

Charakterystyka ogólna układów koloidalnych 1

Pojęcie koloidu (greckie $\chi\acute{o}\lambda\lambda\alpha$ — klej) zostało wprowadzone do chemii przez GRAHAMA (1861), dla określenia grupy substancji o właściwościach podobnych do kleju. Wprawdzie jeszcze wcześniej Faraday (1857) wykrył zjawisko rozpraszania światła przez roztwór koloidalny złota, jednakże dopiero Graham dokonał pierwszego rozróżnienia pomiędzy roztworami prawdziwymi a roztworami koloidalnymi.

Według Grahama, roztwory prawdziwe powstają przez rozpuszczenie substancji krystalicznej, której cząsteczki mają dużą szybkość dyfuzji oraz zdolność do przechodzenia przez błony półprzepuszczalne (dializa).

Roztwory koloidalne powstają przez rozpuszczenie jedynie takiej substancji, której cząsteczki mają małą szybkość dyfuzji i nie ulegają dializie. Roztwory koloidalne Graham nazwał *zólami*. Zanim znacznie później wykryto, że roztwory koloidalne można także otrzymać z substancji krystalicznej a koloidy mogą również istnieć w stanie krystalicznym, głoszone pogląd, że substancje znajdujące się w stanie koloidalnym, stanowią pewną odmianę alotropową tej substancji.

Wiele badań przeprowadzonych pod koniec XIX i XX wieku zachowało swoją ważność. Sto lat temu (1869) TYNDALL badając odkryte przez Faradaya zjawisko rozproszenia światła przez roztwory koloidalne, stwierdził, że światło rozproszone jest spolaryzowane — *efekt Tyndalla*. Efekt Tyndalla został potem wkrótce wyjaśniony teoretycznie przez Rayleigha (1871).

EFEKT
TYNDALLA

Po wynalezieniu w 1903 r. ultramikroskopu, rozpoczęto obserwację ruchu cząstek koloidalnych (jako punktów świetlnych na czarnym tle), a zwłaszcza szybkości ich przesuwania się — *ruchy Browna*. Pojawiło się pytanie, czy istniejąca już w tym czasie kinetyczna teoria gazów Boltzmanna przewidująca

określone wartości średnich energii i szybkości poruszających się cząsteczek, stosuje się do cząstek koloidalnych. Obserwowane bowiem w ultramikroskopie szybkości cząstek były znacznie niższe od szybkości cząsteczek przewidywanych przez teorię kinetyczną Boltzmanna.

Zagadnienie to wyjaśnili EINSTEIN i SMOLUCHOWSKI (1905), którzy wykazali, że obserwowane ruchy cząstek koloidalnych (ruchy Browna) nie są identyczne z cząsteczkowymi ruchami cząstek, lecz przedstawiają jedynie wypadkowe przesunięcia z bardzo szybkich, niezauważalnych w ultramikroskopie ruchów. Pomiary tych przesunięć umożliwiły zresztą przeprowadzenie pierwszego wyznaczenia liczby Avogadra.

Długo trwał spór o to, czy roztwory koloidalne należy traktować jako układy homogeniczne (jednofazowe) czy też heterogeniczne (wielofazowe). Pytanie to wyłoniło się po ustaleniu, że wymiary cząstek koloidalnych wahają się w granicach od 10 Å do 2000 Å.

Dopiero Ostwald (1907) wykazał, że pytanie to jest niewłaściwie sformułowane, gdyż roztwory koloidalne zajmując pośrednie miejsce pomiędzy roztworami prawdziwymi a zawiesinami, mogą wykazywać rozmaite właściwości, w zależności od posiadanych rozmiarów cząstek koloidalnych. Pytanie to straciło swój sens zwłaszcza po wykryciu, że niektóre roztwory koloidalne są roztworami o rozproszeniu cząsteczkowym, ale zawierającym bardzo duże cząsteczki chemiczne (makrocząsteczki).

Właściwości roztworów koloidalnych różnią się od właściwości roztworów prawdziwych tylko w sposób fizyczny — wynika to z wielkości, kształtu oraz bardzo rozwiniętej powierzchni cząstek koloidalnych.

Pojęcie układu koloidalnego

Zanim zdefiniujemy układ koloidalny, wprowadzimy kilka pojęć wstępnych.

Przez układ dyspersyjny będziemy rozumieli ośrodek rozpraszający wraz z zawartą w nim substancją rozproszoną.

Jeżeli substancja rozproszona stanowi zbiór cząstek tej samej wielkości, to taki układ dyspersyjny określamy jako *monodispersyjny*. Gdy cząstki substancji rozproszonej mają różne rozmiary, mówimy o układzie *polidispersyjnym*.

Jeżeli wszystkie cząstki substancji rozproszonej mają ten sam kształt (np. wszystkie cząstki występują pod postacią pręcików, blaszek lub kulek, itp.), to układ taki będziemy nazywać układem *jednopostaciowym*. W przypadku wystąpienia w danym układzie dyspersyjnym cząstek koloidalnych o różnych kształtach otrzymujemy układ *wielopostaciowy*. Oczywiście mogą istnieć układy jednopostaciowe-monodispersyjne, jednopostaciowe-polidispersyjne, wielopostaciowe-polidispersyjne itp.

Dowolną cząstkę będziemy uważali za koloidalną, jeżeli jej liniowe rozmiary zawarte są w granicach od 10 Å do 2000 Å.

CZĄSTKA
KOLOIDALNA

Układem koloidalnym będziemy nazywać każdy układ dyspersyjny, w którym cząstki substancji rozproszonej odpowiadają rozmiarom cząstek koloidalnych.

UKŁAD
KOLOIDALNY

Układ koloidalny będziemy także nazywać *roztworem koloidalnym*, gdy ośrodkiem rozpraszającym będzie rozpuszczalnik w stanie ciekłym.

ROZTWÓR
KOLOIDALNY

Substancję występującą w stanie rozdrobnienia koloidalnego będziemy nazywać *substancją koloidalną*, pamiętając o tym, że jest to określenie umowne, gdyż koloid to stan a nie substancja.

Podział układów koloidalnych

Układy koloidalne klasyfikowano za pomocą różnych schematów w zależności od tego, jakie kryterium podziału brano pod uwagę. Na ogół każdą substancję można (w odpowiednich warunkach) przeprowadzić w stan koloidalny. Niektóre jednak substancje przechodzą w stan koloidalny w sposób samorzutny; ten rodzaj układów koloidalnych określamy mianem *koloidów asocjacyjnych*. W przeciwieństwie do nich rozróżniamy *koloidy dyspersyjne* — są to układy, w których substancję rozproszoną otrzymuje się przez wymuszone rozdrobnienie.

KOLOIDY
ASOCJACYJNE
I DYSPERSYJNE

Ostwald podzielił układy koloidalne według stanu skupienia ośrodka rozpraszającego i substancji rozproszonej (stan gazowy, ciekły i stały). Podział układów koloidalnych ze względu na stan skupienia przedstawiono w tabeli 7.1.

W morfologicznych badaniach układów koloidalnych ważny jest kształt cząstek koloidalnych, który określa się przez podanie trzech wymiarów x , y i z (długość, szerokość i wysokość). Biorąc pod uwagę kształt cząstek, koloidy można podzielić na *izometryczne* ($x = y = z$, np. kulki, sześciany itp.) oraz *anizometryczne* ($x \neq y \neq z$, np. pręciki, płytki itp.).

KOLOIDY
IZOMETRYCZNE
I ANIZOME-
TRYCZNE

Jeżeli za podstawę podziału wziąć powinowactwo cząstek koloidalnych („substancji rozpuszczonej”) do rozpuszczalnika (ośrodka rozpraszającego), to można wyróżnić koloidy liofilowe i liofobowe (hydrofilowe i hydrofobowe, gdy ośrodkiem rozpraszającym jest woda).

Koloidy liofilowe mają duże powinowactwo do rozpuszczalnika — cząstki koloidalne otaczają się otoczką solwacyjną, która jest czynnikiem nadającym im trwałość.

KOLOIDY
LIOFILOWE
I LIOFOBOWE

Koloidy liofobowe, gromadzące raczej na swojej powierzchni ładunek elektryczny, mają znacznie mniejsze powinowactwo do rozpuszczalnika i nie otaczają się otoczką solwacyjną.

Tabela 7.1

Podział układów koloidalnych ze względu na stan skupienia

Ośrodek rozpraszający	Substancja rozproszona	Rodzaj koloidu	Przykłady	Nazwa szczegółowa koloidu
gaz	gaz	aerozole (gazozole)	—	nie istnieje
	ciecz		mgła, chmury	aerozole ciekłe (mgły koloidalne)
	ciało stałe		dym, kurz	aerozole stałe (dymy koloidalne)
ciecz	gaz	zole, roztwory koloidalne	piana mydlana	piany
	ciecz		mleko, białko	lizozole, emulsje (emulsoidy)
	ciało stałe		zole tlenków metali, wodorotlenków	zawiesiny koloidalne (suspensoidy)
ciało stałe	gaz	pirozole	pumeks	piany stałe
	ciecz		kwarc mleczny	piany stałe (emulsje stałe)
	ciało stałe		szkło rubinowe, perły fosforowe	zole stałe

Niektóre cząsteczki chemiczne (białka, węglowodany i inne) mają rozmiary cząstek koloidalnych — są to tzw. makrocząsteczki. Jeżeli w układzie koloidalnym substancję rozproszoną stanowią pojedyncze makrocząsteczki, to mówimy o *koloidzie cząsteczkowym*.

KOLOIDY
CZĄSTECZKOWE

Podziały te można by mnożyć — nie jest to jednak konieczne. Sama bowiem nazwa nie może nam szczegółowo scharakteryzować wszystkich właściwości danego układu koloidalnego. Jeżeli mamy układ koloidalny, to charakteryzujemy go w sposób jednoznaczny podając:

- liczbę cząstek koloidalnych w jednostce objętości;
- wielkość cząstek koloidalnych;
- budowę cząstek koloidalnych.

Masy cząsteczkowe substancji koloidalnych

Układy koloidalne jednopostaciowe i monodispersyjne spotyka się bardzo rzadko. Zwykle występują układy jednopostaciowe, ale polidispersyjne. Ko-

nieczne jest rozstrzygnięcie, co należy rozumieć przez masę cząsteczkową substancji rozproszonej; poszczególne bowiem cząstki koloidalne mając różną wielkość różnią się także swoimi masami cząsteczkowymi. Dla takiego układu można określić jedynie pewne średnie masy cząsteczkowe.

Rozważmy układ koloidalny, jednopostaciowy, polidispersyjny, w którym występuje „i” różnych rodzajów wielkości cząstek koloidalnych; każda o masie cząsteczkowej M_i . Niech liczba cząstek koloidalnych o masie cząsteczkowej M_i wynosi n_i . Całkowita masa wszystkich cząstek koloidalnych m wynosi:

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_i M_i = \sum_i n_i M_i \quad (7.1)$$

Oznaczmy liczbę wszystkich cząstek koloidalnych przez n :

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_i n_i \quad (7.2)$$

Dzieląc całkowitą masę cząstek koloidalnych przez ich liczbę, otrzymujemy tzw. *średnią liczbowo masę cząsteczkową* $\bar{M}_n$:

$$\bar{M}_n = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

(7.3)

ŚREDNIA
LICZBOWO
MASA
CZĄSTECZKOWA

Wyrażając masę cząsteczkową substancji rozproszonej przez średnią liczbowo masę cząsteczkową $\bar{M}_n$ rozkładamy całkowitą masę substancji rozproszonej na wszystkie cząstki. Poszczególne cząstki koloidalne są w średniej liczbowo masie cząsteczkowej reprezentowane proporcjonalnie do swojego liczbowego udziału w całkowitej liczbie cząstek koloidalnych. Średnią liczbowo masę cząsteczkową uzyskuje się z pomiarów ebuliometrycznych, kriometrycznych i osmotycznych.

Niektóre wszakże właściwości układów koloidalnych (np. rozproszenie światła) zależą od stężenia wagowego substancji rozproszonej w 1 cm^3 . W tych przypadkach konieczne jest posługiwanie się tzw. *średnią wagowo masą cząsteczkową* $\bar{M}_w$, zdefiniowaną równaniem:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

(7.4)

ŚREDNIA
WAGOWO
MASA
CZĄSTECZKOWA

Poszczególne rodzaje cząstek koloidalnych wnoszą tu swój udział nie w zależności od liczby cząstek, ale proporcjonalnie do swojego udziału wagowego. Metodą wiskozymetryczną otrzymuje się tzw. *średnią lepkościowo (wiskozy-*

ŚREDNIA
LEPKOŚCIOWO
MASA
CZĄSTECZKOWA

metrycznie) masę cząsteczkową, $\bar{M}_v$ (patrz równanie 7.30). Stosunki wartości poszczególnych mas cząsteczkowych polimerów, są miarą ich policzasteczkości.

Przykład

Niech układ koloidalny (jednostanowy i polidispersyjny) zawiera tylko dwa rodzaje cząsteczek koloidalnych, takich, że:

$$n_1 = 1 \quad M_1 = 100\,000$$

$$n_2 = 100 \quad M_2 = 1000.$$

Obliczyć średnie masy cząsteczkowe: liczbową $\bar{M}_n$ i wagową $\bar{M}_w$.

Zgodnie z równaniami (7.3) i (7.4) mamy:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}{n_1 + n_2} = \frac{100\,000 + 100 \cdot 1000}{1 + 100} = 2000$$

$$\bar{M}_w = \frac{n_1 \cdot M_1^2 + n_2 \cdot M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 \cdot M_2} = \frac{1 \cdot 10^{10} + 100 \cdot 10^6}{1 \cdot 10^5 + 100 \cdot 10^3} = 50\,500$$

Wynika stąd, że jedna cząstka o bardzo dużej masie ($M_1 = 10^5$) wnosi bardzo niewielki wkład do średniej liczbowej masy cząsteczkowej, natomiast bardzo duży udział do średniej masy wagowej.

Przykłady typowych mas cząsteczkowych substancji koloidalnych przedstawiono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2

Masy cząsteczkowe substancji rozproszonej w typowych układach koloidalnych

Substancja rozproszona	Rozpuszczalnik	Masa cząsteczkowa
insulina	woda	41 000
hemoglobina	„	67 000
katalaza	„	250 000
ureaza	„	470 000
wirus mozaiki tytoniowej	„	31 000 000

Metody otrzymywania i oczyszczania układów koloidalnych

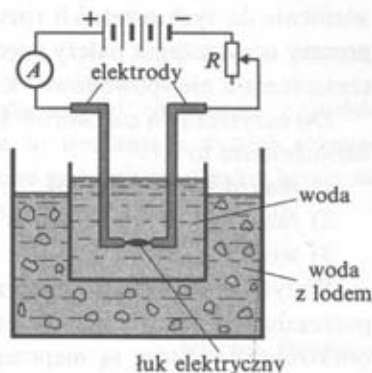
Istnieje wiele metod otrzymywania układów koloidalnych. Dobór metody zależy od stanu skupienia ośrodka rozpraszającego i substancji rozproszonej. W przypadku substancji wielocząsteczkowych, wystarczy rozpuścić daną

substancję w odpowiednim rozpuszczalniku (np. polistyren w benzenie). W ten sposób otrzymuje się koloidy cząsteczkowe.

Metody otrzymywania układów koloidalnych można w ogólności podzielić na dwie grupy:

- 1) metody dyspersyjne,
- 2) metody kondensacyjne.

W metodach dyspersyjnych przeprowadza się rozdrobnienie danej substancji aż do osiągnięcia rozdrobnienia koloidalnego bądź w sposób mechaniczny (np. młyny koloidalne) bądź też elektryczny (łuk elektryczny). W młynach koloidalnych przeprowadza się rozdrobnienie zwykle w ośrodku rozpraszającym, przy czym bardzo często dodaje się niewielkich ilości stabilizatora — tj. substancji stabilizującej dany układ koloidalny. Za pomocą łuku elektrycznego (rys. 7.1) otrzymuje się na ogół zole metali, tlenków metali, koloidalny grafit itp.



Rys. 7.1. Otrzymywanie rozkładów koloidalnych w łuku elektrycznym

Jedną z metod dyspersyjnych wykorzystuje się dla otrzymania rozkładów koloidalnych ultradźwięki, tj. drgania akustyczne o częstotliwości rzędu 20 000 Hz. Metodą ultradźwiękową można np. otrzymywać rozkłady koloidalne barwników, krochmalu, gipsu itp. Pewną odmianą metod dyspersyjnych jest *peptyzacja*, polegająca na dodaniu do nierozpuszczalnego osadu substancji pewnej ilości tzw. *peptyzatora*, tj. substancji, pod wpływem której nierozpuszczalny osad przechodzi w rozkład koloidalny. Działanie peptyzatorów nie polega na zwiększeniu rozdrobnienia substancji, a jedynie na rozdzieleniu niejako „zlepionych” cząstek koloidalnych. Działanie to zawdzięcza peptyzatory silnym właściwościom adsorpcyjnym.

W metodach kondensacyjnych otrzymuje się rozdrobnienie koloidalne substancji rozproszonej przez łączenie pojedynczych cząsteczek chemicznych w agregaty aż do osiągnięcia rozmiarów cząstek koloidalnych. Są to zwykle metody polegające na przeprowadzaniu operacji chemicznych, takich jak:

- polimeryzacja,
- zmniejszanie rozpuszczalności (np. otrzymywanie koloidalnego roztworu siarki w wodzie przez wlewanie do wody nasyconego roztworu siarki w alkoholu),
- redukcja (np. jonów metali szlachetnych),
- utlenianie (np. koloidalną siarkę można otrzymać przez utlenienie H_2S za pomocą powietrza),
- hydroliza (np. wodorotlenków metali jak $Zr(OH)_4$),
- wymiana (np. $AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$).

Jak zobaczymy później, trwałość roztworów koloidalnych uzależniona jest w dużej mierze od ilości zanieczyszczeń; szczególnie niepożądane są zanieczyszczenia elektrolitami. Z tego względu konieczna jest znajomość metod oczyszczania roztworów koloidalnych. Metody te różnią się znacznie od metod stosowanych przy oczyszczaniu roztworów prawdziwych, gdyż w przeciwieństwie do tych ostatnich roztwory koloidalne nie są układami stabilnymi; procesy oczyszczania należy więc prowadzić w ten sposób, by oddzielić zanieczyszczenia a nie spowodować koagulacji (patrz str. 556).

Do oczyszczania roztworów koloidalnych stosuje się kilka metod, z których najważniejsze to:

- 1) *dializa (elektrodializa)*,
- 2) *filtracja (ultrafiltracja)*,
- 3) *wymiana jonowa*.

Wszystkie te metody wykorzystują właściwości niektórych błon półprzepuszczalnych (membran), przez które łatwo przechodzą zanieczyszczenia (elektrolity), a które są nieprzepuszczalne dla cząstek koloidalnych. W tzw. *DIALIZA dializatorach* po jednej stronie membrany znajduje się zanieczyszczony roztwór koloidalny, zaś druga strona omywana jest czystym rozpuszczalnikiem (ośrodkiem dyspersyjnym), do którego poprzez membranę przechodzą zanieczyszczenia. Dla przyspieszenia tego procesu często stosuje się jeszcze pole elektryczne (tzw. *elektrodializa*) — ruch jonów elektrolitu stanowiącego zanieczyszczenia roztworu koloidalnego ulega w polu elektrycznym przyspieszeniu, w wyniku czego długotrwały proces dializy znacznie się skraca.

WYMIANA
JONOWA

*Na innej zasadzie działają oczyszczająco tzw. *wymieniacze jonowe* (patrz str. 486). Wymieniają one jony elektrolitu, będącego zanieczyszczeniem, na jony wodorowe (kationity) lub wodorotlenowe (anionity). Wystarczy zatem zanieczyszczony roztwór koloidalny doprowadzić do kontaktu z mieszaniną kationitu i anionitu a uzyska się bardzo wysoki stopień oczyszczenia.

Właściwości kinetyczne układów koloidalnych **2**

Do roztworów koloidalnych, mimo że różnią się od roztworów prawdziwych nie tylko w sposób fizyczny — różnice te wynikają z dużych rozmiarów cząstek koloidalnych — można stosować te same prawa fizykochemiczne oraz podobne metody badawcze jak dla roztworów prawdziwych.

Ruchy Browna

W r. 1827 angielski botanik BROWN zauważył pod mikroskopem, że koloidalne cząstki pyłu w wodzie, znajdują się w nieustannym chaotycznym ruchu. Ruchy te, nazwane na cześć odkrywcy *ruchami Browna*, zostały wyjaśnione dopiero przez Einsteina i Smoluchowskiego (1905). Przyjęli oni, że *obserwowane przesunięcia translacyjne cząstek koloidalnych stanowią wypadkową bardzo wielu przesunięć zachodzących w najrozmaitszych kierunkach*. Każde przesunięcie wynika stąd, że wypadkowy moment pędu, związany ze zderzeniami cząstki koloidalnej z wieloma cząsteczkami ośrodka rozpraszającego, nie jest równy zeru.

RUCHY
BROWNA

Dla cząstki koloidalnej w kształcie kuli o promieniu r , w warunkach spełnienia prawa Stokesa (o sile tarcia w ośrodkach lepkich; równanie 7.9) kwadrat średniego przesunięcia cząstki koloidalnej $\bar{x}^2$ w czasie t wynosi:

$$\frac{\bar{x}^2}{t} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A}$$

gdzie: η jest lepkością ośrodka, zaś N_A liczbą Avogadra.

Warto tu wspomnieć, że równanie to stało się podstawą dla pierwszego doświadczalnego wyznaczenia liczby Avogadra.

Oprócz translacyjnych ruchów Browna istnieją także ruchy Browna obrotowe, wynikające stąd, że cząstka koloidalna, przekraczająca znacznie rozmiarami cząsteczki ośrodka rozpraszającego, może w wyniku zderzeń uzyskać także wypadkowy obrotowy moment pędu, różny od zera.

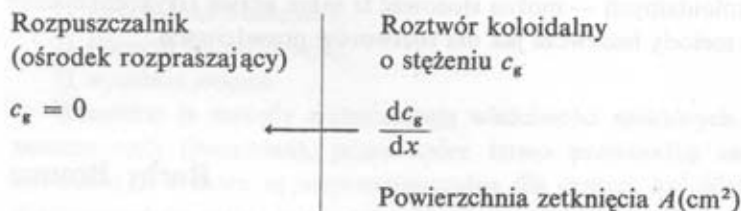
Oprócz ruchów Browna jedną z bardzo ważnych właściwości roztworów koloidalnych jest dyfuzja.

Dyfuzja w układach koloidalnych

DYFUZJA
W ROZTWORACH
KOLOIDALNYCH

Mianem dyfuzji określamy ruch cząstek substancji pod wpływem różnicy stężeń pomiędzy różnymi częściami roztworu.

Wyobraźmy sobie hipotetyczną granicę zetknięcia pomiędzy rozpuszczalnikiem (ośrodek rozpraszający) a roztworem koloidalnym o stężeniu gramowym c_g ($g \cdot cm^{-3}$).



Ponieważ stężenie cząstek substancji rozproszonej w rozpuszczalniku jest równe zeru, rozpocznie się wędrówka cząstek koloidalnych z roztworu do rozpuszczalnika. *Spadek stężenia na jednostkę długości x , w kierunku od roztworu do rozpuszczalnika, nazywamy gradientem stężenia i oznaczamy przez $\frac{dc_g}{dx}$.*

Zgodnie z pierwszym *prawem FICKA*

PRAWO
FICKA

szybkość dyfuzji, czyli ilość gramów substancji rozproszonej przeniesiona przez granicę zetknięcia w jednostce czasu, jest proporcjonalna do gradientu stężenia $\frac{dc_g}{dx}$ oraz do powierzchni zetknięcia A :

$$\frac{dm}{dt} = -DA \cdot \frac{dc_g}{dx}$$

(7.5)

W równaniu tym D oznacza *współczynnik dyfuzji*, który podaje jaką masę substancji rozpuszczonej przedyfunduje przez powierzchnię 1 cm^2 , w ciągu 1 sek pod wpływem gradientu stężenia równego $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}/\text{cm}$. Znak „-” w tym równaniu pochodzi stąd, że gradient stężenia (jako wektor) jest w tym przypadku wielkością ujemną; dla otrzymania dodatniej wartości D , należało w równaniu (7.5) postawić znak „-”. Dla danego rozpuszczalnika współczynnik dyfuzji jest wielkością obrazującą tendencję cząstki koloidalnej do dyfuzji. Współczynnik dyfuzji zależy od wielkości i kształtu cząstki koloidalnej.

Rozpatrzmy bardziej szczegółowo warunki przepływu dyfuzyjnego substancji rozproszonej panujące na granicy zetknięcia:

$$\left| \begin{array}{c} c_g - dc_g \\ c_g \end{array} \right|$$

Niech dwie przylegające do siebie warstwy roztworu różnią się pomiędzy sobą stężeniami o dc_g . Zakładając, że stężenia nie są zbyt wielkie, możemy różnicę potencjałów chemicznych cząstek koloidalnych (w przeliczeniu na 1 cząstkę) przedstawić równaniem:

$$\mu_{c_g - dc_g} - \mu_{c_g} = \frac{RT}{N_A} \ln \frac{c_g - dc_g}{c_g} \quad (7.6)$$

W równaniu tym przyjęto, że współczynniki aktywności w tych dwóch roztworach, różniących się stężeniami o nieskończenie małą wartość dc_g , są identyczne.

Ponieważ:

$$\mu_{c_g - dc_g} - \mu_{c_g} = d\mu$$

zaś

$$\ln \frac{c_g - dc_g}{c_g} = \ln \left(1 - \frac{dc_g}{c_g} \right) = - \frac{dc_g}{c_g}$$

zatem równanie (7.6) przyjmie postać:

$$d\mu = \frac{RT}{N_A} \left(- \frac{dc_g}{c_g} \right) \quad (7.7)$$

Wielkość $d\mu$ podaje pracę przeniesienia 1 cząstki koloidalnej z roztworu o stężeniu c_g do roztworu o stężeniu $c_g - dc_g$. Aby otrzymać siłę napędową dyfuzji działającą na tę cząstkę, należy pracę $d\mu$ podzielić przez drogę dx :

$$f = \frac{d\mu}{dx} = - \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{c_g} \cdot \frac{dc_g}{dx} \quad (7.8)$$

SILA
TARCIA
STOKESA

Stacjonarną, tzn. niezmienną się w czasie prędkość osiągnie cząstka koloidalna po wyrównaniu się siły napędowej z siłą oporu, którą jest *siła tarcia Stokesa*:

$$f_{\text{Stokesa}} = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (7.9)$$

gdzie: η — lepkość ośrodka, r — promień cząstki koloidalnej, $v = \frac{dx}{dt}$ — stała szybkość poruszania się cząstki koloidalnej.

Przyrównując równania (7.8) i (7.9) otrzymujemy:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot \frac{dx}{dt} = - \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{c_g} \cdot \frac{dc_g}{dx} \quad (7.10)$$

lub

$$c_g \cdot \frac{dx}{dt} = - \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \cdot \frac{dc_g}{dx}$$

Ponieważ zgodnie z pierwszym prawem Ficka (7.5):

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc_g}{dx}$$

gdzie

$$dm = c_g \cdot A \cdot dx$$

zatem

$$-D \cdot \frac{dc_g}{dx} = - \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \cdot \frac{dc_g}{dx}$$

skąd

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

(7.11)

RÓWNAŃCIE
EINSTEINA-
SMOLUCHOW-
SKIEGO

Równanie (7.11) zwane *równaniem Einsteina-Smoluchowskiego*, wiąże współczynnik dyfuzji z rozmiarami cząstek koloidalnych r oraz z lepkością rozto-

Tabela 7.3

Współczynniki dyfuzji w niektórych roztworach

Rozpuszczalnik	Substancja rozpuszczona	D $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
woda	NaCl	$1,39 \cdot 10^{-5}$
"	maltoza	$0,42 \cdot 10^{-5}$
"	białko osocza	$0,061 \cdot 10^{-5}$
"	ureaza	$0,035 \cdot 10^{-5}$

ru η . Kilka typowych wartości współczynnika dyfuzji substancji rozpuszczonej przedstawiono w tabeli 7.3. Znajomość współczynników dyfuzji substancji rozproszonej jest niezbędna dla wyznaczania masy cząsteczkowej z pomiarów sedimentacji.

Przykład

Współczynnik dyfuzji ureazy w wodzie w temp. 20°C wynosi $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a cząstkowa objętość właściwa $\bar{v}$ jest równa $0,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Znając lepkość wody w tej temperaturze (0,01005 puaza), obliczyć średnią liczbowo masę cząsteczkową ureazy.

Zgodnie z równaniem (7.11)

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

Dla obliczenia r przyjmujemy, że cząstka koloidalna ureazy jest kulą; wtedy

$$\frac{\bar{M}_n \cdot \bar{v}}{N_A} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

skąd

$$r = \left(\frac{3 \cdot \bar{M}_n \cdot \bar{v}}{4\pi N_A} \right)^{1/3}$$

Oznaczając:

$$B = \frac{6\pi\eta N_A D}{RT}$$

otrzymujemy

$$\bar{M}_n = \frac{4\pi N_A}{3\bar{v} B^3}$$

Wstawiając wartości liczbowe:

$$B = \frac{6 \cdot 3,14 \cdot 1,005 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3,5 \cdot 10^{-7}}{8,314 \cdot 10^7 \cdot 293} = 1,520 \cdot 10^6$$

stąd

$$\bar{M}_n = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 0,73 \cdot 3,51 \cdot 10^{18}} = 939\,700$$

Rzeczywista masa cząsteczkowa ureazy wynosi około 470 000; różnica ta spowodowana jest faktem, że ureazy nie można traktować jako cząsteczki kulistej.

Sedymentacja w układach koloidalnych

Rozważając dyfuzję cząstek koloidalnych, badaliśmy ich ruch pod wpływem siły wynikającej z istnienia gradientu stężenia dc/dx . Cząstki koloidalne można

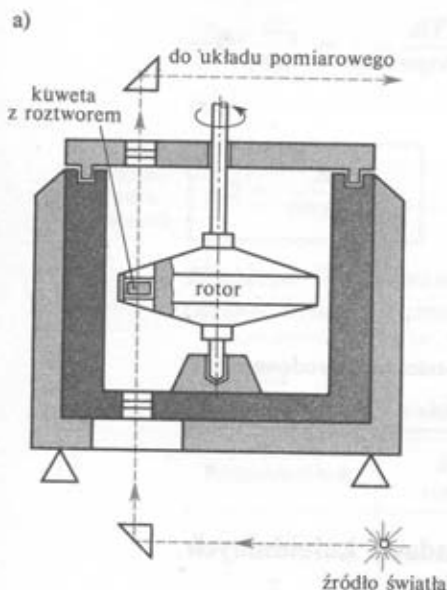
jednakże poddać działaniu innych sił — w szczególności zawsze działa na nie siła ciężkości, prowadząca do *sedymtacji*.

Jednakże działanie ziemskiego pola grawitacyjnego jest niewielkie — znaczne zwiększenie tego efektu można uzyskać w ultrawirówkach, mających od 10 000 do 100 000 obrotów na minutę.

Za pomocą ultrawirówek można przeprowadzać dwojakiego rodzaju badania:

- 1) badania stacjonarnego rozkładu cząstek koloidalnych w polu siły odśrodkowej (równowaga sedymentacyjna),
- 2) badania szybkości poruszania się cząstek koloidalnych w polu ciężkości wytworzonym przez ultrawirówkę.

W pierwszym z tych procesów (badanie równowagi sedymtacji) roztwór koloidalny umieszcza się w ultrawirówce osiowo i obserwuje się ruch cząstek koloidalnych (za pomocą metod optycznych) tak długo, aż ustali się stacjonarny, tzn. niezmienny w czasie, rozkład cząstek koloidalnych wzdłuż komórki pomiarowej (rys. 7.3).

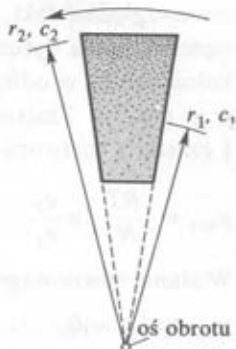


Rys. 7.2. Ultrawirówka analityczna: a) schemat działania; b) fotografia aparatury MOM-3170

W stanie równowagi potencjał chemiczny cząstek znajdujących się w promieniu r_1 musi być taki sam jak potencjał chemiczny cząstek koloidalnych w promieniu r_2 :

$$\mu_{r_1} = \mu_{r_2} \quad (7.12)$$

Na cząstkę koloidalną umieszczoną w polu ciężkości ultrawirówki działają dwie siły: siła odśrodkowa $f_{\text{odś}}$, która powoduje przesunięcie się cząstki w kierunku odśrodkowym oraz siła dyfuzji f_{dyf} , działająca w przeciwną stronę.



Rys. 7.3. Rozkład cząstek koloidalnych w polu odśrodkowym

W wyniku bowiem przesuwania się cząstek koloidalnych w kierunku zewnętrznej części naczynia pomiarowego, następuje tam zagęszczenie substancji rozproszonej (rys. 7.3), co powoduje wytworzenie gradientu stężeń i ruch dyfuzyjny cząstek w drugą stronę. W stanie równowagi siły te muszą być sobie równe.

Siła odśrodkowa działająca na cząstkę koloidalną o efektywnej masie m' i objętości własnej V w ultrawirówce o prędkości kątowej $\omega = v/r$, wynosi:

$$f_{\text{odś}} = m' \cdot a_r = m' \cdot \frac{v^2}{r} = m' \cdot r \cdot \omega^2 \quad (7.13)$$

gdzie: a_r — przyspieszenie odśrodkowe, v — liniowa szybkość poruszania się cząstki koloidalnej po okręgu o promieniu r .

Przesuwanie się cząstek koloidalnych w ultrawirówkach w kierunku odśrodkowym wynika stąd, że gęstość cząstek koloidalnych d jest większa od gęstości rozpuszczalnika d_0 :

$$m' = V(d - d_0) = m \left(1 - \frac{d_0}{d} \right) \quad (7.14)$$

gdzie m oznacza rzeczywistą masę cząstki koloidalnej.

Pracę przeniesienia cząstki koloidalnej z odległości r_1 do r_2 (równą zmianie

potencjału chemicznego), otrzymamy mnożąc siłę przez drogę:

$$d\mu_{wir} = -f_{odś} \cdot dr$$

czyli

$$\mu_{wir} = - \int_{r_1}^{r_2} m' r \cdot \omega^2 dr = - \frac{m' \omega^2}{2} (r_2^2 - r_1^2) \quad (7.15)$$

Ponieważ $r_1 < r_2$, zatem proces ten będzie samorzutny, gdyż jak wiadomo, dla procesów samorzutnych $\Delta G (= \Delta \mu)$ jest mniejsze od zera. Musimy obecnie uwzględnić fakt, że wytworzony przez działanie siły odśrodkowej gradient stężeń wywoła dyfuzję skierowaną przeciwnie. Oznaczmy stężenie roztworów koloidalnych w odległościach r_1 i r_2 przez c_1 i c_2 (stężenia te wyrażamy tutaj w $g \cdot cm^{-3}$). Zmiana potencjału chemicznego towarzysząca przeniesieniu 1 cząstki z roztworu o stężeniu c_2 do roztworu o stężeniu c_1 wynosi:

$$\mu_{dyf} = \frac{RT}{N_A} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (7.16)$$

W stanie równowagi:

$$\mu_{wir} + \mu_{dyf} = 0$$

czyli

$$- \frac{m' \cdot \omega^2}{2} (r_2^2 - r_1^2) + \frac{RT}{N_A} \ln \frac{c_2}{c_1} = 0 \quad (7.17)$$

Wstawiając do równania (7.17) wielkość efektywnej masy cząstki koloidalnej, wyrażoną za pomocą równania (7.14), możemy znaleźć rzeczywistą masę cząstki koloidalnej m , zaś mnożąc tę masę przez liczbę Avogadra, możemy otrzymać masę cząsteczkową cząstek koloidalnych:

$$M = m \cdot N_A = \frac{RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\left(1 - \frac{d_0}{d}\right) \cdot \frac{\omega^2}{2} (r_2^2 - r_1^2)} \quad (7.18)$$

Zatem w celu wyznaczenia masy cząsteczkowej przez pomiar równowagi sedymentacji, należy zmierzyć stosunek stężeń c_2/c_1 cząstek koloidalnych w dwóch różnych odległościach od osi obrotu ultrawirówki r_1 i r_2 . Pomiar taki przeprowadza się zwykle metodą optyczną.

Przykład

W pewnym doświadczeniu w ultrawirówce, osiągającej 10 000 obrotów/minutę, w temperaturze 25°C stwierdzono, że po osiągnięciu równowagowego rozkładu stężenie substancji

koloidalnej w odległości 6,31 cm od osi wirówki wynosiło $0,041 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, a w odległości 6,62 cm $0,426 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Stosunek gęstości rozpuszczalnika do gęstości substancji koloidalnej wynosi 0,75. Obliczyć masę cząsteczkową substancji koloidalnej.

Zgodnie z równaniem (7.18):

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\left(1 - \frac{d_0}{d}\right) \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)}$$

gdzie:

$$\omega = 2\pi\nu = 2 \cdot 3,14 \cdot \frac{10^4}{60} = 1046,6 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$$

zatem

$$M = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 298 \cdot 2,303 \lg \frac{0,426}{0,041}}{(1 - 0,75) \cdot 1,095 \cdot 10^6 \cdot (6,62^2 - 6,31^2)} = 104270$$

Warto tu dodać, że pomiar masy cząsteczkowej metodą sedymentacyjną daje średnią masę zdefiniowaną równaniem:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^3}{\sum_i n_i \cdot M_i^2}$$

W drugim typie eksperymentów sedymentacyjnych w ultrawirówkach mierzy się szybkość sedymentacji, czyli szybkość przesuwania się cząstek koloidalnych w polu siły odśrodkowej ultrawirówki. Szybkość ta będzie stała, jeżeli siła odśrodkowa, przedstawiona równaniem (7.13) zrówna się z siłą tarcia Stokesa (7.9):

$$m \cdot \left(1 - \frac{d_0}{d}\right) \cdot r\omega^2 = 6\pi\eta\bar{r} \frac{dr}{dt} \quad (7.19)$$

Ponieważ w równaniu tym r oznacza odległość cząstki koloidalnej od środka osi ultrawirówki, promień cząstki koloidalnej oznaczono tu przez $\bar{r}$.

Wprowadźmy *współczynnik sedymentacji* s , określony równaniem:

$$s = \frac{dr/dt}{r\omega^2} \quad (7.20) \quad \text{WSPÓŁCZYNNIK SEDYMENTACJI}$$

Współczynnik s , podający szybkość sedymentacji przypadającą na jednostkowe pole odśrodkowe, można wyznaczyć mierząc przyrost prędkości przesuwania się cząstki ze wzrostem liczby obrotów.

Przykład

Przez całkowanie równania (7.20)

$$s = \frac{dr/dt}{r\omega^2}$$

w granicach r_1 w czasie t_1 oraz r_2 w czasie t_2 otrzymujemy na współczynnik sedymentacji równanie:

$$s = \frac{1}{\omega^2(t_2 - t_1)} \ln \frac{r_2}{r_1}$$

Z równań (7.19) i (7.20) wynika, że:

$$s = \frac{m(1 - d_0/d)}{6\pi\eta \cdot \bar{r}} \quad (7.21)$$

skąd można wyznaczyć masę cząsteczkową:

$$M = m \cdot N_A = \frac{6\pi\eta\bar{r}N_A s}{1 - d_0/d} \quad (7.22)$$

Dla wyznaczenia masy cząsteczkowej tą metodą należy oprócz współczynnika sedymentacji s znać także lepkość roztworu koloidalnego oraz promień cząstki koloidalnej. Iloczyn jednakże tych dwóch wielkości można wyrazić za pomocą współczynnika dyfuzji z równania (7.11):

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta\bar{r}N_A}$$

zatem

$$M = \frac{RTs}{D(1 - d_0/d)} \quad (7.23)$$

Mierząc zatem współczynnik sedymentacji s , określony równaniem (7.20) oraz współczynnik dyfuzji D , można wyznaczyć masę cząsteczkową M . Współczynnik sedymentacji, podający szybkość sedymentacji w polu odśrodkowym o natężeniu jednostkowym, jest rzędu 10^{-13} s i ta jednostka nosi nazwę svedberga (od nazwiska uczonego szwedzkiego SVEDBERGA, który tę metodę rozwinął).

Przykład

W ciągu 50 minut cząstka koloidalna przemieściła się, w ultrawirówce o obrotach $45\,000\text{ min}^{-1}$, z odległości od osi 7,321 do 8,245 cm. Obliczyć współczynnik sedymentacji.

Ponieważ $\omega = 2\pi\nu$, gdzie

$$\nu = \frac{45\,000}{60} = 750\text{ obr} \cdot \text{s}^{-1}$$

zatem

$$\omega = 2 \cdot 3,14 \cdot 750 = 4710 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

oraz

$$s = \frac{2,303}{22,18 \cdot 10^6 \cdot 50 \cdot 60} \log \frac{8,245}{7,321} = 17,9 \cdot 10^{-13} \text{ s.}$$

Lepkość roztworów koloidalnych

Lepkość dynamiczną cieczy η , zwaną także tarcie wewnętrzne określono dla czystych cieczy za pomocą równania Newtona (2.24):

$$f = \eta \cdot A \frac{dv}{dx}$$

Roztwory koloidalne, zawierające duże cząstki substancji rozproszonej, wykazują znacznie wyższe lepkości, aniżeli lepkość czystego ośrodka rozpraszającego η_0 . Lepkość roztworu koloidalnego zależy od wielkości oraz kształtu cząstki substancji rozproszonej.

Według Einsteina, *roztwór koloidalny zbudowany z niesolwatowanych, kulistych cząstek substancji rozproszonej, będzie miał lepkość proporcjonalną do ułamka objętościowego substancji rozproszonej φ_2* :

LEPKOŚĆ
ROZTWORU
KOLOIDALNEGO

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \cdot \varphi_2) \quad (7.24)$$

gdzie: $\varphi_2 = V_2/(V_1 + V_2)$ oznacza ułamek objętości roztworu, zajętej przez substancję rozproszoną, a V_1 i V_2 są objętościami zajmowanymi przez ośrodek rozpraszający i substancję rozproszoną. Definiując *lepkość właściwą roztworu* η_{wl} za pomocą równania:

$$\eta_{wl} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (7.25)$$

równanie Einsteina (7.24) można przedstawić w postaci:

$$\eta_{wl} = 2,5 \cdot \varphi_2 \quad (7.26)$$

Jeżeli natomiast stosunek lepkości roztworu koloidalnego do lepkości ośrodka rozpraszającego, η_0 , nazwiemy *lepkością względną*:

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (7.27)$$

to równanie Einsteina przyjmie postać:

$$\eta_{wzgl} = 1 + 2,5 \cdot \varphi_2 \quad (7.28)$$

Lepkość właściwa roztworu koloidalnego zależy oczywiście od stężenia gramowego. Ekstrapolując stężenie gramowe c_g do zera (gdzie c_g wyrażono w $g \cdot cm^{-3}$) otrzymujemy tzw. *lepkość graniczną* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c_g \rightarrow 0} \frac{\eta_{wl}}{c_g} \quad (7.29)$$

Lepkość graniczną można powiązać zarówno z kształtem cząstek koloidalnych jak też z ich masą cząsteczkową.

Według KUHNIA dla cząstek koloidalnych o kształcie spłaszczonych elipsoid:

$$[\eta] = \frac{4}{9} + \frac{32}{15} \cdot \pi \cdot p$$

gdzie $p = a/b$, jest stosunkiem półosi elipsoidy.

Znacznie ważniejsza jest zależność lepkości granicznej od masy cząsteczkowej:

$$[\eta] = k \cdot \bar{M}_v^\alpha \quad (7.30)$$

W równaniu tym $\bar{M}_v$ oznacza tzw. średnią wiskozymetrycznie masę cząsteczkową, zaś k i α są stałymi charakterystycznymi dla ośrodka rozpraszającego i substancji rozproszonej. Dla cząstek koloidalnych w kształcie zwojów $\alpha = 0,5 \div 1$, zaś dla cząstek o kształcie prętów $\alpha = 2$.

Otrzymana z pomiarów lepkości średnia wiskozymetrycznie masa cząsteczkowa $\bar{M}_v$ ma wartość leżącą pomiędzy średnimi masami cząsteczkowymi: liczbową i wagową.

Przykład

Za pomocą wiskozymetru Ostwalda zmierzono w temp. $25^\circ C$ lepkość roztworów polistyrenu w toluenie i uzyskano lepkość graniczną równą 1,7. Stałe w równaniu (7.30) dla tych roztworów wynoszą: $k = 3,7 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,62$. Obliczyć średnią wiskozymetrycznie masę cząsteczkową $\bar{M}_v$.

Z równania (7.30) mamy:

$$[\eta] = k \cdot \bar{M}_v^\alpha$$

skąd kolejno:

$$\lg[\eta] = \lg k + \alpha \lg \bar{M}_v$$

$$\lg \bar{M}_v = \frac{\lg[\eta] - \lg k}{\alpha} = \frac{0,2304 + 3,4318}{0,62} = 5,9067$$

$$\bar{M}_v = 807\,000$$

Ciśnienie osmotyczne roztworów koloidalnych

Ciśnienie osmotyczne roztworu koloidalnego ma analogiczny sens jak ciśnienie osmotyczne roztworu prawdziwego. Jego miarą jest ciśnienie, które należy przyłożyć do membrany półprzepuszczalnej od strony roztworu koloidalnego, aby zahamować przechodzenie czystego rozpuszczalnika do roztworu. Ciśnienie osmotyczne roztworów koloidalnych jest jednakże znacznie niższe aniżeli roztworów prawdziwych.

Z ogólnego równania (4.34) na ciśnienie osmotyczne roztworu idealnego Π :

$$\Pi = -\frac{RT}{V_1} \ln x_1 \quad (7.31)$$

w którym: V_1 oznacza objętość molową rozpuszczalnika, a x_1 jego ułamek molowy, można otrzymać szereg postaci przez zastosowanie pewnych przybliżeń.

Ponieważ

$$x_1 = 1 - x_2$$

gdzie x_2 — ułamek molowy substancji rozpuszczonej (w tym przypadku substancji koloidalnej),

to funkcję: $-\ln(1-x_2)$ możemy rozwinąć w *szereg* MACLAURINA:

$$-\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{1}{2} x_2^2 + \frac{1}{3} x_2^3 + \dots \quad (7.32)$$

Wstawiając ten szereg do równania (7.31) otrzymujemy:

$$\Pi \cdot V_1 = RT \left(x_2 + \frac{1}{2} x_2^2 + \frac{1}{3} x_2^3 + \dots \right) \quad (7.33)$$

Ponieważ ułamek molowy substancji rozpuszczonej w roztworze rozcieńczonym można przedstawić za pomocą równania:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \cong \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1 \cdot M_2} \quad (7.34)$$

zatem równanie (7.33) przyjmie postać:

$$\Pi = \frac{RT}{M_2} \cdot c_g + B \cdot c_g^2 + C \cdot c_g^3 + \dots \quad (7.35)$$

gdzie c_g oznacza tzw. stężenie gramowe substancji koloidalnej, podające masę substancji koloidalnej w jednostce objętości roztworu:

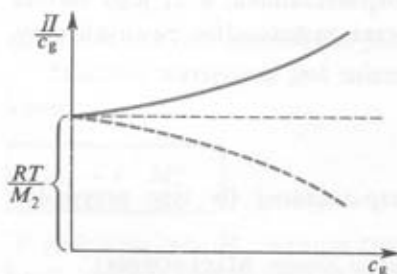
$$c_g = \frac{m_2}{V} \quad (7.36)$$

CIŚNIENIE
OSMOTYCZNE
ROZTWORU
KOŁOIDALNEGO

B i C oznaczają pewne stałe, które wyznacza się w zależności ciśnienia osmotycznego od stężenia gramowego roztworu koloidalnego c_g . Na wykresie odkłada się zwykle tzw. zredukowane ciśnienie osmotyczne, $\frac{\Pi}{c_g}$. Dzieląc stronami równanie (7.35) przez stężenie gramowe c_g otrzymujemy:

$$\frac{\Pi}{c_g} = \frac{RT}{M_2} + B \cdot c_g + C \cdot c_g^2 + \dots \quad (7.37)$$

Możliwe zależności zredukowanego ciśnienia osmotycznego od stężenia gramowego roztworu koloidalnego, przedstawiono na rys. 7.4. Jak wynika



Rys. 7.4. Zależność zredukowanego ciśnienia osmotycznego roztworu koloidalnego od stężenia gramowego

z wykresu na rys. 7.4 przecięcie krzywej z osią rzędnych daje wartość RT/M_2 , skąd możemy obliczyć także średnią masę cząsteczkową rozpuszczonej substancji koloidalnej.

Przykład

Zmierzono zależność ciśnienia osmotycznego roztworów polistyrenu w benzenie w temperaturze 25°C od stężenia gramowego. Po przeprowadzeniu ekstrapolacji do $c_g = 0$, zredukowane ciśnienie osmotyczne wyniosło $0,1357 \text{ atm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. Obliczyć średnią liczbowo masę cząsteczkową próbki polistyrenu.

Z równania (7.37) dla $c_g = 0$ otrzymujemy:

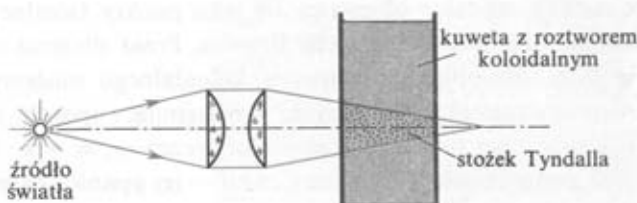
$$\frac{\Pi}{c_g} = \frac{RT}{M_2}$$

skąd

$$M_2 = \bar{M}_n = RT \cdot \frac{c_g}{\Pi} = 82,05 \cdot 298,15 \cdot 7,3691 = 180261 \text{ g/mol.}$$

Właściwości optyczne układów koloidalnych **3**

Jeżeli za pomocą odpowiedniego układu optycznego skierować w ciemności wiązkę światła na płaskorównoległą kufetę zawierającą roztwór koloidalny (rys. 7.5) to podczas obserwacji bocznej na ciemnym tle zaobserwujemy wy-



Rys. 7.5. Efekt Faradaya-Tyndalla

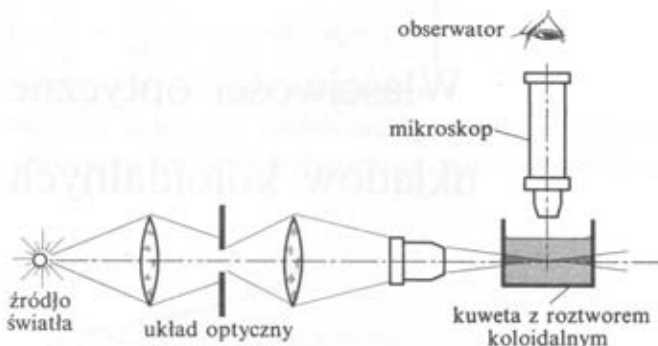
rażnie kształt stożka świetlnego. Zjawisko to, zwane *efektem Faradaya-Tyndalla*, jest spowodowane rozpraszaniem światła przez układy koloidalne. Zanim zastanowimy się nad mechanizmem powstawania światła rozproszonego, omówimy zastosowanie tego zjawiska w ultramikroskopie.

ROZPROSZENIE
ŚWIATŁA

Obserwacje cząstek koloidalnych w ultramikroskopie

Posługując się w badaniach światłem białym (długość fali od 4000 do 8000 Å), mamy na ogół przypadek, w którym cząstka koloidalna jest znacznie mniejsza od długości fali. Zatem nawet w najlepszym mikroskopie optycznym *nie*

dojrzymy poszczególnych cząstek koloidalnych w świetle przechodzącym, gdyż fale świetlne, ulegając na cząstkach koloidalnych jedynie ugięciu, praktycznie nie dają cienia. Dla przeprowadzenia badań optycznych roztworów koloidalnych należy posłużyć się tzw. *ultramikroskopem* (rys. 7.6), w którym obserwacje przeprowadza się pod kątem prostym do kierunku wiązki padającej.



Rys. 7.6. Zasada obserwacji cząstek koloidalnych w ultramikroskopie

Cząstki koloidalne obserwuje się jako punkty świetlne na ciemnym tle: wykonują one bezustanne ruchy Browna. Przez zliczenie n cząstek koloidalnych w jednostce objętości roztworu koloidalnego możemy znaleźć przybliżone rozmiary cząstek koloidalnych, w następujący sposób: oznaczymy masę suchej rozpuszczonej substancji koloidalnej przez m ; $m = n \cdot V \cdot d$ gdzie: V — objętość jednej cząstki koloidalnej, zaś d — jej gęstość. Zatem:

$$V = \frac{m}{n \cdot d} \quad (7.38)$$

Jeżeli przyjąć, że cząstki koloidalne mają kształt kulisty, to:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (7.39)$$

Promień cząstki koloidalnej r otrzymujemy przez przyrównanie równań (7.38) i (7.39):

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi dn}} \quad (7.40)$$

Należy wyraźnie podkreślić, że w ultramikroskopie nie obserwuje się ani kształtu ani żadnych szczegółów powierzchni cząstki koloidalnej. Ponieważ warunkiem zaobserwowania cząstki (jak to niedługo pokażemy) jest różnica we współczynnikach załamania światła pomiędzy substancją rozproszoną a ośrod-

kiem rozpraszającym (rozpuszczalnikiem), ta metoda badań ma głównie zastosowanie w przypadku cząstek koloidalnych nieorganicznych.

Szczegóły powierzchni oraz kształt cząstek koloidalnych można zaobserwować w mikroskopie elektronowym.

Obserwacje cząstek koloidalnych w mikroskopie elektronowym

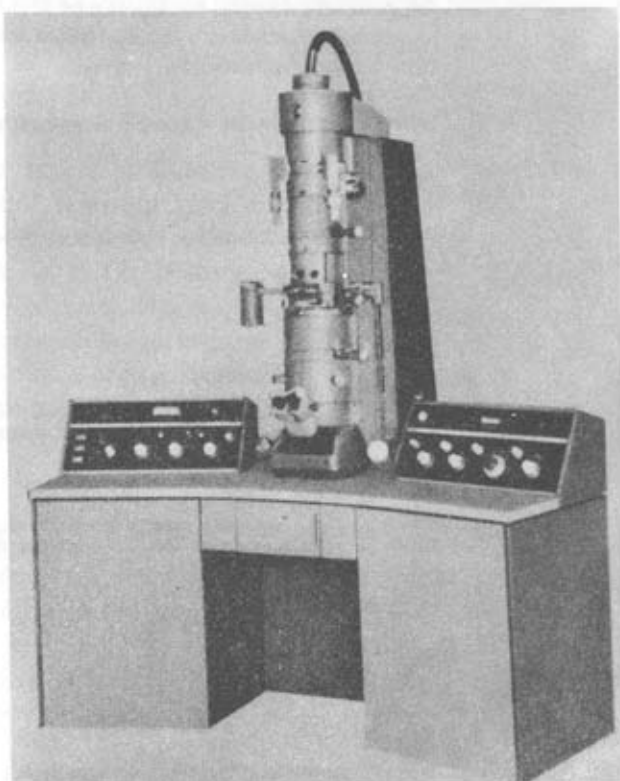
Zgodnie z mechaniką kwantową, każdej cząstce o masie m , poruszającej się z prędkością liniową v , można przypisać falę o długości λ (por. równanie 1.12):

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

gdzie h oznacza stałą Plancka. Dla elektronów o masie spoczynkowej $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g, poruszających się z prędkością $v = 6 \cdot 10^9$ cm $\cdot$ s $^{-1}$, długość



b)



Rys. 7.7. Mikroskop elektronowy: a) schemat budowy; b) fotografia aparatury JEM-100 U (prod. japońskiej)

fali obliczona z równania de Broglie'a (1.12) wynosi $0,12 \text{ \AA}$. Potrzebną do tego celu prędkość można nadać elektronom przez przyspieszenie ich w polu elektrycznym o napięciu równym $10\,000 \text{ V}$. Posługując się zatem strumieniem szybkich elektronów, możemy przeprowadzić bezpośrednią obserwację cząstek o średnicy większej aniżeli około $10 \text{ \AA}$. Takiej obserwacji dokonuje się w *mikroskopie elektronowym*, którego zasada działania jest analogiczna do mikroskopu optycznego. Jedyna różnica polega na tym, że zamiast światła białego, w mikroskopie elektronowym stosuje się strumień bardzo szybkich elektronów, które skupiane są za pomocą odpowiednich soczewek elektromagnetycznych. Dla otrzymania tak wysokiej rozdzielczości, strumień elektronów musi poruszać się w próżni, co uniemożliwia obserwację cząstek koloidalnych w roztworach. W celu sfotografowania cząstek koloidalnych należy sporządzić odpowiedni preparat odporny na bardzo wysoką próżnię.

Przykład

Obliczyć napięcie potrzebne dla przyspieszenia elektronów do prędkości, dla której długość fali de Broglie'a wynosi $0,1 \text{ \AA}$ oraz $0,05 \text{ \AA}$.

Energia elektronów o ładunku $e = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ j.ES}$ ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) w polu elektrycznym o różnicy potencjałów V wynosi:

$$E_{\text{el}} = e \cdot V$$

Energia ta przechodzi w energię kinetyczną elektronu równą:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2$$

Przyrównując te równania otrzymujemy:

$$eV = \frac{1}{2} mv^2$$

lub

$$2eVm = (mv)^2$$

Z drugiej strony z równania de Broglie'a mamy:

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

gdzie: h — stała Plancka, zaś λ — długość fali; tak więc

$$2eVm = \frac{h^2}{\lambda^2}$$

skąd

$$V = \frac{h^2}{2em} \cdot \frac{1}{\lambda^2}$$

Wstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

$$V = \frac{(6,62 \cdot 10^{-27})^2}{9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 2 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{1}{\lambda^2} = 5,016 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \text{ (j.ES potencjału)}$$

Dla $\lambda = 0,1 \text{ \AA} = 0,1 \cdot 10^{-8} = 10^{-9} \text{ cm}$

$V = 50,16 \text{ j.ES} = 15\,048 \text{ woltów}$

Dla

$\lambda = 0,05 \text{ \AA} = 0,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$

$V = 200,6 \text{ j.ES} = 60\,180 \text{ woltów.}$

Nefelometria. Mechanizm rozpraszania światła przez roztwory koloidalne

Właściwość rozpraszania światła przez roztwory koloidalne, może być wykorzystana do badań ilościowych, tzn. do oznaczania stężenia roztworów koloidalnych oraz do badania kształtu i rozmiarów cząstek koloidalnych. Właściwość tę wykorzystuje jedna z metod analizy instrumentalnej zwana *nefelometrią*. W nefelometrii oznacza się spadek natężenia światła padającego I_0 , przy przejściu przez warstwę roztworu o grubości l , do wartości I , wynoszącej:

NEFELOMETRIA

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau \cdot l} \quad (7.41)$$

Występujący w tym równaniu współczynnik τ nosi nazwę *współczynnika zmętnienia roztworu* i zależy on od stężenia roztworu koloidalnego. Równanie (7.41) ma analogiczną postać jak równanie Lamberta-Beera (1.37) w spektroskopii absorpcyjnej z tą jedynie różnicą, że tam zaabsorbowana energia zostaje zużyta na wzbudzenie cząsteczek — tutaj zaś ulega rozproszeniu.

WSPÓŁCZYNNIK
ZMĘTNIENIA

Aby z pomiarów współczynnika zmętnienia roztworów koloidalnych otrzymać informacje o rozmiarach i kształcie cząstek koloidalnych, należy pomiary przeprowadzić pod różnymi kątami w stosunku do biegu promieni wiązki padającej.

Mechanizm rozpraszania światła przez roztwory koloidalne.

Dla uproszczenia rozważań przyjmiemy, że mamy roztwór koloidalny oświetlony światłem spolaryzowanym o długości fali znacznie przekraczającej rozmiary cząstki.

Z płasko spolaryzowaną falą świetlną związane jest pole elektryczne, zmieniające się w czasie w sposób sinusoidalny:

$$E_{\text{sw}} = E_0^{\text{sw}} \cdot \sin(2\pi\nu t) \quad (7.42)$$

gdzie: ν — częstość drgań padającego światła,

t — czas.

Pole to działa na cząstkę koloidalną i indukuje w niej moment dipolowy:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E^{\text{św}} = \alpha \cdot E_0^{\text{św}} \cdot \sin(2\pi\nu t) \quad (7.43)$$

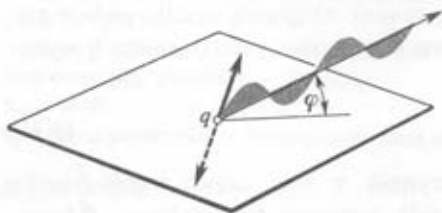
gdzie α oznacza *polaryzowalność cząstki koloidalnej*. Taki drgający synchronicznie z polem dipol staje się źródłem wtórnego (rozproszonego) promieniowania. Można go formalnie traktować jako ładunek (o wielkości $\alpha \cdot E_0^{\text{św}}$) drgający ze stałą amplitudą w stosunku do takiego samego ładunku o przeciwnym znaku (podobnie jak w oscylatorze harmonicznym):

$$\mu_{\text{ind}} = (\alpha \cdot E_0^{\text{św}}) x \quad (7.44)$$

gdzie

$$x = \sin(2\pi\nu t)$$

Szybkość tych zmian (dx/dt) określa wielkość prądu, zaś przyspieszenie (d^2x/dt^2) jest źródłem natężenia pola elektromagnetycznego. Zgodnie z kla-



Rys. 7.8. Indukowanie przez drgający dipol wtórnego promieniowania elektromagnetycznego

syczną teorią elektromagnetyczną, ładunek q , drgający z przyspieszeniem d^2x/dt^2 , wytwarza w odległości r pod kątem φ do płaszczyzny drgań (rys. 7.8) pole elektryczne o natężeniu:

$$E = -\frac{q}{c^2} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \cdot \frac{\cos\varphi}{r} \quad (7.45)$$

gdzie c oznacza szybkość światła. Zgodnie z równaniem (7.44) przyspieszenie w ruchu rozpatrywanego, drgającego dipola wynosi:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2\nu^2 \sin(2\pi\nu t)$$

Natężenie pola elektrycznego wytworzonego przez drgający dipol wyniesie więc:

$$E = \frac{4\pi^2\nu^2 E_0^{\text{św}} \cdot \alpha \cdot \sin(2\pi\nu t) \cdot \cos\varphi}{c^2 \cdot r} \quad (7.46)$$

Natężenie światła jest równe kwadratowi amplitudy natężenia pola elektrycznego, zatem:

$$i = E^2 = \frac{16\pi^4 \nu^4}{c^4 \cdot r^2} \cdot \alpha^2 \cdot (E_0^{sw})^2 \cdot \sin^2(2\pi\nu t) \cdot \cos^2\varphi \quad (7.47)$$

W przeprowadzanych badaniach interesuje nas stosunek natężenia światła rozproszonego do natężenia światła padającego, równego:

$$I_0 = (E_0^{sw})^2 \cdot \sin^2(2\pi\nu t) \quad (7.48)$$

Po uwzględnieniu równań (7.47) i (7.48), stosunek ten wynosi:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{c^4 \cdot r^2} \cdot \alpha^2 \cdot \cos^2\varphi$$

zaś po wprowadzeniu znanej zależności $\nu = c/\lambda$ otrzymujemy ostatecznie:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{16\pi^4}{r^2} \cdot \frac{\alpha^2 \cos^2\varphi}{\lambda^4} \quad (7.49)$$

Jeżeli, zamiast płasko spolaryzowanej fali świetlnej, zastosować światło niespolaryzowane, to wzbudzony moment dipolowy można rozłożyć na dwie prostopadłe składowe, opisane równaniem analogicznym do równania (7.49). Wypadkową wartość natężenia światła rozproszonego pod kątem θ do kierunku padania wiązki, otrzymuje się z równania:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2\theta) \quad (7.50)$$

Wynika z niego przede wszystkim zależność natężenia światła rozproszonego od kąta obserwacji θ ; dla $\theta = 0^\circ$ („do przodu”) oraz dla $\theta = 180^\circ$ („do tyłu”) natężenie światła rozproszonego jest największe. Ponadto równanie to uwidacznia bardzo silną zależność rozpraszania światła od długości fali. Bardziej rozpraszane jest światło o krótszej długości fali — stąd pochodzi np. niebieski kolor nieba.

Ponieważ wielkością wyznaczaną doświadczalnie jest współczynnik zmiętnienia (równanie 7.41), należy powiązać go z wyrażeniem na natężenie światła rozproszonego. Zgodnie z równaniem (7.41) mamy:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau \cdot l}$$

skąd dla $l = 1$ otrzymujemy:

$$\tau = -\ln \frac{I}{I_0} = -\ln \left(\frac{I}{I_0} - \frac{I_0}{I_0} + 1 \right) = -\ln \left(\frac{I - I_0}{I_0} + 1 \right) = -\ln \left(1 - \frac{I_0 - I}{I_0} \right)$$

Jeżeli $\frac{I_0 - I}{I_0}$ nie jest zbyt wielkie, to możemy skorzystać z przybliżenia, według którego:

$$\tau \cong \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (7.51)$$

W równaniu tym różnica $I_0 - I$ obrazuje tę część natężenia światła wiązki padającej, która została rozproszona we wszystkich kierunkach, zatem dla otrzymania całkowitego zmętnienia, należy zsumować zmętnienie po wszystkich kątach przestrzeni, czyli obliczyć całkę:

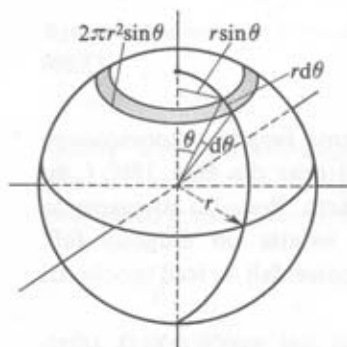
$$\tau = \int_0^\pi \frac{i}{I_0} 2\pi r^2 \sin \theta \cdot d\theta \quad (7.52)$$

w której wyrażenie $2\pi r^2 \sin \theta \cdot r d\theta$ przedstawia powierzchnię elementarnego paska na kuli (rys. 7.9).

Całka ta jest równa:

$$\tau = \frac{8\pi}{3} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \cdot \alpha^2 \quad (7.53)$$

i przedstawia współczynnik zmętnienia spowodowany przez 1 cząstkę koloidalną znajdującą się w 1 cm^3 . Współczynnik zmętnienia roztworu o stężeniu gramo-



Rys. 7.9. Obliczanie kąta bryłowego

wym $c_g \text{ g/cm}^3$, w którym substancja rozproszona ma masę cząsteczkową M , i w 1 cm^3 znajduje się $\frac{c_g}{M} \cdot N_A$ cząstek koloidalnych, będzie odpowiednio większy:

$$\tau = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \cdot \alpha^2 \cdot \frac{c_g \cdot N_A}{M} \quad (7.54)$$

Równanie (7.54) umożliwia wykorzystanie pomiaru współczynnika zmętnienia bądź do wyznaczania stężenia roztworu koloidalnego (c_g , $g \cdot cm^{-3}$), bądź też do określenia masy cząsteczkowej cząstek koloidalnych. W tym celu należy jednakże wyznaczyć polaryzowalność cząstek α .

Polaryzowalność cząstek koloidalnych związana jest z sumą polaryzacji elektronowej i atomowej, a więc z refrakcją. W przybliżeniu:

$$P_{el} + P_{at} \cong \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \alpha N_A$$

Jeżeli rozważać układ koloidalny w fazie gazowej, to współczynnik załamania światła n będzie bliski jedności i wtedy:

$$n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) \cong 2(n - 1)$$

oraz

$$n^2 + 2 \cong 3$$

Ponieważ w fazie gazowej także gęstość jest w przybliżeniu równa stężeniu:

$$d(g \cdot cm^{-3}) = c_g(g \cdot cm^{-3})$$

zatem

$$\alpha = \frac{n - 1}{2\pi} \cdot \frac{M}{c_g \cdot N_A} \quad (7.55)$$

czyli

$$\tau = \frac{32\pi^3 M(n - 1)^2}{3\lambda^4 \cdot c_g N_A} \quad (7.56)$$

Dla układu koloidalnego w fazie ciekłej współczynnik załamania światła nie może być przyjęty za równy 1.

Współczynnik zmętnienia zależy tu od różnicy współczynników załamania światła roztworu koloidalnego n oraz ośrodka rozpraszającego n_0 :

$$\tau = \frac{32\pi^3 \cdot M \cdot n_0 \cdot (n - n_0)^2}{3\lambda^4 \cdot c_g N_A} \quad (7.57)$$

Zapis, który się tu zwykle stosuje, jest następujący:

$$\tau = \frac{32\pi^3 \cdot n_0}{3\lambda^4 \cdot N_A} \cdot \left(\frac{n - n_0}{c_g} \right)^2 \cdot c_g \cdot M \quad (7.58)$$

lub

$$\tau = H \cdot c_g \cdot M \quad (7.59)$$

gdzie

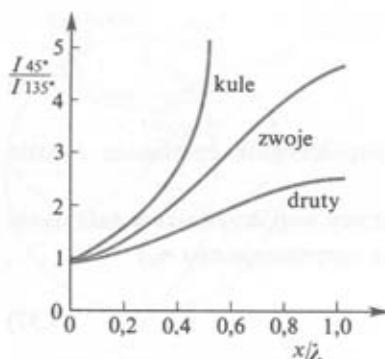
$$H = \frac{32\pi^3 \cdot n_0}{3\lambda^4 \cdot N_A} \cdot \left(\frac{n - n_0}{c_g} \right)^2$$

W roztworach rozcieńczonych wyrażenie $\left(\frac{n - n_0}{c_g} \right)$ przedstawiające przyrost współczynnika załamania światła na jednostkę stężenia gramowego, może być zastąpione przez pochodną dn/dc_g , stąd:

$$H = \frac{32\pi^3 \cdot n_0}{3\lambda^4 \cdot N_A} \cdot \left(\frac{dn}{dc_g} \right)^2 \quad (7.60)$$

Mierząc zatem współczynnik załamania ośrodka rozpraszającego dla danej długości fali świetlnej n_0 oraz wyznaczając dn/dc_g dla roztworu koloidalnego, można wyznaczyć H (z równania 7.60), zaś poprzez pomiar współczynnika zmętnienia możemy obliczyć (z równania 7.59) masę cząsteczkową M .

Bardzo interesujący jest przypadek, w którym cząstka koloidalna ma wymiary współmierne z długością fali światła stosowanego do badania rozproszenia. W tym przypadku rozproszenia, z różnych miejsc cząstki będą ze sobą interferować i będziemy mogli obserwować asymetryczny rozkład natężeń światła rozproszonego. Zjawisko to jest podobne do rozpraszania elektronów na różnych atomach tej samej cząsteczki, co jest przedmiotem badań *elektro-nografii*. Potrzebne informacje otrzymuje się przez pomiar natężenia światła rozproszonego pod kątami 45° i 135° w stosunku do kierunku wiązki padającej.

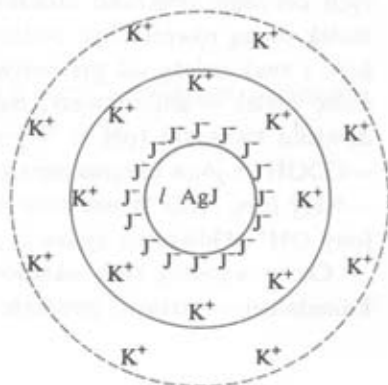


Rys. 7.10. Zależność natężenia światła rozproszonego ($I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$) od parametru długości cząstek koloidalnych dla różnych typów cząstek

Odkładając zależność $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ jako funkcję x/λ , otrzymuje się charakterystyczne krzywe w zależności od kształtu cząstki (rys. 7.10); x oznacza tu wymiar liniowy cząstki koloidalnej (np. średnicę w przypadku cząstek kulistych lub długość w przypadku cząstek „drutowych” itp.), zaś λ jest długością fali stosowanego do badań światła.

Właściwości elektrokinetyczne układów koloidalnych 4

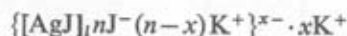
Trwałość typowych roztworów koloidalnych *lifatobowych* (wodorotlenki metali, halogenki srebra itp.) uzależniona jest przede wszystkim od obecności na powierzchni cząstki koloidalnej ładunku elektrycznego. Naładowaną cząstkę dowolnego koloidu określać będziemy mianem *miceli*. Budowę miceli AgJ



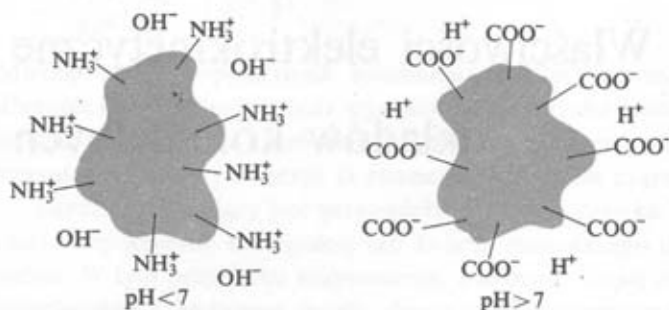
Rys. 7.11. Schemat budowy miceli AgJ, wytrąconego nadmiarem KJ [1]

wytrąconego z roztworu za pomocą nadmiaru KJ przedstawiono schematycznie na rys. 7.11. Składa się ona z jądra zawierającego l cząsteczek AgJ ($l \approx 1000$), na powierzchni którego zostały zaadsorbowane z roztworu wspólne jony I^- . Tę warstwę jonów jodkowych wraz z pewną liczbą jonów K^+ określamy mianem *warstwy adsorpcyjnej*. Z warstwą adsorpcyjną związana jest luźniej

warstwa rozmyta lub dyfuzyjna, zawierająca pozostałą liczbę jonów K^+ . Schematycznie budowę tej miceli zapisać możemy następująco:



Część sztywną miceli, obejmującą jądro wraz z warstwą adsorpcyjną określa się czasem mianem *granuli*. W rozważanej miceli granula ma ładunek ujemny; ładunek ten jest czynnikiem trwałości tego układu koloidalnego (odpychanie jednoimienne naładowanych cząstek koloidalnych).



Rys. 7.12. Cząstki koloidalne białek w roztworach o różnych pH

Nie tylko koloidy liofobowe obdarzone są ładunkiem elektrycznym. Roztwory koloidalne białek są w zasadzie koloidami *liofilowymi*, o trwałości których decyduje obecność otoczki hydratacyjnej. Jednakże cząstki koloidalne białek mogą również być obdarzone ładunkiem elektrycznym, którego wielkość i znak zależy od pH roztworu. Wiadomo bowiem, że podstawowy budulec białek — aminokwasy, mają grupy karboksylowe i aminowe. W środowisku kwaśnym ($pH < 7$) grupa $-COO^-$ ulega zobojętnieniu do grupy $-COOH$; z jonu obojnego powstaje dodatnio naładowany jon z grupami $-NH_3^+$ (rys. 7.12). W warstwie rozmytej będą się w tym przypadku gromadziły jony OH^- . Odwrotna sytuacja panuje w roztworach zasadowych ($pH > 7$).

Cechą wspólną tych układów jest fakt, że na granicy faz jądro cząstki koloidalnej — roztwór, powstaje tzw. podwójna warstwa elektryczna.

Budowa podwójnej warstwy elektrycznej

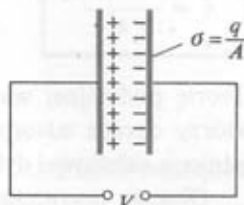
Na granicy zetknięcia się dwóch faz (np. jądro cząstki koloidalnej — roztwór, elektroda — roztwór itp.) powstaje różnica potencjałów wywołana istnieniem tzw. podwójnej warstwy elektrycznej. W przypadku granicy faz jądro cząstki

koloidu hydrofobowego — roztwór, podwójna warstwa elektryczna powstaje przez adsorpcję jonów na powierzchni jądra cząstki koloidalnej; jony te siłami elektrostatycznymi wiążą jony znajdujące się w roztworze.

Samo pojęcie — podwójna warstwa elektryczna — jest pewnym analogiem płasko-równoległego kondensatora w elektrostatyce (rys. 7.13).

Istotnie, HELMHOLTZ (1879) przyjął, że *podwójna warstwa elektryczna na granicy faz składa się z dwóch warstw o przeciwnych nabożach elektrycznych, znajdujących się od siebie w pewnej odległości*. Założmy, że na płasko-równoległy

PODWÓJNA
WARSTWA
ELEKTRYCZNA



Rys. 7.13. Kondensator płaskorównoległy

kondensator o powierzchni płytek $A = 1 \text{ cm}^2$ (rys. 7.13), którego płytki są oddalone o $d \text{ cm}$, przyłożyliśmy napięcie V , w wyniku czego kondensator naładował się do pewnej pojemności C . Jeżeli powierzchniową gęstość ładunku oznaczyć przez σ , to (dla kondensatora znajdującego się w próżni) pojemność ta wynosi:

$$C = \frac{q}{V} = \frac{\sigma \cdot A}{E \cdot d}$$

E oznacza tu natężenie pola elektrycznego ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$), związane z gęstością ładunku $\sigma = q/A$ za pomocą równania

$$E = 4\pi\sigma$$

Zatem w próżni:

$$C = \frac{\sigma \cdot A}{4\pi\sigma \cdot d} = \frac{A}{4\pi d}$$

a ponieważ $A = 1 \text{ cm}^2$, stąd

$$C = \frac{1}{4\pi d}$$

Po umieszczeniu kondensatora w ośrodku o przenikalności dielektrycznej ε' , jego pojemność wzrasta do wartości C' :

$$C' = \varepsilon' \cdot C = \frac{\varepsilon'}{4\pi d}$$

zatem

$$V = \frac{4\pi\sigma d}{\epsilon'}$$

Spadek potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej, rozumianej jako płasko-równoległy kondensator, nazwał Helmholtz *potencjałem elektrokinetycznym* i oznaczył przez ζ :

POTENCJAŁ
ELEKTROKI-
NETYCZNY

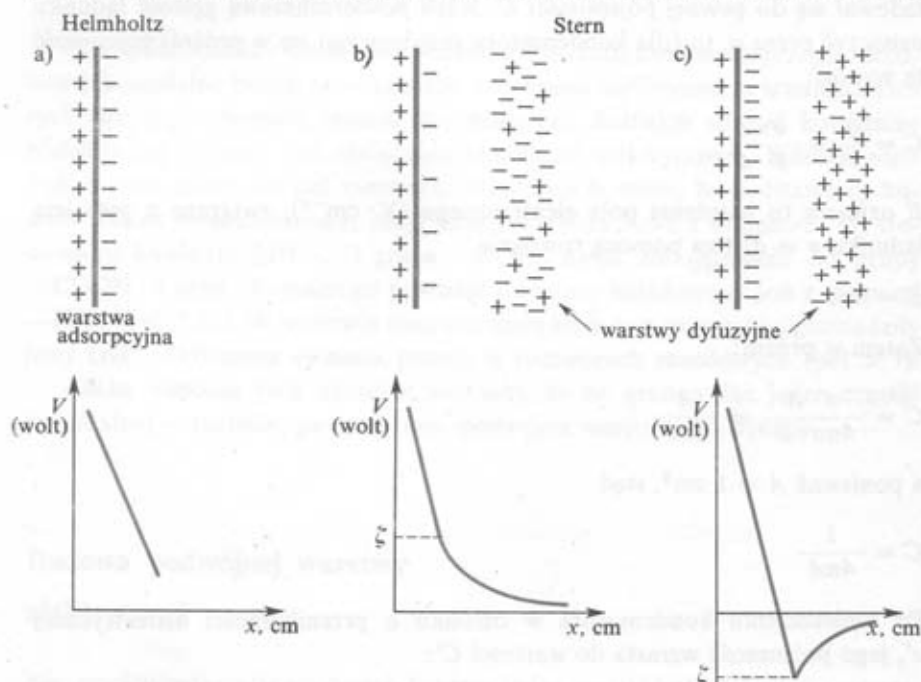
$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{\epsilon'}$$

(7.61)

Teorię podwójnej warstwy elektrycznej zmodyfikowali GOUY i CHAPMAN, którzy oprócz adsorpcyjnej warstwy podwójnej Helmholtza, przyjęli jeszcze istnienie składowej dyfuzyjnej.

Obecnie przyjmuje się budowę warstwy podwójnej zaproponowaną przez STERNA, która zawierając podstawowe elementy teorii Helmholtza, Gouya i Chapmana, uwzględnia także zaobserwowany później wpływ elektrolitów na wartość potencjału.

Według Sterna, podwójna warstwa elektryczna składa się z dwóch części (rys. 7.14). Pierwsza, przylegająca do fazy stałej, zbudowana jest z warstwy



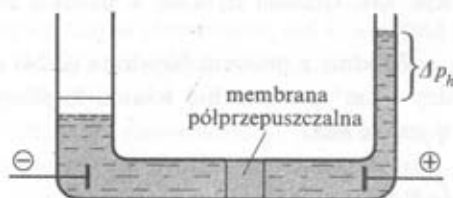
Rys. 7.14. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej według Helmholtza i Sterna. W dolnej części przedstawiono zmianę potencjału w zależności od odległości

zaadsorbowanych jonów (warstwa adsorpcyjna) i ma grubość rzędu rozmiarów jonów. Potencjał w tej części warstwy podwójnej spada do wartości potencjału elektrokinetycznego. Druga część podwójnej warstwy elektrycznej jest, dzięki ruchom cieplnym, rozmyta na pewną odległość w głąb roztworu. Z tego względu nosi ona nazwę *warstwy dyfuzyjnej*. Przebieg potencjału w tej części warstwy podwójnej jest bardziej rozmyty.

Potencjał elektrokinetyczny ζ , a więc wartość potencjału na granicy pomiędzy warstwą adsorpcyjną a dyfuzyjną względem głębi roztworu ma istotne znaczenie we wszystkich zjawiskach elektrokinetycznych.

Elektroosmoza

Załóżmy, że do cieczy zanurzyliśmy 2 elektrody przedzielone membraną (rys. 7.15), przy czym membrana ta działa jak zbiór kapilar. Na granicy zetknięcia ciecz — ścianka kapilary powstaje wskutek adsorpcji jonów podwójna warstwa elektryczna, w wyniku czego ciecz ładuje się w stosunku do ścianek kapilar i jako obdarzona ładunkiem elektrycznym, może ulegać wędrówce



Rys. 7.15. Zasada elektroosmozy

w polu elektrycznym. Istotnie, po przyłożeniu napięcia na elektrody (rys. 7.15) rozpocznie się ruch cieczy względem ścianek kapilar membrany, zwany *elektroosmozą*.

Elektroosmoza jest zatem ruchem ośrodka dyspersyjnego pod wpływem pola elektrycznego. ELEKTROOSMOZA

Na obserwowaną doświadczalnie szybkość przepływu cieczy pod wpływem pola elektrycznego, wywierają wpływ dwa czynniki:

- 1) siła elektroosmozy,
- 2) siła tarcia pomiędzy warstwą poruszającej się cieczy a ściankami kapilar.

Gdy obydwie te siły są sobie równe, ciecz płynie ze stałą szybkością. Oznaczmy przez d odległość pomiędzy częścią adsorpcyjną podwójnej warstwy elektrycznej, w której szybkość ruchu cieczy jest równa zero ($v = 0$), a pewnym

punktem wewnątrz cieczy, który porusza się już ze stałą szybkością (rys. 7.16); $v = \text{const}$. Spadek potencjału w tej części podwójnej warstwy elektrycznej (dyfuzyjnej) wynosi ζ , zaś gradient szybkości przyjmujemy za stały i równy $\frac{v}{d}$.



Rys. 7.16. Gradient szybkości w warstwie dyfuzyjnej

Zgodnie z prawem Newtona (2.24) o przepływie lepkim, siła tarcia pomiędzy 1 cm^2 powierzchni ścianki kapilary a przesuwaną się cieczą o lepkości η jest równa:

$$f_{\eta} = \eta \cdot \frac{v}{d} \quad (7.62)$$

Siła tarcia hamuje ruch cieczy.

Siła wywołująca ruch cieczy (siła elektroosmozy) jest równa iloczynowi przyłożonego gradientu potencjału E i gęstości ładunku na 1 cm^2 powierzchni zetknięcia σ

$$f_{e1} = E \cdot \sigma \quad (7.63)$$

W stanie stacjonarym:

$$f_{\eta} = f_{e1}$$

$$\eta \cdot \frac{v}{d} = E \cdot \sigma$$

Ponieważ zgodnie ze wzorem Helmholtza (7.61):

$$d = \frac{\zeta \epsilon'}{4\pi\sigma}$$

zatem

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon' E} \quad (7.64)$$

Jeżeli gradient przyłożonego potencjału elektrycznego jest równy jedności ($E = 1 \text{ j.ES} \cdot \text{cm}^{-1}$), to wywołana takim potencjałem szybkość elektroosmozy v_0 , nosi nazwę *ruchliwości elektroosmotycznej*:

$$v_0 = \frac{\zeta \cdot \varepsilon'}{4\pi\eta} \quad (7.65)$$

RUCHLIWOŚĆ
ELEKTRO-
OSMOTYCZNA

Jak zaznaczono na rys. 7.15, w wyniku elektroosmotycznego przepływu cieczy przez membranę, poziom cieczy po jednej stronie membrany zacznie się podnosić. Odpowiada to pojawieniu się ciśnienia hydrostatycznego (Δp_h), hamującego dalszy przepływ cieczy. Pomiar tego ciśnienia pozwala na oszacowanie wielkości potencjału elektrokinetycznego ζ :

$$\zeta = \frac{\Delta p_h \cdot A}{2\varepsilon' \cdot V} \cdot 9 \cdot 10^4 \quad (7.66)$$

gdzie: A oznacza całkowitą powierzchnię kapilar w membranie, zaś V wielkość przyłożonego na elektrody napięcia (w voltach). Z pomiarów przeprowadzonych dla wody wynika, że wartość $\zeta = -0,049 \text{ V}$.

W zastosowaniu do roztworów koloidalnych, elektroosmoza oznacza ruch ośrodka rozpraszającego względem substancji rozproszonej. Zjawisko elektroosmozy znalazło szereg praktycznych zastosowań. W przemyśle stosuje się ją m. in. do odwadniania torfu, oczyszczania kleju i żelatyny, garbowania skór a także demineralizacji wody.

Elektroforeza

Efekt odwrotny do elektroosmozy (tzn. poruszanie się jądra wraz z adsorpcyjną częścią podwójnej warstwy elektrycznej względem dyfuzyjnej) osiągniemy, wywołując ruch cząstek koloidalnych względem nieruchomego ośrodka rozpraszającego.

Poruszanie się naładowanych cząstek koloidalnych pod wpływem pola elektrycznego względem nieruchomego ośrodka rozpraszającego, nosi nazwę *elektroforezy*. Gdy ruch cząstek koloidalnych odbywa się w kierunku katody mówimy o *kataforezie*, zaś gdy w stronę anody, mamy *anaforezę*.

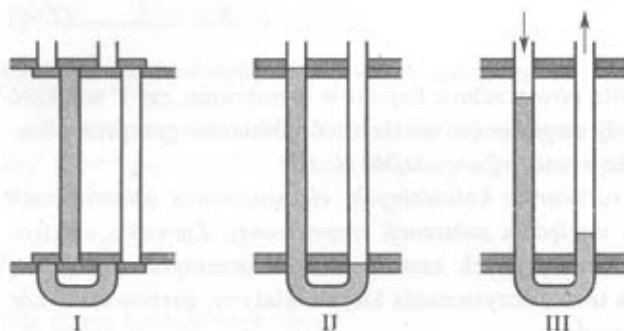
ELEKTROFOREZA

Pomiar szybkości przesuwania się naładowanych cząstek koloidalnych w polu elektrycznym pozwala na ustalenie znaku ładunku na powierzchni cząstek koloidalnych (np. granule naładowane dodatnio będą poruszać się w stronę katody) oraz na wyznaczenie tzw. *ruchliwości elektroforetycznej*, czyli szybkości przesuwania się miceli w polu elektrycznym o natężeniu jednostkowym. Ruchliwość elektroforetyczną otrzymujemy z tego samego równania co ruchliwość elektroosmotyczną (7.65):

RUCHLIWOŚĆ
ELEKTROFO-
RETYCZNA

$$v_0 = \frac{\varepsilon' \zeta}{4\pi\eta}$$

w którym gradient potencjału na elektrodach jest równy jednośc (tzn. 1 j.ES · cm⁻¹). Elektroforeza ma jednakże znacznie ważniejsze zastosowanie analityczne, np. do identyfikacji oraz rozdzielania różnych rodzajów białek. Prace badawcze nad tymi zagadnieniami zintensyfikowały się bardzo po skonstruowaniu w r. 1937 przez TISELIUSA aparatu, który umożliwił rozdzielanie białek oraz innych substancji koloidalnych o znaczeniu biologicznym.



Rys. 7.17. Schemat aparatu Tiseliusa do elektroforezy (opis w tekście)

Schemat aparatu Tiseliusa w trzech różnych pozycjach przedstawiono na rys. 7.17. W pozycji I jedno ramię oraz część dolna aparatu są napełnione roztworem koloidalnym białka, zaś drugie ramię oraz części górne, odpowiednim roztworem buforowym. Przesunięcie części środkowej aparatu względem nieruchomych części dolnych i górnych, pozwala na otrzymanie wyraźnej granicy pomiędzy roztworem koloidalnym białka a roztworem buforowym (pozycja II). W pozycji III do roztworów buforowych (od góry) wkłada się niepolaryzowane elektrody (zwykle chlorosrebrowe) i po przyłożeniu napięcia, obserwuje się przesuwanie granicy zetknięcia za pomocą metod optycznych. Po stwierdzeniu przejścia odpowiedniej frakcji białka można część środkową przesunąć i otrzymać w ten sposób żadaną frakcję.

Przykład

W ultramikroskopie stwierdzono, że w ciągu 40 s cząstka koloidalna przewędrowała w kierunku anody 0,045 cm, pomiędzy elektrodami oddalonymi o 1,5 cm i o różnicy potencjałów 6 V. Jeżeli lepkość roztworu koloidalnego wynosiła 0,009 puazów, zaś jego stała dielektryczna 80, to jaki będzie potencjał elektrokinetyczny poruszających się cząstek koloidalnych?

Szybkość v poruszającej się cząstki koloidalnej wynosi:

$$v = \frac{0,045}{40} = 1,125 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

a natężenie pola elektrycznego

$$E = \frac{6}{1,5 \cdot 300} = 0,0133 \text{ j.ES} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Zatem zgodnie z równaniem (7.64):

$$\zeta = \frac{4\pi\eta \cdot v}{\epsilon' E} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \cdot 1,125 \cdot 10^{-3}}{80 \cdot 0,0133} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ j.ES} = 0,0358 \text{ V}$$

Wartość tę należy opatrzyć znakiem minus, gdyż wędrówka odbywała się w kierunku anody i cząstka koloidalna była naładowana ujemnie.

Potencjał przepływu

W elektroosmozie obserwowaliśmy ruch cieczy względem nieruchomego układu kapilar (membrany) pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Zagadnienie to można jednak odwrócić. Należy w tym celu wymusić w sposób mechaniczny (np. za pomocą odpowiedniej różnicy ciśnień), przepływ cieczy przez układ kapilar (membranę). W wyniku tego wymuszonego mechanicznie przepływu cieczy przez membranę, na elektrodach przyłożonych po obydwu stronach membrany zaobserwujemy pojawienie się pewnego potencjału elektrycznego. W ten sposób otrzymany potencjał nosi nazwę *potencjału przepływu*. Matematyczne ujęcie zagadnienia potencjału przepływu musimy oprzeć na uproszczonym modelu. W tym celu zamiast układu kapilar rozważamy jedną kapilarę, przez którą wymusiliśmy przepływ cieczy przykładając na jeden koniec ciśnienie hydrostatyczne p .

POTENCJAŁ
PRZEPŁYWU

Zgodnie z *prawem POISEUILLE'A*, (por. str. 146)

prędkość cieczy płynącej przez kapilarę zależy od odległości warstwy cieczy od ścianki kapilary.

PRAWO
POISEUILLE'A

Prawo Poiseuille'a ilustruje równanie:

$$v = \frac{p(r^2 - x^2)}{4\eta l}$$

(7.67)

gdzie: r — promień kapilary; l — długość kapilary; x — odległość warstwy cieczy od ścianki, η — lepkość cieczy.

Jeżeli d oznacza grubość warstwy podwójnej, to $x = r - d$, a ponieważ $d \ll r$, zatem

$$r^2 - x^2 = r^2 - (r - d)^2 = 2rd + d^2 \cong 2rd$$

Wstawiając tę wartość do równania (7.67) otrzymujemy:

$$v = \frac{prd}{2\eta l} \quad (7.68)$$

Ruch ładunków w warstwie podwójnej względem siebie jest równoważny przepływowi prądu elektrycznego, którego natężenie otrzymamy mnożąc wielkość powierzchni warstwy podwójnej przechodzącej przez przekrój poprzeczny kapilary w ciągu 1 sek (czyli $2\pi rv$) przez powierzchniową gęstość ładunku w warstwie podwójnej σ :

$$I = 2\pi rv\sigma \quad (7.69)$$

Wstawiając do tego równania prędkość przepływu cieczy przez kapilarę, wyrażoną za pomocą wzoru (7.68) otrzymamy:

$$I = \frac{p \cdot r^2 \pi \cdot \sigma \cdot d}{\eta \cdot l} \quad (7.70)$$

Przepływowi prądu towarzyszy opór elektryczny R , którego wielkość określa II prawo Ohma:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{r^2 \pi}$$

w którym κ oznacza przewodnictwo właściwe cieczy. Potencjał przepływu E_p otrzymamy mnożąc wielkość prądu przez opór:

$$E_p = I \cdot R = \frac{p \cdot \sigma \cdot d}{\eta \cdot \kappa}$$

zaś po podstawieniu wartości powierzchniowej gęstości ładunku σ , z równania na potencjał elektrokinetyczny ζ (7.61), otrzymujemy:

$$E_p = \frac{\zeta \cdot \varepsilon' \cdot p}{4\pi\eta\kappa} \quad (7.71)$$

Równanie to może być wykorzystane do wyznaczenia potencjału ζ przez pomiar ciśnienia hydrostatycznego p dla danego E_p . Jednakże kapilary nie mogą być zbyt wąskie, gdyż w tym przypadku przewodnictwo w kapilarach może różnić się od wartości κ w głębi roztworu.

Przykład

Przez kapilarę szklaną przetłaczano w temp. 25°C 0,1 molowy roztwór KCl, którego przewodnictwo właściwe wynosiło $0,01288 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zaś lepkość dynamiczna 0,0089 puaza. Przyjmując potencjał elektrokinetyczny na granicy szkło — wodny roztwór elektrolitu za równy 0,035 V, obliczyć różnicę potencjałów jaka ustali się na końcach kapilary, jeżeli przepływ następował pod wpływem różnicy ciśnień 10 atm. Statyczną przenikalność dielektryczną roztworu przyjąć za równą 80.

Obliczenia przeprowadzimy w układzie SI; w tym celu należy przeliczyć niezbędne dane do równania (7.71):

$$E_p = \frac{\zeta \cdot \epsilon' \cdot p}{4\pi \cdot \eta \cdot \kappa}$$

Przeliczając kolejno otrzymujemy:

$$\zeta = 0,035 \text{ V}$$

$$\epsilon' = 80 \text{ (j. CGS)} = 80 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} = 708,33 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$p = 10 \text{ atm} = 10 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1,0133 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\eta = 0,0089 \text{ puaza} = 0,0089 \cdot 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\kappa = 0,01288 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 0,01288 \cdot 10^2 \text{ om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 1,288 \text{ om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Wstawiając powyższe wartości do równania (7.71) otrzymujemy:

$$E_p = \frac{0,035 \cdot 708,33 \cdot 10^{-12} \cdot 1,0133 \cdot 10^6}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 1,288} = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ V} = 1,74 \text{ mV}$$

Prosta równowaga membranowa Donnana

W procesie dysocjacji niektórych makrocząsteczek (sole wyższych kwasów tłuszczowych, chlorowodorki białek, itp.) powstają jak zawsze kationy i aniony: w tych jednakże przypadkach jony te różnią się znacznie rozmiarami;

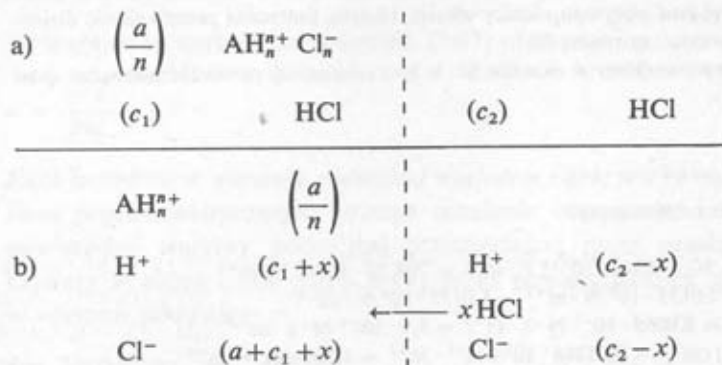


Przez daną membranę półprzepuszczalną mogą przejść jedynie jony o pewnej określonej wielkości — większość membran o znaczeniu biologicznym jest nieprzepuszczalna dla dużych jonów, takich jak np. RCOO^- , AH_n^{n+} itp., a przepuszcza tylko małe jony lub cząsteczki, takie jak np. Cl^- , H^+ , H_2O itp. Niektóre membrany, mając właściwości selektywne, przepuszczają tylko ściśle określone jony.

Rozważmy układ, w którym z jednej strony membrany Donnana (przykład a) umieścimy roztwór chlorowodorku białka $\text{AH}_n^{n+} \text{Cl}_n^-$ z pewnym nadmiarem kwasu solnego o stężeniu c_1 , natomiast z drugiej strony roztwór HCl o stężeniu c_2 . Rozważana membrana jest przepuszczalna dla jonów H^+ , Cl^- oraz cząsteczek H_2O , natomiast nie jest przepuszczalna dla dużego kationu AH_n^{n+} .

RÓWNOWAGA
DONNANA

Narzucenie stężeń początkowych $[AH_n^{n+}]_0 = \frac{a}{n}$, $[HCl]_0 = c_1$ oraz c_2 , różnych od stężeń równowagowych, wywoła ruch jonów przez membranę w kierunku osiągnięcia stanu równowagi membranowej (przykład b).



Ruch jonów jest tu ograniczony dwoma czynnikami:

1) roztwory po obydwu stronach membrany muszą pozostać elektroobojętne,

2) potencjały chemiczne HCl muszą być takie same po obydwu stronach membrany.

Założmy, że w wyniku ustalenia się równowagi x moli $\cdot dm^{-3}$ HCl przeszło z prawej strony na lewą. Końcowe stężenia ustaliły się w wyniku osiągnięcia równowagi. Stężenia te spełniają warunek elektroobojętności, zaś równość potencjałów chemicznych kwasu solnego po obydwu stronach membrany możemy zapisać w postaci równania:

$$\mu_{HCl}^{(1)} = \mu_{HCl}^{(2)} \quad (7.72)$$

zgodnie z równaniami (3.113) i (5.29) potencjały chemiczne kwasu solnego możemy przedstawić w postaci:

$$\mu_{HCl}^{(1)} = \mu_{HCl}^0 + RT \ln(HCl) = \mu_{HCl}^0 + \frac{1}{2} RT \ln(H^+)_1 (Cl^-)_1$$

$$\mu_{HCl}^{(2)} = \mu_{HCl}^0 + \frac{1}{2} RT \ln(H^+)_2 (Cl^-)_2$$

gdzie: $(H^+)_1$, $(H^+)_2$ oraz $(Cl^-)_1$ i $(Cl^-)_2$ oznaczają jak zawsze aktywności jonów wodorowych i chlorkowych odpowiednio po lewej i prawej stronie membrany. Przyrównanie tych potencjałów chemicznych zgodnie z równaniem (7.72) prowadzi do równości:

$$(H^+)_1 \cdot (Cl^-)_1 = (H^+)_2 (Cl^-)_2 \quad (7.73)$$

Zakładając, że współczynniki aktywności jonów są po obydwu stronach takie same, możemy je uprościć i posłużyć się stężeniami:

$$[\text{H}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 = [\text{H}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2 \quad (7.74)$$

Wstawiając do tego równania wartości stężeń, które ustaliły się w wyniku osiągnięcia równowagi (przykład b) otrzymujemy:

$$(c_1 + x) \cdot (a + c_1 + x) = (c_2 - x)^2 \quad (7.75)$$

skąd

$$x = \frac{c_2^2 - c_1^2 - c_1 a}{2(c_2 + c_1) + a} \quad (7.76)$$

Równanie (7.76) umożliwia obliczenie ilości elektrolitu (w tym przypadku HCl), która przy danych stężeniach początkowych przejdzie, w wyniku ustalenia się równowagi Donnana, z jednej strony membrany na drugą. Wynika z niego, że aby $x > 0$, czyli aby przepływ HCl odbywał się w stronę lewą (jak to wskazuje strzałka) musi być spełniony warunek:

$$c_2^2 > c_1^2 + a \cdot c_1$$

W przeciwnym przypadku kwas solny zostanie przeniesiony w drugą stronę membrany.

Warto zauważyć, że w równaniu (7.74) nie występuje aktywność kationu AH_n^{n+} , który nie ma możliwości przejścia przez membranę, jednakże którego obecność wywiera wpływ na warunki elektroodbojności oraz współczynniki aktywności jonów.

Koagulacja

5 układów koloidalnych

Trwałość układów koloidalnych

Roztwory koloidalne nie są układami trwałymi i zawsze wykazują tendencję do przejścia w żele.

KOAGULACJA

Proces przechodzenia zolu w żel nazywamy koagulacją. Zanim rozważymy wpływ różnych czynników na proces koagulacji, przypomnimy sobie od czego zależy trwałość danego układu koloidalnego.

Istnieją dwa główne czynniki, które nadają trwałość układom koloidalnym. Są nimi:

- 1) ładunek na powierzchni cząstki koloidalnej (głównie koloidy liofobowe);
- 2) solwatacja, czyli wytworzenie wokół cząstki koloidalnej otoczki złożonej ze skoordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika (głównie koloidy liofilowe).

Jeżeli mimo tych dwóch czynników nadających trwałość układom koloidalnym proces koagulacji zachodzi, to wynika to stąd, że ładunek na powierzchni granuli można zubożyć, a skoordynowane wokół cząstki koloidalnej cząsteczki rozpuszczalnika można usunąć.

Najogólniej możemy wyróżnić dwa rodzaje trwałości układów koloidalnych:

- trwałość kinetyczną,
- trwałość agregacyjną.

Trwałość kinetyczną związaną z odpornością układów koloidalnych na koagulację pod wpływem działania sił ciężkości oraz siły odśrodkowej, przedstawiliśmy obszerniej przy omawianiu sedymentacji. Tutaj ograniczymy się jedynie do stwierdzenia, że koagulacji pod wpływem działania sił ciężkości przeciwdziałają ruchy Browna.

Trwałość agregacyjna związana jest z odpornością układu koloidalnego do wiązania się w większe agregaty — zabezpieczają ją wymienione na wstępie dwa główne czynniki trwałości układów koloidalnych.

Istnieje wiele czynników wywołujących koagulację układów koloidalnych: każdy z nich musi we właściwy sobie sposób wyeliminować działanie czynników nadających trwałość układom koloidalnym. Z najważniejszych czynników koagulujących wymienimy:

- 1) dodatek elektrolitu,
- 2) zmiana (podwyższenie lub obniżenie) temperatury,
- 3) bodźce mechaniczne,
- 4) dodatek nieelektrolitów,
- 5) przepływ prądu elektrycznego,
- 6) działanie światła, i inne.

Ze wszystkich tych wpływów, najważniejszy jest niewątpliwie wpływ elektrolitów.

Koagulacja układów koloidalnych pod wpływem elektrolitów

Liczne badania procesu koagulacji wykazały, że każdy elektrolit dodany do roztworu koloidalnego w odpowiedniej ilości, prowadzi do jego koagulacji.

Minimalną liczbę milimoli danego elektrolitu niezbędną do skoagulowania 1 dm³ roztworu koloidalnego nazywamy *progiem koagulacji*. Zauważono też, że próg koagulacji zależy w dużym stopniu od rodzaju dodawanego elektrolitu a w szczególności od wartościowości dodawanych jonów. Dla zoli o znaku dodatnim wartość progu koagulacji zależy od wartościowości anionu. Wartości progów koagulacji dla ujemnie naładowanego zolu As₂S₃ oraz dodatnio naładowanego zolu Fe₂O₃ podano w tabeli 7.4.

PRÓG
KOAGULACJI

Tabela 7.4

Wartości progów koagulacji dla soli As₂O₃ oraz Fe₂O₃

Zol As ₂ S ₃ (ujemny)		Zol Fe ₂ O ₃ (dodatni)	
Elektrolit	Próg koagulacji $m \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Elektrolit	Próg koagulacji $m \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
KCl	49,5	KCl	9,0
MgCl ₂	0,72	K ₂ SO ₄	0,205
AlCl ₃	0,092	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,195

Z tabeli 7.4 wynika, że przy tym samym anionie (chlorkowym) koagulujące działanie kationów wzrasta ze wzrostem wartościowości od jonu K^+ do Al^{3+} . Wzrastającej zdolności koagulacyjnej kationów towarzyszy przedstawiony w tabeli 7.4 spadek progu koagulacji. Analogiczny wzrost zdolności koagulacyjnej anionów obserwujemy dla dodatniego zolu Fe_2O_3 przy przejściu od jednowartościowego jonu Cl^- do dwuwartościowego jonu SO_4^{2-} oraz dwuwartościowego jonu $Cr_2O_7^{2-}$.

REGULA
HARDY-
SCHULTZA

Zależność zdolności koagulacyjnej jonu od jego wartościowości nosi nazwę *reguły HARDY-SCHULTZA*. Według tej reguły zdolności koagulacyjne jonów w zależności od ich wartościowości mają się do siebie jak:

$$Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+} = 1 : 50 : 10\,000$$

Dla jednowartościowych kationów metali alkalicznych, zdolność do koagulacji maleje w szeregu:

$$Cs^+ < Rb^+ < Na^+ < Li^+$$

zaś dla anionów chlorowcowych według szeregu:

$$Cl^- > Br^- > I^-$$

Tego typu szeregi noszą nazwę *szeręgów liotropowych* (Hofmeistera).

Zastanówmy się obecnie, w jaki sposób można wyjaśnić zaobserwowane prawidłowości koagulacyjne w świetle wiadomości o budowie cząstki koloidalnej. Jak wiemy, w wyniku adsorpcji jonów z roztworu, granula uzyskuje ładunek, a na granicy faz jądro cząstki koloidalnej — roztwór powstaje podwójna warstwa elektryczna (patrz str. 544).

Najważniejszą wielkością charakterystyczną podwójnej warstwy elektrycznej jest potencjał elektrokinetyczny ζ , będący wartością potencjału elektrycznego na granicy pomiędzy warstwą adsorpcyjną a dyfuzyjną względem głębi roztworu. Grubość warstwy dyfuzyjnej $\frac{1}{\sqrt{\beta}}$, którą można traktować jak chmurę

jonową w teorii mocnych elektrolitów DEBYE'A-HÜCKELA, zależy od siły jonowej roztworu według równania:

$$\frac{1}{\sqrt{\beta}} = \left(\frac{1000 \varepsilon' k T}{8 \pi N_A e^2} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{I}} \quad (7.77)$$

gdzie: e — ładunek elementarny; ε' — przenikalność dielektryczna; k — stała Boltzmanna; T — temperatura bezwzględna (K); I — siła jonowa roztworu; N_A — liczba Avogadra.

Wzrost siły jonowej roztworu, zależnej zarówno od wartościowości jonów jak i od stężenia elektrolitu, powoduje szybki zanik warstwy dyfuzyjnej, i co za tym idzie, rosną możliwości zbliżenia dwóch miceli, które jest nieodzownym warunkiem zajścia procesu koagulacji. Całkowity zanik składowej dyfuzyjnej

podwójnej warstwy elektrycznej, odpowiada wartości potencjału elektrokinetycznego równej zeru ($\zeta = 0$). Punkt ten nosi nazwę *punktu izoelektrycznego*. Warunki koagulacyjne powinny być w punkcie izoelektrycznym optymalne. W rzeczywistości koagulacja przebiega już przy wartościach potencjału ζ mniejszych od pewnej wartości krytycznej, wynoszącej około 25–30 mV.

PUNKT
IZOELEKTRYCZNY

W przypadku koloidów liofilowych, dla których prawidłowości koagulacyjne przedstawiają szeregi liotropowe Hofmeistera, dla przebiegu procesu koagulacji niezbędne jest usunięcie otoczki solwatacyjnej. Przy tym samym ładunku jonu, silniejsze działanie koagulacyjne będą wykazywały jony o większej entalpii swobodnej solwatacji a więc te, które mają większe powinowactwo do rozpuszczalnika. Ponieważ powinowactwo jonów metali alkalicznych do wody maleje w szeregu Li^+ , Na^+ , K^+ ..., stąd wynika uszeregowanie jonów w szeregu liotropowym Hofmeistera.

Dodanie elektrolitu do roztworu koloidu liofilowego, tzw. *wysalanie* nie zawsze prowadzi do wytrącenia stałych agregatów koloidalnych; często w wyniku wysalania powstają agregaty w stanie ciekłym pod postacią kropelek o różnej wielkości. Zjawisko to nosi nazwę *koacerwacji*.

Warto również nadmienić, że zobojętnienie ładunku cząstek koloidów liofobowych może nastąpić nie tylko przez dodatek elektrolitów ale także przez wpływ koloidu liofobowego o przeciwnie naładowanych cząstkach koloidalnych. Tego rodzaju koagulację nazywamy *koagulacją wzajemną*.

Jeżeli zmieszanie dwóch roztworów liofobowych może doprowadzić do koagulacji, to dodatek pewnej ilości koloidu liofilowego do koloidu liofobowego wykazuje tzw. *działanie ochronne*, w wyniku którego wzrasta odporność koloidu liofobowego na koagulację pod wpływem dodatku elektrolitów. Ilościowo ujmuje to tzw. *liczba złota*; podaje ona najmniejszą liczbę mg koloidu ochronnego, która zabezpiecza 10 cm³ 0,1% formaldehydowego zolu złota przed zmianą barwy z czerwonej na fioletową wskutek dodania 1 cm³ 10% roztworu NaCl.

DZIAŁANIE
OCHRONNE
KOLOIDÓW

Peptyzacja

Substancja znajdująca się w rozdrobnieniu koloidalnym ma bardzo rozwiniętą powierzchnię. Powoduje to, że na powierzchni cząstek koloidalnych następuje silna adsorpcja różnych substancji. Te silne właściwości adsorpcyjne zachowuje również substancja koloidalna po skoagulowaniu. Jeżeli do świeżo skoagulowanego koloidu (żelu) dodać odpowiedniego elektrolitu ulegającego silnej adsorpcji, to żel może z powrotem przejść w zol.

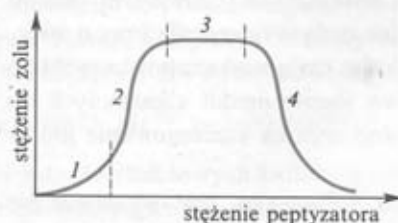
Proces przechodzenia żelu w zol nosi nazwę peptyzacji i może być uważany za proces odwrotny do koagulacji. Ponieważ proces koagulacji wymagał obniżenia potencjału elektrokinetycznego ζ poniżej pewnej wartości krytycznej,

PEPTYZACJA

zatem proces peptyzacji będzie wymagał wzrostu potencjału ζ . Związane to jest z koniecznością ponownego naładowania granuli i odbudowania warstwy dyfuzyjnej.

Działanie peptyzatora można przedstawić za pomocą następującego schematycznego wykresu (rys. 7.18).

W początkowym etapie (1) dodawany peptyzator ulega adsorpcji bez rozpuszczania żelu — odtwarza się tu warstwa podwójna a zwłaszcza warstwa



Rys. 7.18. Wpływ stężenia peptyzatora na stężenie żelu (opis w tekście)

dyfuzyjna. Przy dalszym dodawaniu peptyzatora (2) następuje szybkie przechodzenie żelu w zol i proces ten ustala się (3). Dalszy dodatek peptyzatora może nawet doprowadzić do ponownej koagulacji (4).

Jeżeli peptyzator reaguje z żelą w sposób chemiczny, to prowadzi to do rozpuszczania żelu; proces ten nosi nazwę *dysolucji*. Produkt częściowego rozpuszczania żelu może zaadsorbować się na pozostałej części żelu i spowodować jego peptyzację. Tak jest np. w przypadku działania kwasu solnego na żel $\text{Fe}(\text{OH})_3$; powstający, po dodaniu niewielkiej ilości kwasu, FeCl_3 działa jak peptyzator na pozostałą część żelu.

Kinetyka procesu koagulacji

Proces koagulacji przebiega ze skończoną szybkością. Podobnie jak szybkość reakcji, również *szybkość procesu koagulacji można określić liczbą zanikających cząstek koloidalnych w jednostce czasu*. Ponieważ zanik ten wiąże się ze zderzeniem dwóch cząstek koloidalnych, można dopatrzeć się podobieństwa szybkości koagulacji do szybkości reakcji drugiego rzędu: w jednym i w drugim przypadku dla przebiegu elementarnego aktu danego procesu musi dojść do zderzenia dwóch cząstek. W tym momencie podobieństwo się jednak kończy — powstająca w wyniku reakcji drugiego rzędu cząsteczka chemiczna jako ostateczny produkt reakcji, nie bierze już dalszego (bezpośredniego) udziału w reakcji. Tymczasem utworzona przez zderzenie dwóch cząstek koloidalnych nowa, większa cząstka bierze udział w dalszym procesie koagulacji — powstają z niej coraz to większe agregaty, aż do momentu całkowitego zakończenia

procesu koagulacji. Kinetykę procesu koagulacji opracował SMOLUCHOWSKI (1916).

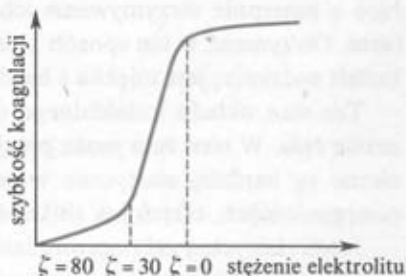
Nie wchodząc w rozważania ilościowe, możemy stwierdzić, że szybkość procesu koagulacji zależy od kilku czynników.

1) *Promień działania sił przyciągania.* Ze względu na naturę sił przyciągania (siły van der Waalsa), promień działania sił przyciągania jest bardzo mały — rzędu rozmiarów samych cząstek koloidalnych; jest on jednakże różny dla różnych elektrolitów. Wzrost promienia działania sił przyciągania zwiększa szybkość procesu koagulacji. Należy zaznaczyć, że rozważane siły przyciągania działają również pomiędzy cząstkami koloidalnymi o tym samym ładunku.

2) *Szybkość ruchów Browna.* Od szybkości ruchów Browna zależy liczba zderzeń cząstek koloidalnych w jednostce czasu — określa ją wielkość współczynnika dyfuzji. Stąd wynika także wpływ temperatury na szybkość procesu koagulacji.

3) *Stężenie roztworu koloidalnego.* Im większe stężenie roztworu koloidalnego, tym większa liczba zderzeń w jednostce czasu, a zatem i szybkość procesu koagulacji.

4) *Stężenie dodanego elektrolitu.* Stężenie dodanego elektrolitu wywiera dość złożony wpływ na szybkość procesu koagulacji. Początkowe ilości dodawanego elektrolitu obniżają jedynie wartość potencjału elektrokinetycznego ζ i nie wywołują procesu koagulacji. Po osiągnięciu progu koagulacji, szybkość koagulacji gwałtownie wzrasta, aby ustalić się na pewnej wartości. Dalszy wzrost stężenia nie wywołuje już wzrostu szybkości koagulacji (rys. 7.19).



Rys. 7.19. Wpływ stężenia elektrolitu na szybkość procesu koagulacji

Zakres stężeń elektrolitu, w którym następuje jedynie obniżenie wartości potencjału elektrokinetycznego ζ (na rys. 7.19 od $\zeta = 80$ do $\zeta = 30$ mV) nosi nazwę obszaru powolnej koagulacji. Następuje po nim obszar szybkiej koagulacji, w trakcie którego potencjał elektrokinetyczny spada do zera. Należy nadmienić, że dalszy wzrost stężenia elektrolitu może w pewnych przypadkach doprowadzić do peptyzacji związanej z przeładowaniem zolu (zmianą znaku potencjału elektrokinetycznego ζ).

6 Żele

Ogólna charakterystyka żeli

Niektóre roztwory koloidalne, takie jak roztwory wodne żelatyny, krochmalu i mydła lub naturalnego kauczuku w benzenie mogą samorzutnie przejść ze stanu ciekłego do stanu bardziej zbliżonego do ciała stałego. W najprostszy sposób stan ten osiąga się przez sporządzenie roztworów koloidalnych na gorąco a następnie utrzymywanie ich przez pewien czas w obniżonej temperaturze. Otrzymaną w ten sposób „masa”, np. żelatyny, zachowuje w tym stanie kształt naczynia; jest miękka i bardzo elastyczna.

ŻELE Ten stan układu koloidalnego od typowego przykładu — żelatyny — nosi nazwę *żelu*. W stan żelu może przejść wiele układów koloidalnych. Żele organiczne są bardziej elastyczne w przeciwieństwie do mniej elastycznych żeli nieorganicznych, takich jak silikażel lub wodorotlenek żelaza.

Jeżeli elastyczny żel doprowadzić do bezpośredniego kontaktu z nadmiarem ośrodka dywspersyjnego (rozpuszczalnika), to zostanie on przez żel zaadsorbowany; w trakcie procesu adsorpcji objętość żelu znacznie wzrasta. Zjawisko wchłaniania rozpuszczalnika przez żel nosi nazwę *pęcznienia żelu*. Jest ono scharakteryzowane przez wzrost objętości oraz towarzyszące mu duże ciśnienie pęcznienia. Niektóre żele, jak np. żelatyna pęcznią jedynie do pewnej granicy; inne, jak np. albumina pęcznią w sposób nieograniczony przechodząc z powrotem w zol.

Niektóre żele przy dłuższym staniu wydzielają część ośrodka rozpraszającego pod postacią osobnej fazy ciekłej. Zjawisko to nosi nazwę *synerezy*. Pospolitym przykładem synerezy jest wydzielanie się serwatki z kwaśnego mleka.

Struktura żeli

Przejście zolu w stan żelu związane jest z określonymi przemianami strukturalnymi; cząstki substancji rozproszonej łączą się z sobą anizotropowo w większe elementy, które wiążąc się tworzą rodzaj luźno usieciowanej struktury z licznymi porami i przestrzeniami pustymi. Pory te są częściowo lub w całości zajęte przez ośrodek rozpraszający (rozpuszczalnik) dzięki czemu żele wykazują dużą elastyczność. Łączenie się prostszych elementów (kulek, blaszek, igielek itp.) w dłuższe „nitki”, które wiążą się wzajemnie przy pomocy np. wiązań wodorowych, zapewnia nieregularne usieciowanie przestrzenne, różniące żele od substancji krystalicznej.

7

Emulsje, piany i aerozole

Emulsje, piany i aerozole są układami, których właściwości zależą w dużej mierze od zjawisk powierzchniowych, a niektóre z nich posiadają duże znaczenie biologiczne.

Emulsje

EMULSJE *Mianem emulsji określamy układy koloidalne, w których zarówno ośrodek rozpraszający, jak i substancja rozproszona znajdują się w stanie ciekłym. Emulsjami nazywane są także układy zdyspergowane, w których kropelki substancji rozproszonej posiadają rozmiary znacznie większe od rozmiarów typowych cząstek koloidalnych; w tzw. emulsjach „technicznych”, średnica kropelek substancji rozproszonej sięga nawet 10^{-3} cm.*

Podstawowym warunkiem utworzenia emulsji w układzie dwóch cieczy jest zupełny brak lub bardzo mała ich rozpuszczalność wzajemna. Z tego względu są to układy termodynamicznie nietrwałe; oznacza to, że otrzymana przez mechaniczne rozdrobnienie emulsja, np. oleju w wodzie (lub wody w oleju) rozdzieli się samorzutnie na dwie fazy ciekłe, będące nasyconymi roztworami oleju w wodzie i wody w oleju. Proces łączenia się kropelek emulsji w większe krople w wyniku ich zderzeń nosi nazwę *koalescencji*. Dla zapobieżenia koalescencji dodaje się substancji powierzchniowo czynnych, tzw. emulgatorów, które ulegając bardzo silnej adsorpcji na powierzchni zdyspergowanych kropelek, są ich czynnikiem stabilizującym.

Jeżeli napięcie międzyfazowe pomiędzy składnikami emulsji jest bardzo

małe (około $0,1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$), to możliwy jest samorzutny proces emulgowania pod wpływem ruchu cieplnego cząsteczek, w wyniku czego powstają układy koloidalne (emulsje) trwale termodynamicznie.

Emulsję zdyspergowanego oleju (lub innej podobnej substancji organicznej) w wodzie oznacza się krótko jako emulsję typu O/W i odwrotnie — emulsję zdyspergowanej wody w oleju (lub w innej podobnej substancji organicznej) przez W/O. Typ tworzącej się emulsji zależy od zastosowanego emulgatora. Działanie emulgatorów polega w zasadzie na zmniejszeniu międzyfazowego napięcia powierzchniowego pomiędzy kropelkami substancji rozproszonej a cieczy rozpraszającej. Zmniejszenie międzyfazowego napięcia powierzchniowego, sprzyjające utworzeniu emulsji, jest wynikiem powstania cienkiego (na ogół monocząsteczkowego) filmu na powierzchni kropelek. Ponieważ zjawisko zagęszczania substancji na granicy faz zależy od rodzaju grup funkcyjnych, występujących w cząsteczkach chemicznych emulgatora, zatem dany emulgator będzie prowadził do utworzenia emulsji określonego typu. Niskocząsteczkowe emulgatory o przeważających właściwościach hydrofilnych, będą prowadziły do powstawania emulsji typu O/W. Z emulgatorów tych można wymienić mydła sodowe i potasowe, trójetanoloaminę i inne. Emulgatory o przeważających właściwościach hydrofobowych (np. stearyniany magnezu, wapnia) będą tworzyły emulsje typu W/O.

Dla rozdzielenia emulsji na dwa tworzące ją składniki należy usunąć emulgator lub zahamować jego działanie. Można tego dokonać dodając do emulsji typu O/W emulgatora, wywołującego powstanie emulsji typu W/O.

Piany

Przez zdyspergowanie w cieczy substancji gazowej otrzymuje się piany; banieczki gazu rozdzielone są cienkimi warstwami cieczy, tworzącymi szkielet piany. PIANY
Istnieją także piany stałe.

Trwałość pian, podobnie jak trwałość emulsji zależy od wzmocnienia błonek oddzielających banieczki gazu cienkimi warstewkami substancji powierzchniowo czynnych. Hydrofobowa część cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej, ustawia się od strony banieczki gazu (np. powietrza), natomiast część hydrofilowa od strony cieczy (np. wody).

Tworzenie pian, wielkość banieczek zdyspergowanego gazu oraz ich trwałość posiadają istotne znaczenie w procesie wzbogacania rud, zwanym flotacją. Substancje powierzchniowo czynne dodawane do zawiesiny wodnej drobno zmielonej rudy tworzą z wtłaczanym powietrzem drobne banieczki piany, które oddziaływając selektywnie z rudą, oddzielają ją od skały płonnej.

Aerozole

AEROZOLE *Przez zdyspersowanie substancji stałej lub cieczy w gazie otrzymuje się aerozol; jeżeli rozproszeniu ulega substancja stała powstają dymy, jeżeli zaś ciecz otrzymuje się mgły.*

Dym powstaje na ogół jako wynik rozdrobnienia ciał stałych w gazie, natomiast mgły jako wynik kondensacji cieczy w przesyconych parach. Dymy można również otrzymać jako wynik reakcji chemicznej, np. $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$.

Rozmiary cząstek w aerozolach wahają się w szerokich granicach od 10 Å do 1000 Å; np. cząstki koloidalne dymu tytoniowego posiadają wymiary w granicach od 2 do 10 Å, zaś kropelki wody w chmurach posiadają średnice od 40 do 100 Å. Właściwości aerozoli zależą w dużej mierze od rozmiarów cząstek substancji rozproszonej; cząstki aerozolu o średnicach mniejszych od 10 Å wykonują ruchy Browna, zaś cząstki aerozoli o rozmiarach większych od 10 Å osiadają pod wpływem siły ciężkości. W wyniku tych procesów następuje szybkie zlepianie cząstek substancji rozproszonej. Ładunki elektryczne na powierzchni cząstek aerozolu powodują spadek jego trwałości; ładunki jednoimienne powodują osadzanie się cząstek aerozolu, np. na ścianach naczynia, natomiast ładunki różnoimienne zwiększają szybkość zlepiania się. Obecność w aerozolu substancji powierzchniowo czynnych tylko w nieznaczny sposób zmienia trwałość aerozolu.

Właściwości optyczne aerozoli uwarunkowane są między innymi średnicą cząstek substancji rozproszonej, np. dymy wykazują właściwości maskujące. Przy małych średnicach cząstek substancji rozproszonej, aerozol rozprasza światło zgodnie z teorią Rayleigha; ze wzrostem średnicy cząstek aerozolu oprócz rozpraszania światła zachodzi także jego odbicie, co prowadzi do odchylenia od teorii Rayleigha, a aerozol staje się nieprzezroczysty.

Pytania i zadania kontrolne

- 1
Scharakteryzować główne kryteria podziału układów koloidalnych.
- 2
Jakimi metodami można wyznaczyć rozmiary oraz kształt cząstek koloidalnych?
- 3
Wyjaśnić, dlaczego w przypadku substancji koloidalnych istnieje konieczność posługiwania się kilkoma różnymi średnimi masami cząsteczkowymi?