

Klasyfikacja koloidów (*kólla* – *klej*; *eidos* – *postać* – gr.)

Koloidy (roztwory koloidalne) są to układy złożone z dwóch faz:

fazy rozproszonej (zawiesiny) oraz ośrodka rozpraszającego (np. woda, alkohol, powietrze).

Cząstki substancji rozproszonej mają wielkość od 1 nm do 500 nm = 0.5 μm (1 nm = 10^{-9} m).

Podział koloidów

- ze względu na fazę rozpraszającą. Jeżeli fazę rozpraszającą stanowi:

wtedy odpowiadające im koloidy to:

woda	alkohol	powietrze
hydrozole	alkazole	aerozole

(**zol** – układ koloidalny w postaci cząstek koloidalnych rozproszonych w cieczy lub gazie).

- ze względu na fazę rozproszoną:

Koloidy fazowe - zbudowane z dużych cząstek (ziaren).

Koloid jest stabilizowany przez ładunek elektryczny gromadzący się na powierzchniach poszczególnych faz.

Koloidy cząsteczkowe - zbudowane z pojedynczych cząsteczek (chem.) o dużych rozmiarach. Koloid taki jest stabilizowany poprzez otaczanie się cząsteczek rozpuszczonego związku chemicznego cząsteczkami rozpuszczalnika (**solwatacja**), np. cząsteczki białka w wodzie.

Koloidy micelarne (asocjacyjne) – w koloidach takich tworzą się agregaty (micele), czyli skupiska wielu drobnych cząstek.

Koloidy można podzielić także ze względu na oddziaływanie pomiędzy cząstkami fazy rozproszonej z cząsteczkami fazy rozpraszającej:

- Koloidy liofilowe - są otoczone cząsteczkami rozpuszczalnika, z którymi oddziałują tworząc trwałą powłokę, np. roztwory białek, skrobi, żelatyny, roztwór kwasu krzemowego.
- Koloidy liofobowe - nie tworzą powłoki z cząsteczek rozpuszczalnika z powodu słabego z nim oddziaływania, np. zawiesiny niektórych metali (np. Ag, Au).

Jeżeli w roztworze koloidalnym fazą rozpraszającą jest woda to mamy układy hydrofilowe i hydrofobowe.

Cząstki zawiesiny elektryzują się poprzez tarcie. Jeżeli ośrodek jest elektrolitem, to stabilność zawiesiny zależy od jej oddziaływania elektrostatycznego z jonami ośrodka.

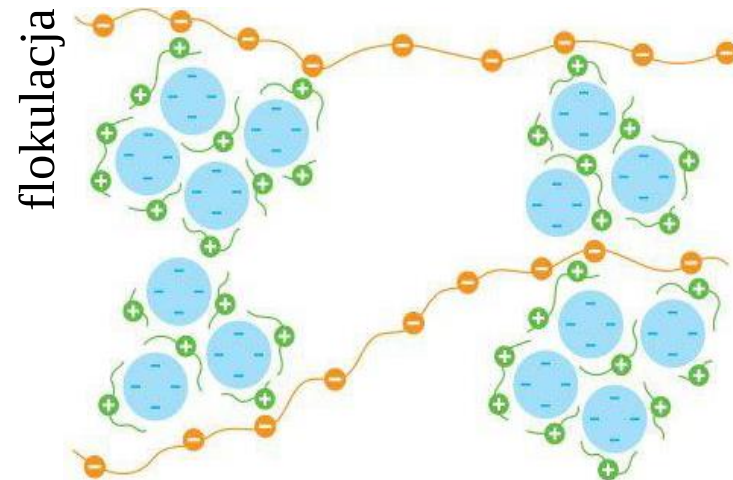
Elektrolit – substancja zdysocjowana w stanie ciekłym, która może przewodzić prąd elektryczny.

- Stabilność koloidu: kompromis pomiędzy siłami przyciągającymi pomiędzy cząstkami a siłami odpychającymi
- Dla koloidów liofobowych (hydrofobowych) zachodzą procesy łączenia się cząsteczek zawieszonych w większe ziarna, czyli tzw. *koagulacja* – łączenia się w zwarte zespoły cząstek (agregaty).

flokulacja - polega na łączeniu się agregatów w jeszcze większe zespoły, pod wpływem dodanych związków wielkocząsteczkowych zwanych flokulantami.

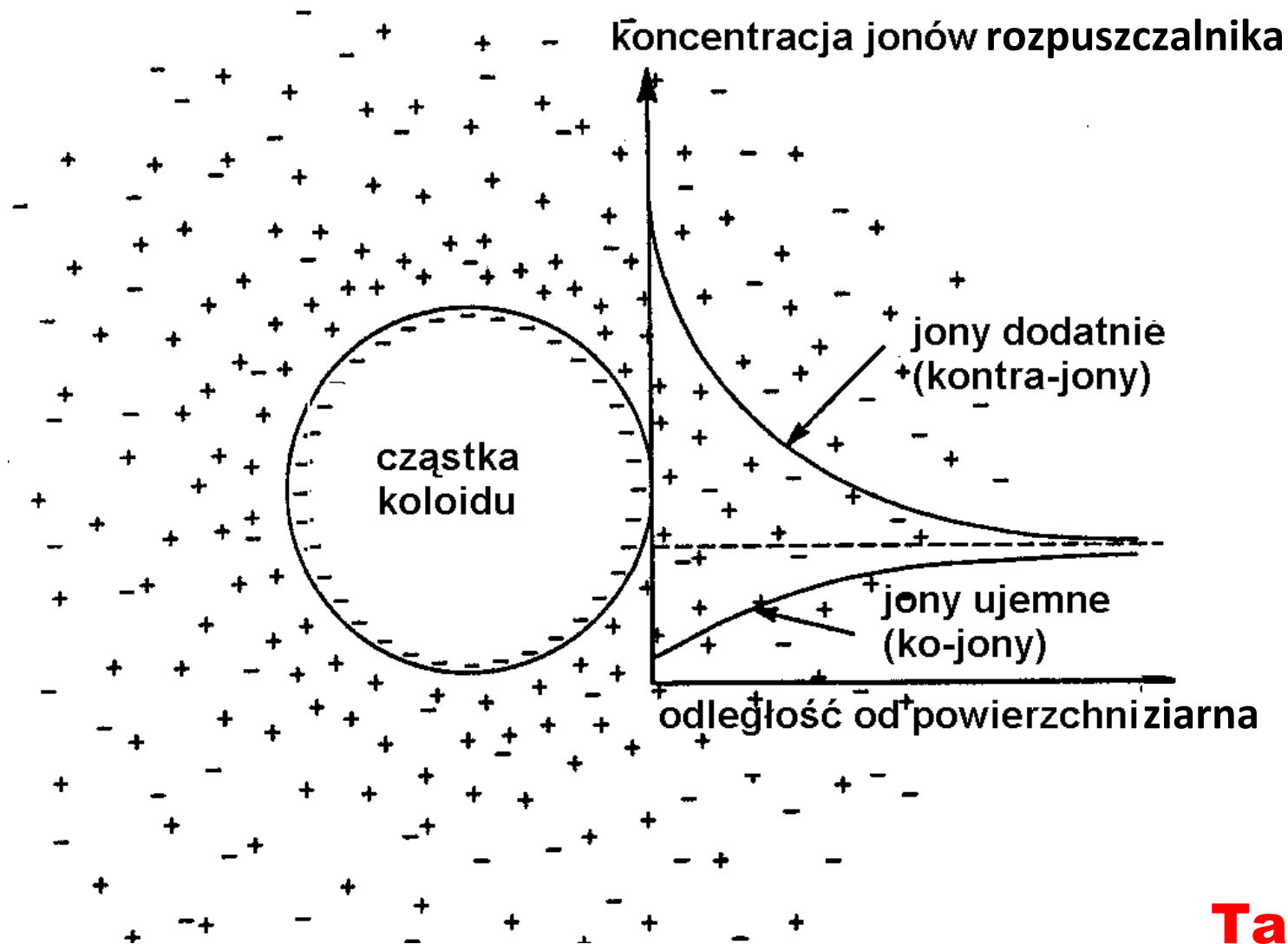
Polega to na adsorpcji łańcuchów makrocząsteczek flokulanta jednocześnie na kilku ziarnach. W wyniku tego powstają kłaczkowate skupiska ziaren, które szybko opadają na dno.

koagulacja → agregaty



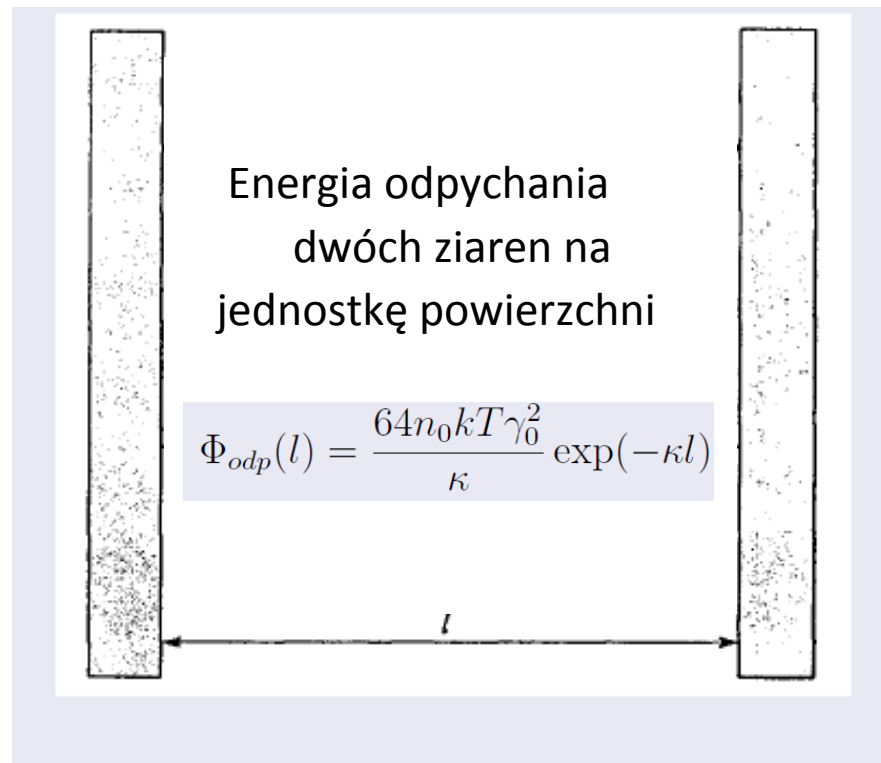
Warstwa podwójna i jej rola w stabilności roztworu koloidalnego

Model Debye'ego-Hückela warstwy podwójnej



Tablica

Dwa ziarna odpychają się



$$\kappa^2 = \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0}}{\epsilon \epsilon_0 kT}$$

- wyprowadzenie: P. C. Hiemenz, „*Principles of Colloids and Surface Chemistry*”, M. Dekker, NY 1977
w ramach modelu dokładniejszego: modelu *Gouy-Chapmana*, gdzie (dla elektrolitu symetrycznego, np. NaCl, KCl)

$$\gamma_0 = \left[\exp\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T}\right) - 1 \right] \left[\exp\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}.$$

Siły van der Waalsa; teoria *DLVO*

(Dierzagin, Landau, Vervey, Overbeek)

Siły van der Waalsa to siły natury elektrycznej, działające między momentami dipolowymi (trwale istniejącymi lub wyindukowanymi) cząsteczek.

Działają one także pomiędzy cząstkami koloidów, ich przyczynek (ujemny – siły są przyciągające!) do całkowitej energii oddziaływania

$$\Phi_{Waal} = -\frac{A}{12\pi} \frac{1}{l^2}.$$

l – odległość; A – tzw. stała Hamakera:

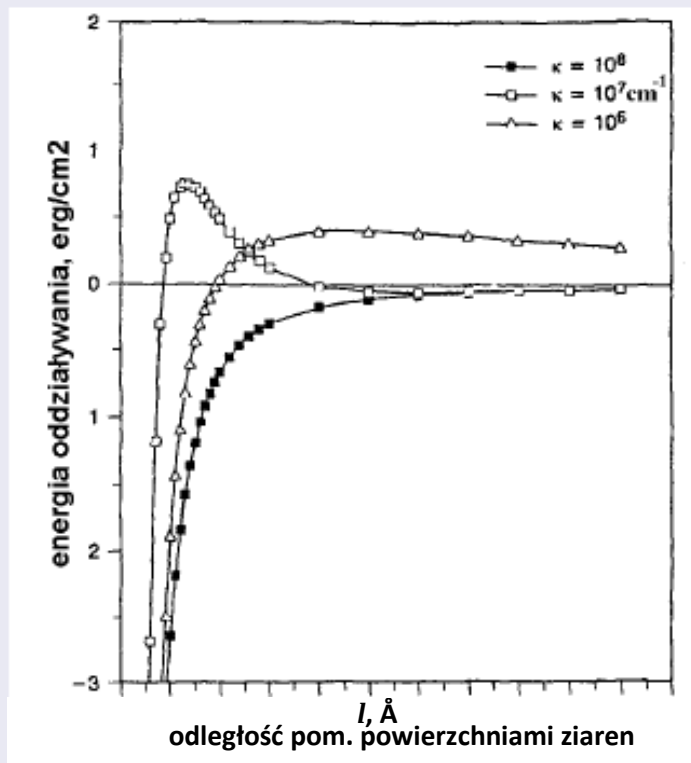
$$A = \left(\frac{\rho N_A \pi}{m_a} \right)^2 \beta.$$

(ρ – gęstość cząstek; m_a ich masa molowa; β – złożony paramet)

całkowita energia oddziaływania

$$\Phi_{\text{całk}} = \Phi_{\text{odp}} + \Phi_{\text{Waals}} = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa l) - \frac{A}{12\pi} \frac{1}{l^2}$$

Całkowita energia oddziaływania pomiędzy dwoma ziarnami/cm²



- $1/\kappa$ to grubość warstwy
- Dla małych κ mamy charakterystyczną barierę potencjału, utrudniającą ewentualną agregację (koagulację i flokulację)
Pokonanie bariery *jest* możliwe, jeżeli cząstki posiadają dostateczną energię kinetyczną.
- Dla dużych κ energia oddziaływania jest ujemna (przyciąganie!) dla dowolnej odległości – to prowadzi do destabilizacji dyspersji.

Destabilizacja dyspersji

Na przykład od wieków było wiadomo, że rzeki u ujścia do morza ulegają zamulaniu (intensywna sedymentacja).

To można tłumaczyć pojawianiem się jonów NaCl (morska woda), których elektryczne oddziaływanie *redukuje grubość warstw podwójnych w zawieszynie sedymentów* (zwiększa κ)

i prowadzi do tworzenia się agregatów i ich sedymentacji.

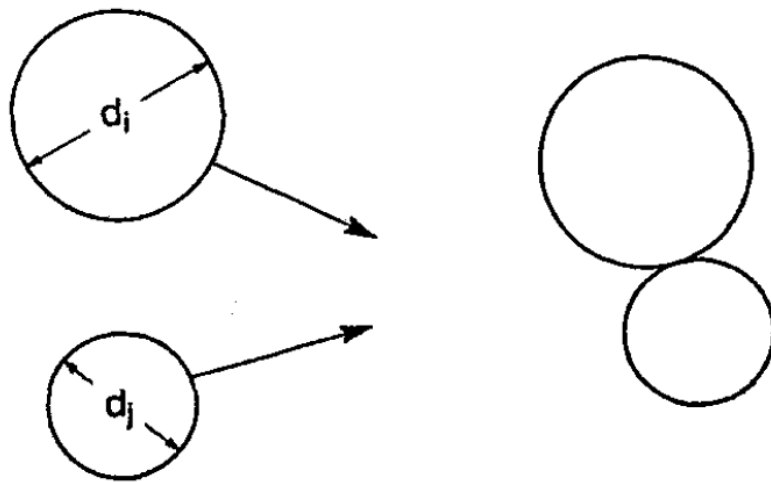
prawo Schulza-Hardy'ego mówi, że

**KOAGULACJA JEST TYM SZYBSZA IM WIĘKSZA JEST
WARTOŚCIOWOŚĆ KONTRA-JONÓW.**

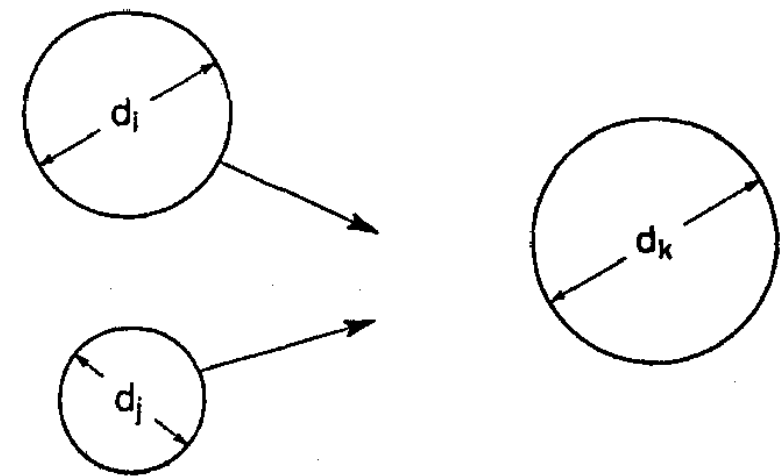
Zderzenia cząstek; szybka koagulacja

Zderzenia cząstek następują w wyniku:

- sił (ścianania) tarcia lepkiego, pomiędzy warstwami w przepływach laminarnych;
- mieszania turbulentnego (b. istotnego dla cząstek o średnicy $> 1\mu\text{m}$);
- ruchów Browna (b. istotnych dla cząstek o średnicy $< 1\mu\text{m}$)
- tzw. sedymentacji różnicowej, kiedy stosunkowo duże cząstki osadzają się (opadają) z różnymi prędkościami i zderzają ze sobą.

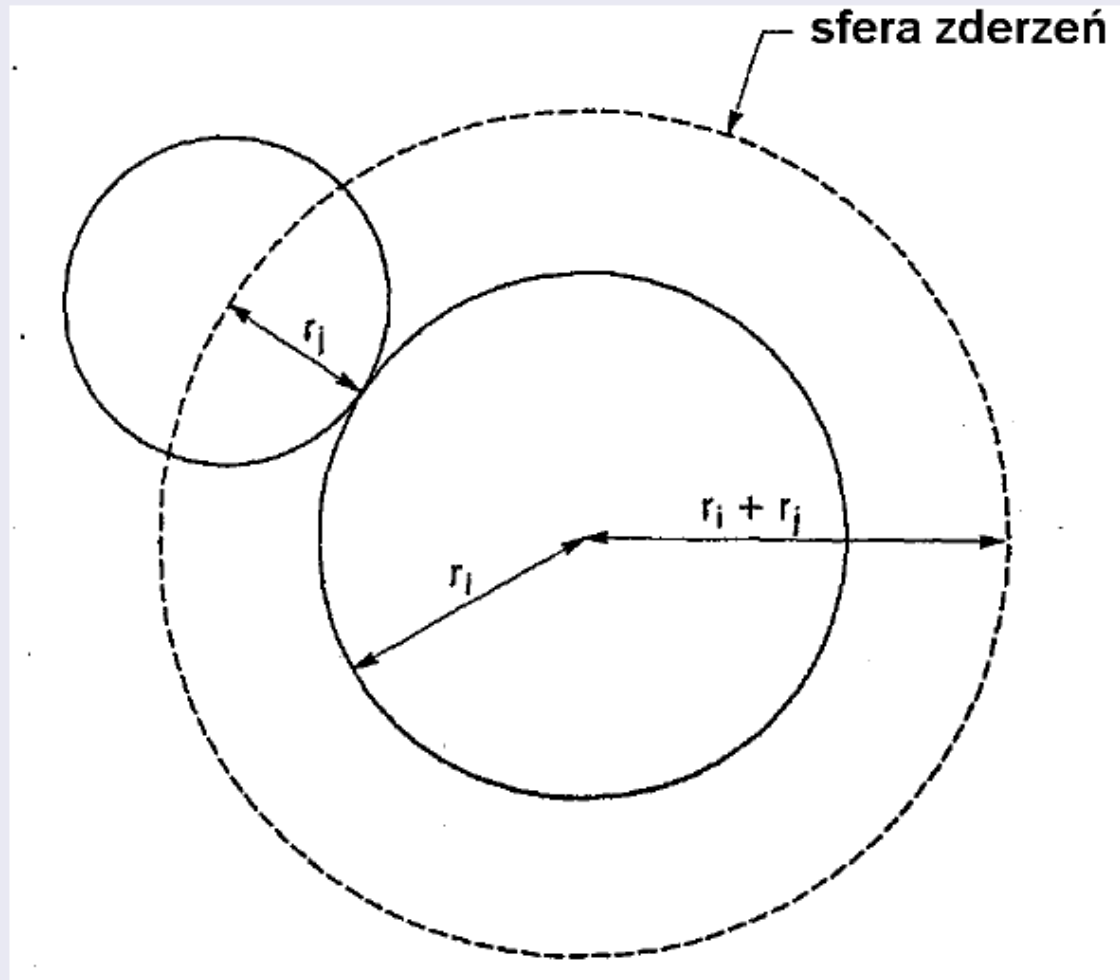


Zderzenia prowadzące do koagulacji cząstek stałych



Zderzenia prowadzące do koagulacji cząstek cieczej.

Sfera zderzeń wokół cząstki typu i .



Sfera zderzeń – objętość

kontrolna – dla cząstki i zderzającej się z cząstkami j to sfera o promieniu $r_i + r_j$. Każda cząstka j przechodząca przez jej powierzchnię musi doznać kontaktu z cząstką i .

Jakie są – mogą być – skale czasowe ewentualnych procesów koagulacyjnych?

Rozważamy *monodispersję* – zbiór identycznych *cząstek pierwotnych*. W wyniku zderzeń (im ich więcej tym bardziej dyspersja jest niestabilna) powstają pierwsze agregaty, które z kolei „kontaktują się” z cząstkami pierwotnymi oraz z innymi agregatami.

Jeżeli dyspersja jest bardzo niestabilna, to mówimy o *szybkiej koagulacji*,

którą rządzą proste prawa dynamiki molekularnej.

szybkość zderzeń N_{ij} pomiędzy cząstkami typu i i j (ich liczba w jednostce objętości na jednostkę czasu) jest proporcjonalna do ich

(1) koncentracji (liczb na jednostkę objętości) n_i i n_j ,

(2) *funkcji częstości zderzeń* $\beta(r_i, r_j)$ ($r_{i,j}$ – promienie cząstek)

$$N_{ij} = \beta(r_i, r_j) n_i n_j. \quad [\beta] = m^3/s$$

Układ równań kinematycznych:
$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{V_i + V_j = V_k} \beta(r_i, r_j) n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta(r_i, r_k) n_i$$

Funkcja częstości zderzeń dla różnych mechanizmów agregacji

- laminarne ścinanie

$$\beta(r_i, r_j)_{lam} = \frac{4}{3}(r_i + r_j)^3 \frac{\partial u}{\partial z} \quad \textbf{- Tablica}$$

- mieszanie turbulentne

$$\beta(r_i, r_j)_{turb} = 1,294(r_i + r_j)^3 \left(\frac{\epsilon}{\nu}\right)^{1/2},$$

ϵ to średnia strata energii na jedn.masy , $\nu = \mu/\rho$.

- ruchy Browna

$$\beta(r_i, r_j)_{Brown} = \frac{2kT}{3\mu}(r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j}\right),$$

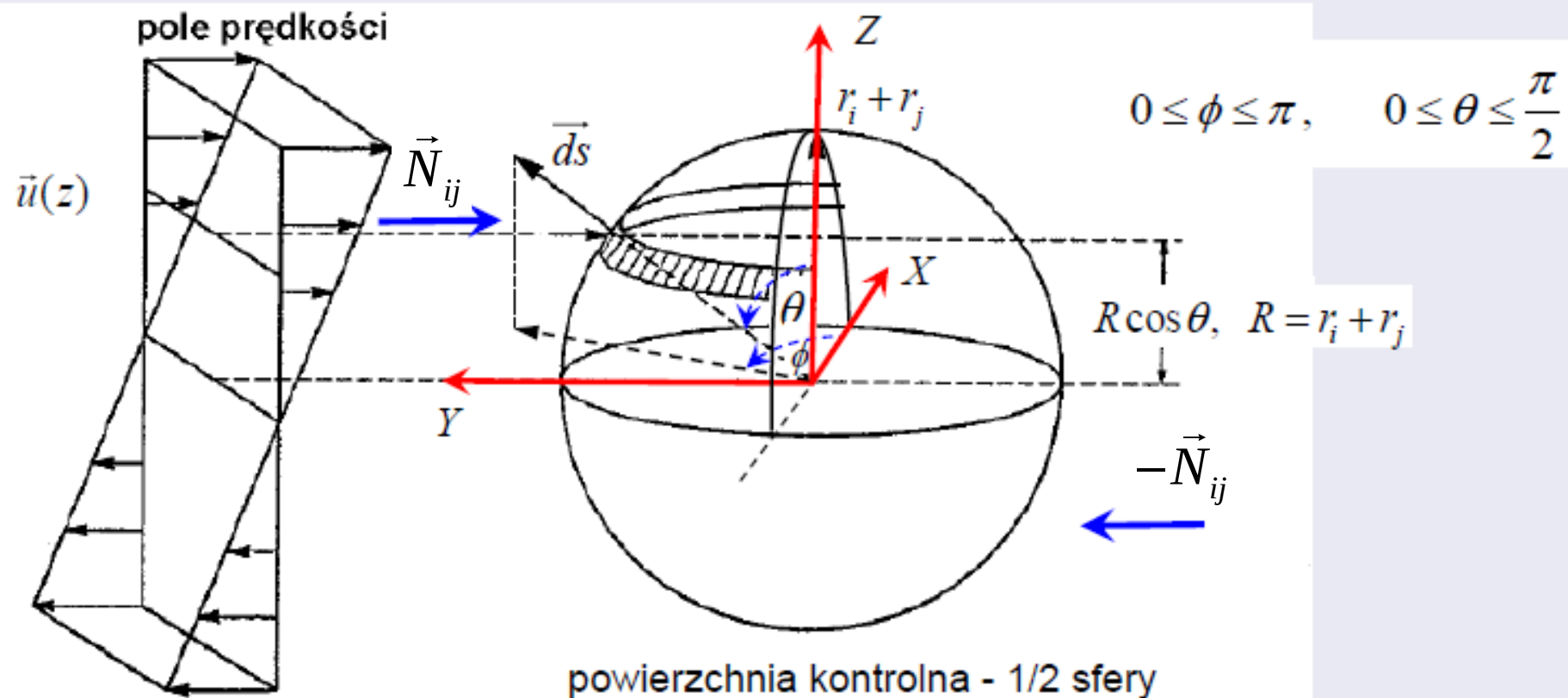
- dla sedymentacji różnicowej

$$\beta(r_i, r_j)_{sed} = \pi(r_i + r_j)^2 |v_i - v_j| \quad \textbf{- Tablica}$$

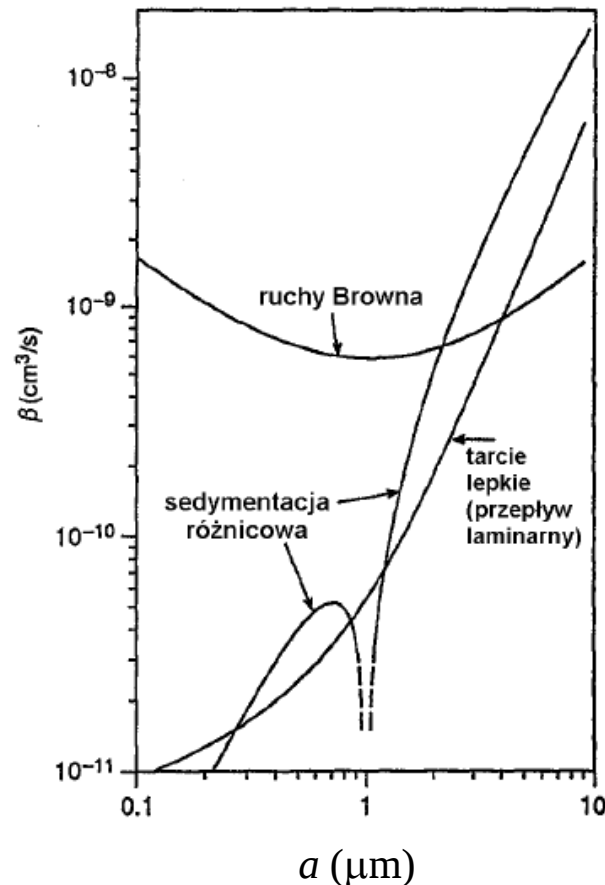
gdzie v_i i v_j to (zróżnicowane) prędkości cząstek klas i i j .

Koagulacja w wyniku laminarnego ścinania

Trójwymiarowa sfera zderzeń w dwuwymiarowym polu prędkości.



Funkcja częstości zderzeń dla różnych mechanizmów agregacji



Funkcje częstości zderzeń cząstki o promieniu $1\mu\text{m}$, zderzającej się z innymi cząstkami o średnicy a w powietrzu.

W przypadku ruchów Browna obliczenia są szczególnie proste, bo $\beta(r_i, r_j) \approx \text{const.}$

Tablica

Koagulacja powolna

Powyższe wyprowadzenia ignorowały jakiekolwiek przeszkody w procesach koagulacji (np. bariera potencjału).

W praktyce zawsze – mniejsze czy większe – takie przeszkody występują.

Jeżeli do rozważań włączyć energię interakcji $\Phi_{\text{całk}}$ to można – dla ruchów Browna i dla cząstek o tym samym promieniu R – wyliczyć tzw. *funkcję stabilności* dyspersji W (jest to wpływ bariery potencjału):

$$W = 2R \int_{2R}^{\infty} \exp \left(\frac{\Phi_{\text{całk}}}{kT} \right) \frac{dr}{r^2}.$$

$1/W$ to stosunek liczby rzeczywistych, zakończonych sukcesem (koagulacją) zderzeń, do liczby zderzeń wynikających z prezentowanego powyżej modelu szybkiej koagulacji.

$1/W$ to *efektywność zderzeń*

Innym mechanizmem przeszkadzającym w ewentualnej koagulacji jest tzw. *opóźnienie hydrodynamiczne*.

Dwie bliskie sobie cząstki muszą – przed całkowitym zespoleniem – „wycisnąć” spomiędzy siebie znajdujący się tam płyn, a to wymaga pokonania oporów lepkich, zwłaszcza w hydrozolah.

Uwzględnienie tych wszystkich efektów „przeszkadzających” wymagałoby wprowadzenia tzw. *funkcji wydajności zderzeń*,
tzw. *funkcji alfa*. Równanie dynamiczne można zapisać w postaci

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{V_i+V_j=V_k}^{\infty} \alpha(r_i, r_j) n_i n_j \beta(r_i, r_j) n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} \alpha(r_i, r_k) \beta(r_i, r_k) n_i,$$

gdzie $\alpha(r_i, r_j)$ to prawdopodobieństwo „sukcesu” w zderzeniu dwóch cząstek klasy i i j .

Funkcja α obejmuje wpływy bariery potencjału i opóźnienia hydrodynamicznego.

W przypadku gdy to ostatnie może być zaniedbane funkcja α to po prostu $1/W$.