(X)$ je právě oním rozptylem, který je v jednoduchém vztahu s indexem polydisperzity (viz rovnici (14)).

Jiným způsobem je definována **hmotnostní distribuční funkce** polymerizačních stupňů $f_w(X)$. Zamyslíme-li se nad vztahem (16), vidíme, že jde vlastně o látkový zlomek molekul tvořených X_i monomerními jednotkami. Pokud bychom namísto látkového zlomku použili zlomek hmotnostní, dostali bychom právě hmotnostní distribuční funkci molekul o délce X_i :

$$f_w(X_i) = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_m}. \quad (18)$$

Tato funkce nás tedy informuje o tom, jak řetězec dané délky přispívá k celkové hmotnosti vzorku polymeru. Pokud je ve vzorku přítomno N_X molekul, které mají délku X , pak tyto molekuly přispívají do celkové hmotnosti vzorku součinem $N \cdot M_X/N_{AV}$, kde N_{AV} je Avogadrovo číslo a M_X je molární hmotnost odpovídající délce řetězce X . Zapojením této úvahy můžeme rovnici (18) také zapsat ve tvaru:

$$f_w(X_i) = \frac{N_i \cdot M_i}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot M_m}. \quad (19)$$

Kdybychom chtěli určit střední hodnotu pro tento typ distribuční funkce, opět bychom pro každý typ řetězce vypočítali součin $X \cdot f_w(X)$ a všechny součiny bychom pak sečetli. Výsledkem je tentokrát hmotnostně střední polymerizační stupeň:

$$\begin{aligned} & X_1 \cdot \frac{N_1 \cdot M_1}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot M_m} + X_2 \cdot \frac{N_2 \cdot M_2}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot M_m} + \dots + \\ & + X_m \cdot \frac{N_m \cdot M_m}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot M_m} = \\ & = \frac{N_1 \cdot X_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot X_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot X_m \cdot M_m}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_m \cdot M_m} = \langle X \rangle_w. \end{aligned} \quad (20)$$

Seznámili jsme se tedy se dvěma základními typy distribučních funkcí polymerizačních stupňů. Podobně jako se k popisu spojitých náhodných veličin používají některé známé funkce (např. Gaussova funkce popisující normální rozdělení, viz rovnici (15)), existují také funkce, které jsou „oblíbenými“ distribučními funkcemi pro makromolekulární chemii. Tyto funkce můžeme opět najít v literatuře zapsané pomocí jednoho (popř. více) parametrů. Obvykle se přitom tabelují oba typy distribučních funkcí f_n, f_w a odpovídající střední polymerizační stupně $\langle X \rangle_n, \langle X \rangle_w$, a to jako funkce parametrů příslušné distribuce.

Velmi často se předpokládá, že se polymerizační stupně řídí tzv. **Schulzovou–Floryho distribucí**, která je definována vztahy:

$$f_n(X) = (1 - b) \cdot b^{X-1}, \quad (21)$$

$$f_w(X) = (1 - b)^2 \cdot X \cdot b^{X-1}, \quad (22)$$

přičemž b je parametr Schulzovy–Floryho distribuce, reálné číslo, které nabývá hodnot z intervalu $(0, 1)$. Pokud bychom použili výše odvozené vztahy pro $\langle X \rangle_n, \langle X \rangle_w$, získali bychom:

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{1-b}, \quad (23)$$

$$\langle X \rangle_w = \frac{1+b}{1-b}. \quad (24)$$

Podobně pro index polydisperzity pak získáme jednoduše:

$$I = 1 + b. \quad (25)$$

Schulzova–Floryho funkce popisuje například distribuci polymerizačních stupňů vzorku, který by vznikl ideální radikálovou polymerizací s výhradně dispropocionální terminací. Velkým triumfem chemické kinetiky je možnost nalézt vztahy mezi parametrem b a podmínkami, za kterých polymerizace probíhá (koncentrace monomeru/ů, iniciátoru, teplota apod.). Protože parametr b je v přímém vztahu se středními polymerizačními stupni, a tím i s indexem polydisperzity, představuje chemická kinetika nástroj, pomocí kterého lze hodnoty těchto veličin cíleně ovlivňovat.

Pro jiné typy polymerizací jsou vhodnější jiné distribuční funkce. Pro účely letošní chemické olympiády si představíme ještě tzv. **Schulzovu–Zimmovu distribuci**. Tato distribuce je v obecném tvaru definována pomocí dvou parametrů. My ji však uplatníme pouze k popisu takových ideálních radikálových polymerizací, které jsou terminovány výhradně rekombinačním mechanismem. V tomto případě vystupuje ve vztazích pro Schulzovu–Zimmovu distribuci pouze jediný parametr p :

$$f_n(X) = (1-p)^2 \cdot X \cdot p^X, \quad (26)$$

$$f_w(X) = \frac{1}{2} \cdot (1-p)^3 \cdot X^2 \cdot p^X. \quad (27)$$

Podobně jako v předchozím případě lze i nyní odvodit jednoduché vztahy mezi parametrem p a veličinami $\langle X \rangle_n$, $\langle X \rangle_w$, I :

$$\langle X \rangle_n = \frac{2}{1-p}, \quad (28)$$

$$\langle X \rangle_w = \frac{3}{1-p}, \quad (29)$$

$$I = \frac{3}{2}. \quad (30)$$

Použití jednoparametrových distribučních funkcí představuje aproximaci názornou a pedagogicky přívětivou (proto pouze s nimi budeme v letošním ročníku pracovat), v mnoha případech však příliš hrubou. Často se používají dvou- a víceparametrové distribuční funkce, které umožňují zohlednit některé jevy provázející reálné polymerizace (např. současný průběh obou terminačních mechanismů, přenosových reakcí aj.). Obecnější tvar Schulzovy–Zimmovy distribuce a dalších distribučních funkcí (Tungovo–Weibullovo rozdělení, logaritnicko-normální rozdělení aj.) lze nalézt ve specializované literatuře.