

### 3. Oddziaływanie międzycząsteczkowe i oddziaływanie między układami makroskopowymi

#### 3.1. Oddziaływanie międzycząsteczkowe fizyczne i specyficzne

Oddziaływanie międzycząsteczkowe jest zjawiskiem powszechnym i wynika z elektrycznej i magnetycznej natury atomów i cząsteczek. Podstawowymi składnikami atomów, cząsteczek i jonów są elektrony i jądro atomowe, obdarzone elektrostatycznymi ładunkami: ujemnym i dodatnim. Te podstawowe cząstki elementarne są w permanentnym ruchu, a więc atomy i cząsteczki są układami dynamicznymi. Ruch ładunków elektrycznych jest źródłem właściwości magnetycznych atomów i cząsteczek.

W naszych rozważaniach ograniczymy się do właściwości elektrycznych. Cząsteczki i atomy odpychają się i przyciągają. W zależności od wielkości energii (sił) przyciągania między cząsteczkami i atomami występują różne stany skupienia: stan gazowy, ciekły i stały. Stany skupienia są makroskopowym, bardzo przekonywującym przejawem występowania oddziaływania międzycząsteczkowego, którym się posługujemy w celu wyjaśnienia różnych zjawisk chemicznych i fizycznych, a także różnych właściwości zbioru cząsteczek. Obszar granicy faz jest wobec tego również takim układem, którego właściwości są funkcją różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych. Dlatego też w tym rozdziale omówione będą rodzaje oddziaływań zależne od struktury i właściwości oddziałujących indywidualów, w szczególności: *oddziaływanie jon-jon*, *jon-dipol trwały*, *dipol trwały-dipol trwały*, *jon-dipol*, *dipol trwały-dipol indukowany*, *oddziaływanie dyspersyjne*, *kwadrupolowe i oddziaływania wyższego rzędu (multipolowe)*, *oddziaływanie przez wiązanie wodorowe i przeniesienie ładunku*.

#### Oddziaływanie jon-jon

Oddziaływanie jon-jon opisuje prawo Coulomba. Energię oddziaływania  $u$  między parą jonów zgodne z tym prawem wyraża wzór

$$u(r) = -\frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (3.1)$$

gdzie:  $z_i$  – wartościowość jonu  $i$ ,  $e$  – ładunek elementarny,  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni równa  $8,85416 \cdot 10^{-12}$  [ $V^{-1} \cdot C \cdot m^{-1}$ ],  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka;  $\epsilon$  występuje we wzorze, jeżeli oddziaływanie ma miejsce nie w próżni, lecz w ośrodku materialnym,  $r$  – odległość między ładunkami.

Znak minus przyjęto w przypadku przyciągania między ładunkami, co oznacza także, iż energia układu maleje. Współczynnik  $4\pi\epsilon_0$  związany jest z wyrażeniem jednostek w międzynarodowym układzie jednostek miar (SI).

#### Oddziaływanie jon-dipol trwały

Zdefiniujemy najpierw pojęcie trwałego dipola elektrycznego. *Elektrycznym dipolem molekularnym* nazywamy układ charakteryzujący się trwałym rozmieszczeniem w obrębie cząsteczki wypadkowych ładunków: dodatniego i ujemnego, równych sobie co do wartości bezwzględnej. Elektryczny moment dipolowy jest iloczynem ładunku elektrycznego  $q$  jednego rodzaju i odległości  $l$  między ładunkami; moment dipolowy jest wielkością wektorową

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (3.2)$$

Przyjęto umownie, że wektor dipola jest skierowany od środka ładunku dodatniego ku ładunkowi ujemnemu. W dalszym zapisie elektrycznego momentu dipolowego opuścimy indeks ( $\rightarrow$ ) nad symbolem  $\mu$  i  $l$ . W jednostkach SI ładunek wyraża się w kulombach C, a odległość w metrach m, stąd jednostką momentu dipolowego jest kulombometr C · m. Wielkość ładunku  $q$  jest rzędu ładunku elementarnego  $e = 1,6021917 \cdot 10^{-19}$  C, natomiast odległość jest rzędu wymiaru cząsteczki, tzn. wynosi ok.  $10^{-10}$  m. Zatem wielkość momentu dipolowego jest rzędu  $10^{-29}$  C · m. W niektórych podręcznikach nadal się stosuje debaj jako jednostkę momentu dipolowego; 1 D =  $3,336 \cdot 10^{-30}$  C · m.

Elektryczny trwały moment dipolowy jest wynikiem nierównomiernego rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczce. Na atomach lub grupach atomów mogą się pojawiać ładunki elektryczne o znacznie większej gęstości niż na innych atomach cząsteczki. Ta właściwość wiąże się z tzw. elektroujemnością atomu, którą określamy jako powinowactwo do elektronu. Innymi słowy, *elektroujemność* jest to zdolność przyciągania przez atom elektronów od innych atomów sąsiadujących, a jej miarą jest potencjał jonizacji. W cząsteczce atomy rywalizują ze sobą o elektrony walencyjne, które są silnie przyciągane przez atomy bardziej elektroujemne. W następstwie tego przyciągania „środek ciężkości” ładunków ujemnych przesuwa się w kierunku bardziej elektroujemnych atomów i nie pokrywa się ze „środkiem ciężkości” ładunków dodatnich. Przykładem może być cząsteczka H—Cl, w której elektrony walencyjne wiązania zblizają się do atomu chloru. Na atomie wodoru powstaje cząstkowy ładunek dodatni, a na atomie chloru cząstkowy ładunek ujemny. Cząsteczkę chlorowodoru można przedstawić następująco:  $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ . Taki stan elektryczny, zwany w skrócie dipolem elektrycznym, jest trwały (w stanie gazowym) i określa go *wartość elektrycznego momentu dipolowego*. Wartości niektórych elektrycznych momentów dipolowych cząsteczek chemicznych podano w tabl. 3.1.

Tablica 3.1. Momenty dipolowe niektórych cząsteczek

Cząsteczka	Moment dipolowy ( $10^{-30}$ C·m)	Cząsteczka	Moment dipolowy ( $10^{-30}$ C·m)
CO	0,374	HI	1,74
HF	6,18	NH <sub>3</sub>	4,9
HCl	3,6	H <sub>2</sub> O	6,18
HBr	2,74		

Natężenie pola elektrycznego  $E$  wytworzonego przez ładunek  $q$  określa wzór

$$E = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (3.3)$$

Energia dipola znajdującego się w polu wytworzonym przez jon o ładunku  $q$  zależy także od orientacji wektora dipola w polu jonu, określonej kątem  $\theta$  (kątem między kierunkiem dipola a kierunkiem pola jonu). Energię tę określa zależność

$$u(r, \theta) = -\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \cos \theta \quad (3.4)$$

Orientacja dipola w polu jest permanentnie zakłócana przez ruchy termiczne (temperaturę) i dlatego kąt  $\theta$  może przyjmować różne wartości w zakresie od 0 do  $2\pi$ . Wynika stąd, że wartości energii oddziaływania są różne w zależności od wartości kąta  $\theta$ . Rozkład statystyczny wartości kąta  $\theta$  otrzymuje się, wprowadzając do obliczeń czynnik statystyczny Boltzmannowa  $\exp[-u(\theta)/kT]$  (przy zachowaniu stałej wartości  $r$ ). Czynnik Boltzmannowa uwzględnia liczby dipoli o różnej orientacji. Średnią wartość energii  $\langle u \rangle$  wyraża wzór

$$\langle u \rangle = \frac{-\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta \exp\left(\frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2 kT}\right) d\theta}{\frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta \exp\left(\frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2 kT}\right) d\theta} \quad (3.5)$$

Rozwiązanie wzoru (3.5) przekształca równanie (3.4) w następującą zależność

$$\langle u \rangle = -\frac{q^2 \mu^2}{3kT(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4} \quad (3.6)$$

Ten właśnie wzór wyraża energię oddziaływania między jonom i dipolem trwałym. Oddziaływanie jon-dipol odgrywa podstawową rolę w procesach rozpuszczania elektrolitów w dipolowych rozpuszczalnikach i w procesie solwatacji (hydratacji) jonów.

**Przykład 3.1.** Energia oddziaływania jon-dipol.

Obliczyć energię oddziaływania jon-dipol w temp. 298 K (25°C) między jonom litu i dipolem cząsteczki wody.

Energię oddziaływania między jonom i dipolem elektrycznym wyraża wzór (3.4)

$$u(r, \theta) = -\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \cos \theta$$

Jeżeli kąt  $\theta = 0^\circ$ , to  $\cos \theta = 1$ . Kąt  $\theta = 0^\circ$  oznacza, że występuje maksimum przyciągania, a dla kąta  $180^\circ$ ,  $\cos(180^\circ) = -1$  i wówczas wystąpi odpychanie, gdyż  $u(r, \theta) > 0$ .

Dane dla obliczenia energii oddziaływania wynoszą:

- ładunek jonu litowego i elektryczny moment dipolowy cząsteczki wody  $q_{Li^+} = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C;  $\mu_{H_2O} = 1,85$  D =  $(1,85 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30})$  C·m.

– przenikalność elektryczna próżni  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  
 –  $\epsilon = 1$  ponieważ oddziaływanie rozpatrujemy w próżni,  
 –  $r$  – to suma promienia jonu litu i promienia cząsteczki wody (oznacza to maksimum zbliżenia) czyli, że  $r_{\Sigma} = r_{\text{Li}^+} + r_{\text{H}_2\text{O}} = (0,068 + 0,14) \text{ nm} = 0,208 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ .  
 Podane wartości wstawiamy do wzoru

$$u(r, \theta = 0^\circ) = -\frac{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,85 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30}}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} (0,208 \cdot 10^{-9})^2} = -2,048 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Jeżeli chcemy wyrazić wartość energii w przeliczeniu na 1 mol, to tę wyliczoną wartość mnożymy przez liczbę Avogadra  $N_A$ , a więc  $2,048 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 12,33 \cdot 10^4 = 123,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Niekiedy energię oddziaływania przedstawia się w jednostkach energii  $kT$ . Jednostkę energii otrzymamy, mnożąc stałą Boltzmanna  $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  przez odpowiednią wartość temperatury. W temperaturze  $T = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), wartość  $kT = 4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Zatem energia oddziaływania między jodem litu a dipolem wody w jednostkach  $kT$  wynosi

$$u/kT = (2,048 \cdot 10^{-19} \text{ J}) / (4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}) = 49,8$$

Chcąc prześledzić zależność  $u(r, \theta = 0)$  od odległości dla różnych jonów, korzystamy ze wzoru

$$u(r_{\Sigma}, \theta = 0) = -\frac{C}{r_{\Sigma}^2}$$

gdzie  $C = \mu q \cos \theta / 4\pi \epsilon_0 \epsilon$ .

Wartość  $C$  dla jonu jednowartościowego w temp.  $298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), jak łatwo sprawdzić, wynosi  $8,859 \cdot 10^{-21} \text{ J} \cdot (\text{nm})^{-2}$ . Dla przykładu wyliczmy więc energię oddziaływania dla jonów sodu i jodu. Odpowiednie wartości  $r_{\Sigma}$  i końcowe wyniki podano w tabl. 3.2.

Tablica 3.2. Wartości sumy promieni jonów i energii oddziaływania dla  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{I}^-$  z dipolem cząsteczki wody

Oddziaływanie	$r_{\Sigma} = (r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{jon}})$ (nm)	$r_{\Sigma}^2$ (nm) <sup>2</sup>	$u(r_{\Sigma}, \theta = 0)$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$u/kT$
$\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,14 + 0,068 = 0,208	0,043	123,3	49,8
$\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,14 + 0,095 = 0,235	0,055	95,6	39
$\text{I}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,14 + 0,216 = 0,356	0,127	46,0	17

### Oddziaływanie dipol trwały–dipol trwały

Elektryczny trwały moment dipolowy powstaje, jak wspomniano, w wyniku nierównomiernego rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczce. Dipol elektryczny ma określony kierunek i zwrot, i dlatego pod wpływem

zewnętrzne pole elektryczne ulega orientacji. Zewnętrzne pole elektryczne może pochodzić od dipola innej polarniej cząsteczki znajdującej się w odległości  $r$ . Ponieważ dipol elektryczny jest związany z cząsteczką, więc cała cząsteczka ulega polaryzacji elektrycznej i orientacji w polu elektrycznym. Jest to tzw. *zjawisko polaryzacji orientacyjnej lub dipolowej*. Energię oddziaływania między dipolami trwałymi wyraża wzór

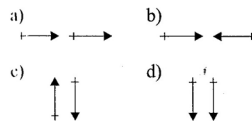
$$u(r, \theta) = -\frac{\mu_A \mu_B}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^3} [2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \cos \varphi] \quad (3.7)$$

Kąty  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  wyrażają orientację dipoli A i B względem kierunku pola elektrycznego, a  $\varphi$  oznacza kąt między kierunkami dwóch dipoli. Dipole mogą być zorientowane równoległe, antyrównoległe lub mogą przyjmować dowolną orientację. Jeżeli dipole mają zgodny zwrot i leżą wzdłuż wspólnej prostej (rys. 3.1a), wtedy  $\theta_A = 0$ ,  $\theta_B = 0$  i  $\varphi = 0$ , zatem wyrażenie w kwadratowym nawiasie równania (3.7) równa się 2, a wzór (3.7) przyjmuje postać (3.8)

$$u(r) = -\frac{2\mu_A \mu_B}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^3} \quad (3.8)$$

Jeżeli zwroty są przeciwne (rys. 3.1b), to dipole odpychają się z energią równą co do bezwzględnej wartości energii przyciągania. Dipole mogą być zorientowane względem siebie antyrównoległe (rys. 3.1c), a wówczas  $\theta_A = 90^\circ$ ,  $\theta_B = 270^\circ$  i  $\varphi = 180^\circ$ . Wyrażenie w nawiasie kwadratowym równa się jeden. Energia  $u(r)$  opisaną równaniem (3.7) jest o połowę mniejsza od wartości energii z równania (3.8) czyli, że

$$u(r) = -\frac{\mu_A \mu_B}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^3} \quad (3.9)$$



Rys. 3.1. Wzajemne orientacja i oddziaływanie dwóch dipoli: a) i c) przyciąganie, b) i d) odpychanie

W przypadku, w którym dipole są zorientowane antyrównoległe (rys. 3.1c), ich energia jest dwa razy mniejsza, niż w przypadku orientacji liniowej. Dipole się przyciągają. Natomiast w przypadku orientacji równo-

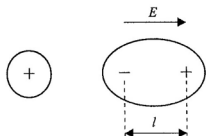
ległej i zgodnym zwrocie dipoli wystąpi odpychanie (rys. 3.1d). Wynika z tego, że energia oddziaływania między dipolami zależy od ich wzajemnej orientacji. Ruchy termiczne powodują zmianę tej orientacji i dlatego do wzoru (3.7) należy wprowadzić średnią orientację dipolową  $\langle \cos \Theta \rangle$ , określoną czynnikiem rozkładu Boltzmanna  $\exp[-u(r)/kT]$ , podobnie jak w przypadku wyprowadzenia wzorów (3.5) i (3.6). Wzór (3.7) przyjmując wówczas postać

$$u(r) = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 kT} \quad (3.10)$$

Efekt oddziaływania między dipolami jest zwany *efektem orientacyjnym* lub *efektem Keesoma*, który pierwszy wyprowadził wzór (3.10). Wzór ten, podobnie jak (3.6) wyraźnie pokazuje wpływ temperatury na wartość energii oddziaływania. Oddziaływanie jon-dipol może prowadzić do jonizacji cząsteczek. Na przykład dipolowa cząsteczka chlorowodoru ulega jonizacji w oddziaływaniu z dipolowymi cząsteczkami wody:  $\text{H}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ .

### Oddziaływanie jon-dipol indukowany

Każda cząsteczka jest zbiorem ładunków elektrycznych (dodatnich i ujemnych). Gdy taki układ różnoimiennych ładunków umieścimy w polu elektrycznym (rys. 3.2) wystąpi rozsuniecie ładunków i zmiana ich położenia w obrębie cząsteczki. Pojawi się wówczas indukowany moment  $\mu_{\text{ind}}$  niezależnie od tego, czy cząsteczka ma już trwały moment dipolowy, czy też jest niepolarna. Zewnętrzne pole elektryczne polaryzujące cząsteczkę może pochodzić np. od jonu lub dipola molekularnego.



Rys. 3.2. Indukcja dipola elektrycznego w cząsteczce umieszczonej w polu elektrycznym kationu

Wielkość indukowanego momentu dipolowego jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego  $E$ . Zależność tę wyraża wzór

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad (3.11)$$

w którym  $\alpha$  oznacza polaryzowalność elektronową cząsteczki. *Polaryzowalność cząsteczki* wyraża zdolność przemieszczania się elektronów względem dodatnich jąder cząsteczki pod wpływem pola elektrycznego  $E$ . Jednostką polaryzowalności jest  $\epsilon_0 \cdot \text{m}^3$ , a jednostką natężenia pola elektrycznego  $-\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ . Polaryzacja 1 mol substancji równa się iloczynowi momentu indukowanego  $\mu_{\text{ind}}$  w jednej cząsteczce pomnożonemu przez liczbę Avogadra ( $N_A$ )

$$P = \mu_{\text{ind}} N_A \quad (3.12)$$

Pole elektryczne, przesuwając ładunki w cząsteczce wzdłuż drogi  $l$ , wykonuje pracę zgodnie z wzorem

$$W = \int_0^l E e dl \quad (3.13)$$

Biorąc pod uwagę, że  $\mu_{\text{ind}} = el$  i  $\mu_{\text{ind}} = \alpha E$  otrzymamy związek między przesunięciem  $l$  i polaryzowalnością  $\alpha$  a natężeniem pola:  $E = el/\alpha$ . Wstawiając to wyrażenie do wzoru (3.13), otrzymamy

$$W = \int_0^l \frac{e l}{\alpha} e dl = \frac{e^2}{\alpha} \int_0^l l dl = \frac{1}{2} \frac{e^2 l^2}{\alpha} = \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (3.14)$$

$W = \alpha E^2/2$  jest energią polaryzacji przekazywaną przez pole elektryczne w procesie polaryzacji. Natomiast energia wytworzonego przez pole dipola zorientowanego wzdłuż linii jon-cząsteczka wyraża się wzorem

$$u = -\mu_{\text{ind}} E = -\alpha E^2 \quad (3.15)$$

Energia oddziaływania jest wypadkową energii polaryzacji i orientacji cząsteczki.

$$u(r) = \frac{1}{2} \alpha E^2 - \alpha E^2 = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (3.16)$$

Rozważając oddziaływanie jon-dipol indukowany, należy określić natężenie pola elektrycznego  $E$  wytwarzanego przez jon. Zależność między natężeniem pola elektrycznego, a ładunkiem elektrycznym wyraża wzór

$$E = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.17)$$

gdzie:  $z_i$  – wartościowość jonu,  $e$  – ładunek elementarny,  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka,  $r$  – odległość między jonom a dipolem indukowanym.

Wstawiając (3.17) do (3.16) otrzymamy wyrażenie

$$u(r) = \frac{1}{2} \alpha \frac{z_i^2 e^2}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon)^2 r^4} \quad (3.18)$$

Ponieważ  $eI = \mu_{\text{ind}}$ , więc równanie (3.18) przyjmuje postać

$$u(r) = -\alpha \frac{\mu_{\text{ind}}^2}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon)^2 r^6} \quad (3.19)$$

W tym wzorze przyjęto, że  $l \approx r$ , co jest pewnym przybliżeniem.

**Przykład 3.2.** Energia oddziaływania jon-dipol indukowany.

Obliczyć indukowany pod wpływem pola jonu sodowego  $\text{Na}^+$  moment elektryczny w cząsteczce  $\text{CCl}_4$  o polaryzowalności  $\alpha = 10,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ , oddalonej od centrum jonu  $r = 0,4 \text{ nm}$ .

Najpierw ze wzoru (3.17) należy wyliczyć natężenie pola elektrycznego wytwarzanego przez jon  $\text{Na}^+$

$$\begin{aligned} E &= \frac{e}{4\pi \epsilon_0 r^2} = 1,6021 \cdot 10^{-19} / 4 \cdot 3,14 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \cdot (0,4 \cdot 10^{-9})^2 = \\ &= 8,998 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-19} / 10^{-12} \cdot 10^{-18} = 8,998 \cdot 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \\ E &= 8,998 \cdot 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

Moment dipolowy indukowany obliczamy ze wzoru

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E = 10,5 \cdot 10^{-30} \cdot 9 \cdot 10^9 = 94,5 \cdot 10^{-21} = 9,45 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Aby wyrazić  $\mu_{\text{ind}}$  w jednostkach SI, wykonujemy mnożenie

$$\mu_{\text{ind}} = 9,45 \cdot 10^{-20} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 10,515 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

**Odpowiedź:**  $\mu_{\text{ind}} = 10,5 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

Moment dipolowy wyrażamy także w jednostkach D.

$$1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}, \text{ stąd } \mu_{\text{ind}} = \frac{10,5}{3,336} \frac{10^{-30}}{10^{-30}} = 3,15 \text{ D}.$$

### Oddziaływanie dipol trwały-dipol indukowany

Energję oddziaływania między dipolem trwałym  $\mu$  a dipolem indukowanym  $\mu_{\text{ind}}$  opisuje wzór

$$u(r, \Theta) = -\frac{1}{2} \frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon)^2 r^6} (3 \cos^2 \Theta + 1) \quad (3.20)$$

gdzie  $\Theta$  oznacza kąt między osią dipola trwałego a prostą przewodzącą przez środek dipola i środek cząsteczki o polaryzowalności  $\alpha$ . Ponieważ średnia wartość  $\langle \cos \Theta \rangle = 1/3$ , stąd uśredniona wartość energii oddziaływania

$$u(r) = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon)^2 r^6} \quad (3.21)$$

Jeżeli dwie cząsteczki o polaryzowalności  $\alpha_1, \alpha_2$  i trwałych momentach dipolowych  $\mu_1$  i  $\mu_2$  znajdują się w odległości  $r$  od siebie i mają niehamowaną rotację, np. w stanie gazowym, to ich energia oddziaływania

$$u(r) = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon)^2 r^6} \quad (3.22)$$

Wzór (3.22) zawiera udział oddziaływań indukcyjnych i orientacyjnych.

### Oddziaływanie dyspersyjne-Siły Londona

Zc względu na elektrostatyczny charakter oddziaływań fizyka klasyczna nie przewiduje sił przyciągania między atomami i cząsteczkami niepolarnymi, takimi jak np. gazy szlachetne, cząsteczki benzenu, węglowodory. Jak wiadomo, atomy gazów szlachetnych, a także cząsteczki niepolarne w określonych warunkach ulegają kondensacji. Ten fakt świadczy jednoznacznie o oddziaływaniach przyciągających. Siły występujące między niepolarnymi cząsteczkami są związane z ruchem elektronów prowadzącym do fluktuacji ładunku. W wyniku fluktuacji ładunku cząsteczkę (atom) można traktować jako zmienny w czasie dipol. Wytwarza się chwilowa asymetria rozkładu ładunku, chwilowe momenty dipolowe o zmieniającej się w czasie orientacji. Te fluktuujące dipole oddziałują na znajdujące się w bliskiej odległości niepolarne cząsteczki, indukując w nich momenty dipolowe warunkujące ich wzajemne przyciąganie.

Wyprowadzenie wzoru na oddziaływanie dyspersyjne opiera się na modelu traktującym atom (cząsteczkę) jak wirtualne oscylatory. Według mechaniki kwantowej oscylatorom przypisuje się częstość własną  $\nu$ , która określa energję potrzebną do wzbudzenia oscylatora ze stanu podstawowego- $p_0$  zgodnie z zapisem  $E_\nu = h\nu$  ( $h$  stała Plancka).

Oddziaływaniem między cząsteczkami niepolarnymi w ujęciu kwantowo-mechanicznym zajmował się F. London; stąd ten rodzaj sił nazywamy siłami Londona. Chwilowy moment dipolowy zależy od polaryzowalności atomu lub cząsteczki, a polaryzowalność elektronową wyznacza się ze wzoru Lorentza, wyrażającego refrakcję molową  $R_M$ , tj.

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = N_A \alpha \quad (3.23)$$

w którym podstawowymi wielkościami są: współczynnik załamania światła  $n$  zależny od częstotliwości fali elektromagnetycznej ( $n = f(v)$ ) oraz gęstość cieczy  $\rho$ . Zależność od częstotliwości określamy jako dyspersję i dlatego te siły noszą nazwę *sił dyspersyjnych* lub jak wyżej wspomniano, *sił Londona* albo *sił kwantowo-mechanicznych*.

Wg Londona energię oddziaływań dyspersyjnych dla izotropowych cząsteczek można wyliczyć ze wzoru

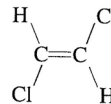
$$u(r) = -\frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \left( \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right) \alpha_1 \alpha_2 \quad (3.24)$$

gdzie  $v_1$  i  $v_2$  oznaczają częstotliwości oscylatorów „1” i „2”,  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  ich polaryzowalności.

Wyprowadzenie wzoru (3.24) znajdzie czytelnik w opracowaniach bardziej specjalistycznych<sup>2,3,4)</sup>. Warto podkreślić, że w takich samych warunkach, oddziaływanie między cząsteczkami tego samego rodzaju są większe niż między różnymi cząsteczkami i w tym tkwi m.in. przyczyna ograniczonej rozpuszczalności dwóch różnych cieczy, np. cykloheksanu i nitrobenzenu. Nitrobenzen z benzenem miesza się w każdym stosunku, a wzajemne mieszanie się tych cieczy ułatwia ich podobieństwo (obecność elektronów  $\pi$ , które występują zarówno w pierścieniu cząsteczki nitrobenzenu, jak i benzenu w przeciwieństwie do cykloheksanu).

### Oddziaływanie kwadrupolowe i oddziaływania wyższego rzędu (multipole)

Wewnętrzna kompensacja składowych dipoli atomów lub grup atomów w cząsteczce prowadzi do tego, że wypadkowy moment dipolowy jest równy zeru. Przykładem takiej cząsteczki może być *trans* 1,2-dichloroetylen



Mimo polarnych wiązań C—Cl ich momenty w konformacji *trans* wzajemnie się znoszą. Jako przykład związków, w których występuje wewnętrzna kompensacja momentów wiązań można wymienić także ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , związki chemiczne zawierające wiązanie  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Każdy z atomów azotu posiada dipol atomowy, bowiem swobodne elektrony nie są symetryczne względem jądra atomowego. Ich zwroty są przeciwnie skierowane i dlatego wzajemnie się znoszą. Ta wzajemna kompensacja prowadzi do powstania kwadrupola, którego wartość określa wzór

$$Q = ql^2 \quad (3.25)$$

Kwadrupol jest tensorem, ma wartość lecz nie ma zwrotu, jak to było w przypadku dipola. Kwadrupol może występować także w cząsteczkach polarnych, dając dodatkowy wkład do energii przyciągania. Wkład ten na ogół jest niewielki i dlatego zwykle się go pomija, jednakże w niektórych przypadkach udział kwadrupolowy należy uwzględnić. Kwadrupol nie jest wrażliwy na pole elektryczne, lecz na gradient pola elektrycznego. Istnienie gradientu pola świadczy o tym, że pole nie jest jednorodne. Założenie o jednorodności pola jest słuszne wtedy, kiedy cząsteczka, na którą działa pole jonu, jest od niego dostatecznie oddalona. W odległościach bardzo bliskich występuje gradient pola.

Energia oddziaływania z udziałem kwadrupoli może być przedstawiona wzorem

$$u(r) = -\frac{C_1}{r^6} - \frac{C_2}{r^8} - \frac{C_3}{r^{10}} \quad (3.26)$$

<sup>2)</sup> Mierzecki R.: *Oddziaływania międzycząsteczkowe*. Warszawa. PWN 1974.

<sup>3)</sup> Israelachvili J.: *Intermolecular & Surface Forces*, 2 Ed. Academic Press, Harcourt Brace & Company, Publishers. London 1991.

<sup>4)</sup> Kielich S.: *Molekularna optyka nieliniowa*. Warszawa-Poznań. PWN 1977.

Współczynnik  $C_1$  wyraża oddziaływanie dipol-dipol indukowany;  $C_2$  wyraża oddziaływanie dipol-kwadrupol, a  $C_3$  oddziaływanie kwadrupol-kwadrupol. Widzimy stąd, jak szybko maleje energia oddziaływania z odległością i w zależności od rodzaju oddziaływań.

W opracowaniach bardziej specjalistycznych wyprowadzono wzory na oddziaływanie z udziałem kwadrupoli. Niektóre z nich w formie uproszczonej przedstawiono poniżej:

#### Rodzaj oddziaływania

#### Wzór

$$\text{jon-kwadrupol} \quad u(r) = -\frac{1}{20kT(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} Q^2 e^2 \quad (3.27)$$

$$\text{dipol-kwadrupol} \quad u(r) = -\frac{1}{kT(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^8} Q^2 \mu^2 \quad (3.28)$$

$$\text{dipol indukowany-kwadrupol} \quad u(r) = -\frac{1}{2kT(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^8} Q^2 \mu_{\text{ind}} \quad (3.29)$$

$$\text{kwadrupol-kwadrupol} \quad u(r) = -\frac{7}{40kT(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^{10}} Q_1^2 Q_2^2 \quad (3.30)$$

Oprócz kwadrupoli istnieją także oktopole i multipole wyższych rzędów. Dla oktopola mamy moment oktopolowy, który równa się

$$O = ql^3 \quad (3.31)$$

Z obliczeń wynika, że energia oddziaływania dyspersyjnego wyższych multipoli może być większa od energii oddziaływania multipoli niższego rzędu, a które z oddziaływań przeważa – zależy od odległości.

#### Energia oddziaływań van der Waalsa

Opisane rodzaje oddziaływań wiążące cząsteczki gazu, cieczy i ciał stałych określa się ogólnym pojęciem sił van der Waalsa, który rozważając odstępstwa od równania stanu gazu doskonałego (1883 r.) doszedł do wniosku, że między cząsteczkami muszą występować siły wzajemnego oddziaływania. Van der Waals wprowadził poprawkę do równania gazu doskonałego, wyrażającą tzw. ciśnienie wewnętrzne  $P_w$ , które jest zgodne z kierunkiem ciśnienia zewnętrznego  $P_z$ , a stąd dalej wynika, że mierzone ciśnienie gazu rzeczywistego  $P_r$  jest sumą  $P_z + P_w$ . Ciśnienie wewnętrzne

jest wynikiem oddziaływań między cząsteczkami zderzającymi się z powierzchnią naczynia, a cząsteczkami znajdującymi się w fazie objętościowej. Cząsteczki gazu są wciągane do fazy objętościowej. Ciśnienie wewnętrzne, jak to wykazał van der Waals, jest proporcjonalne do kwadratu gęstości gazu  $\rho^2$ , a tym samym odwrotnie proporcjonalne do kwadratu objętości  $\approx 1/V^2$  i stąd odwrotnie proporcjonalne do potęgi szóstej odległości międzycząsteczkowej  $\approx 1/r^6$ . Zatem całkowite ciśnienie 1 mol gazu

$$P_r = P_z + \frac{a}{V^2} \quad (3.32)$$

gdzie  $a$  jest stałą charakterystyczną dla danego gazu.

Drugą poprawką, jaką wprowadził van der Waals jest uwzględnienie objętości własnej cząsteczek gazu  $b$ , o którą pomniejszona jest mierzona objętość zajmowana przez cząsteczki gazu rzeczywistego. Ostatecznie postać równania stanu gazu rzeczywistego zaproponowana przez van der Waalsa przyjmuje postać

$$\left(P_z + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (3.33)$$

Oddziaływania van der Waalsa są oddziaływaniami, przyciągającymi. Jednakże cząsteczki na dostatecznie małych odległościach wzajemnie się odpychają. Wzajemne odpychanie jest spowodowane oddziaływaniem ładunków tego samego rodzaju. Energia układu zaczyna rosnąć. Energię odpychania opisuje przybliżona funkcja

$$u(r) = \frac{b}{r^n} \quad (3.34)$$

gdzie  $b$  i  $n$  są stałymi empirycznymi.

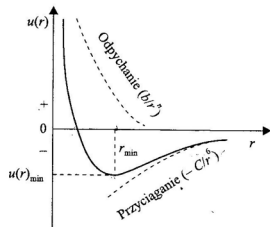
Zaniedbując udział kwadrupoli i multipoli wyższego rzędu możemy całkowitą energię oddziaływania między dwiema cząsteczkami dipolowymi wyrazić wzorem

$$u(r) = \frac{b}{r^n} - \frac{1}{r^6} \left[ \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3}{2} h \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \alpha_1 \alpha_2 \right] \quad (3.35)$$

Składowe w nawiasie kwadratowym wyrażają oddziaływania dipol-dipol, dipol-dipol indukowany i oddziaływanie dyspersyjne. Równanie (3.35) można przedstawić w formie skróconej

$$u(r) = \frac{b}{r^n} - \frac{c}{r^6} \quad (3.36)$$

Ilustracją graficzną równania (3.36) jest rys. 3.3. Krzywa na tym rysunku zwana jest *krzywą energii potencjalnej*.



Rys. 3.3. Energia oddziaływania dwóch cząsteczek w funkcji odległości

$u(r) = 0$  wyraża stan zrównoważenia sił przyciągania i odpychania;  $r_{u(t)=0}$  nazywamy parametrem zderzenia;  $u(r)_{\min}$  odpowiada najbardziej trwałemu stanowi między oddziałującymi cząsteczkami. Dla  $u(r)_{\min}$  mamy charakterystyczną wartość  $r_{\min}$ .

### Oddziaływanie przez wiązanie wodorowe i przeniesienie ładunku

Oprócz opisanych już oddziaływań znany jest także szczególnie typ oddziaływań z udziałem atomu wodoru i dwóch atomów elektroujemnych X i Y. Schematycznie ten typ oddziaływania przedstawia się następująco: X—H---Y. Wiązanie X—H, którym może być np. O—H, jest wiązaniem kowalencyjnym i jego długość wynosi 0,10 nm. Odległość H---Y wynosi ok. 0,176 nm, a więc jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa tlenu i wodoru, która wynosi 0,26 nm. Wynika stąd, że długość wiązania wodorowego jest pośrednia między długością wiązania kowalencyjnego a sumą promieni van der Waalsa. Nie tylko porównanie długości, lecz także porównanie energii (oddziaływania) prowadzi do podobnego wniosku, gdyż energia wiązania kowalencyjnego O—H wynosi ok.  $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a wiązania O---H  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bardzo zmienną cechą wiązania wodorowego jest jego kierunkowość, m.in. dlatego cząsteczki chemiczne oddziałujące przez wiązania wodorowe mogą tworzyć struktury trój-

wymiarowe (lód) w ciele stałym. Wiązanie wodorowe prowadzi do samoasocjacji cząsteczek związków, takich jak: kwasy organiczne, alkohole, białka, związki wielocząsteczkowe. Ciecze, których cząsteczki są zasocjowane przez wiązanie wodorowe mają wysoką temperaturę topnienia i wrzenia, duże ciepło parowania i entropię parowania. Wykazują one odstępstwo od reguły Troutona. Cząsteczki cieczy silnie asocjujących występują w stanie pary jako dimery (np. kwas octowy).

W rozdziale tym przedstawiono krótko i w sposób uproszczony energię oddziaływania międzymolekularnego. W istocie oddziaływanie to jest bardziej złożone, jednakże podana treść stanowi minimum niezbędne dla molekularnego opisu struktury i właściwości różnych układów, w tym także układów międzyfazowych, którymi zajmujemy się w następnych rozdziałach.

### 3.2. Oddziaływania między obojętnymi oraz elektrycznie naładowanymi cząstkami makroskopowymi

Struktura i właściwości makroukładów są skomplikowaną funkcją oddziaływań międzycząsteczkowych. W poprzednich rozdziałach omawiano energię oddziaływania między parami cząsteczek. Jednakże, gdy rozważamy energię oddziaływania między cząstkami lub powierzchniami makroskopowymi, należy sumować wszystkie potencjały oddziaływania par oraz dodatkowo uwzględnić wymiar cząstek i kształt ich powierzchni. Energia oddziaływania między cząstkami i/lub powierzchniami może być znacznie większa niż  $kT$  nawet przy odległościach przewyższających 100 nm. Ponadto energia oddziaływania w tym przypadku maleje znacznie wolniej wraz z odległością. W rezultacie oddziaływania między makroskopowymi cząstkami i powierzchniami są znacznie większego zasięgu niż ma to miejsce w przypadku oddziaływań między cząsteczkami.

Atomy lub cząsteczki ciała stałego (ciepłego) traktuje się jako ośrodki (centra) sił. Energię oddziaływania między atomami (cząsteczkami) zaosorbowanymi a powierzchnią ciała stałego wylicza się, przyjmując zasadę addytywności. Oddziaływanie między atomami (cząsteczkami) ciała stałego i atomami (cząsteczkami) ciała  $j$  można przedstawić w postaci

$$u = \sum u_{i-j} \quad (3.37)$$

lub jako całkę



$$u = -\int Cr^{-6} N dv \quad (3.38)$$

gdzie:  $C$  – stała oddziaływania występująca w równaniu van der Waalsa,  $N$  – liczba atomów ciała stałego w jednostce objętości,  $dv$  – element objętości ciała stałego w odległości  $r$  od cząsteczki.

Energię oddziaływania  $u_{i,j}$  można wyrazić przybliżoną zależnością  $u_{i,j} = -C/r^6$  lub zależnością bardziej ogólną opisaną wzorem (3.38). Problem polega na wyznaczeniu stałej  $C$  występującej we wzorze (3.38). Obliczone wartości  $C$  są przybliżone. W obliczeniach bardziej dokładnych należy uwzględnić wpływ jonów na strukturę metalu, a stąd periodyczność właściwości. Należy także uwzględnić strukturę krystalograficzną powierzchni określającą m.in. powierzchniową gęstość atomów i elektronów. Jak to wykazał Rodin<sup>5)</sup>, ciepło adsorpcji cząsteczek azotu (cząsteczka azotu jest kwadrupolem) dla stopnia pokrycia  $\theta < 0,2$  ( $\theta$  wyraża ułamek powierzchni pokrytej adsorbentem) powierzchni miedzi dla danej orientacji krystalograficznej wynosi: dla Cu (110) –  $7,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a dla Cu (100) –  $8,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  i dla Cu (111) –  $9,204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (indeksy w nawiasach przy symbolu chemicznym oznaczają orientację krystalograficzną powierzchni metalu). Wyniki te wskazują, jak ważny jest wpływ struktury powierzchni na efekty cieplne w procesie adsorpcji i na inne zjawiska powierzchniowe. W przypadku powierzchni polikrystalicznych otrzymujemy uśrednione wartości ciepła adsorpcji. W nowszych pracach podejmuje się problem wpływu mikrostruktury powierzchni na właściwości fizykochemiczne granicy faz; jest to problem nadal bardzo złożony.

Oprócz sił przyciągania występuje także, na małych odległościach, oddziaływanie odpychające. Często stosowane wyrażenie na oddziaływanie odpychające ma postać

$$u = Br^{-m} \quad (3.39)$$

gdzie:  $B$  i  $m$  oznaczają stałe charakterystyczne dla danego układu; wartość  $m$  jest najczęściej równa 12,  $r$  – odległość między środkami atomów.

Silę odpychania i przyciągania między dwiema cząsteczkami wyraża wzór

$$u(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (3.40)$$

Jest to tzw. potencjał 6–12 lub potencjał Lennarda-Jonesa.

Rozważając siły oddziaływania między cząsteczkami, cząstkami oraz tływ międzypowierzchniowe wyróżniamy siły krótkiego zasięgu i dalekiego zasięgu (czyli oddziaływanie krótkiego zasięgu i dalekiego zasięgu). Przez oddziaływanie krótkiego zasięgu należy rozumieć oddziaływanie między cząsteczkami oddalonymi od siebie  $< 1 \text{ nm}$ . Natomiast siły dalekiego zasięgu występują przy odległościach do 100 nm, a niekiedy i większych.

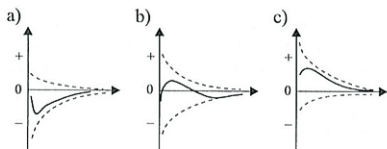
Oddziaływanie między cząstkami makroskopowymi prowadzi do *koalescencji* lub *flokulacji*. Koalescencja jest procesem łączenia się dwóch lub kilku małych cząstek i utworzenia większej pojedynczej cząstki. W procesie tym cząstki „się zrastają”, wypierając przylegającą do ich powierzchni warstwę ośrodka dyspersyjnego. Procesowi koalescencji towarzyszy zmniejszenie powierzchni i entalpii swobodnej. Utworzone w ten sposób trwałe agregaty można by nazywać *agregatami wewnątrzferowymi*. *Flokulacja* jest procesem, w którym małe cząstki tworzą skupiska (agregaty), zachowując jednocześnie swoją indywidualność. Nie dotykają się bezpośrednio, gdyż są oddzielone od siebie cząsteczkami rozpuszczalnika; powstaje *agregat zewnątrzferowy*. Cząstki w agregacie, zwanym flokulatem tracą swoje indywidualne właściwości kinetyczne, a flokulat porusza się jako całość. W procesie flokulacji, w przeciwieństwie do koalescencji, nie zachodzi zmniejszenie powierzchni. Cząstki flokulata łatwo oddzielić od siebie poprzez mieszanie i dodatek odpowiednich substancji. Flokulacja jest procesem odwracalnym. Procesy koalescencji i flokulacji są związane ze stabilnością układów koloidalnych.

Łączenie się cząsteczek w większe skupiska jest wynikiem działania sił przyciągających między cząstkami. Aby układ dyspersyjny był stabilny, siły odpychające muszą być większe od sił przyciągania między cząstkami. Przyciąganie i odpychanie między cząstkami jest wynikiem występowania omówionych już sił międzycząsteczkowych.

Okazuje się, że wypadkowa energii oddziaływań między parami w układzie, której wartość otrzymujemy przez sumowanie, jest proporcjonalna do promienia cząstki i maleje znacznie wolniej wraz z odległością, niż w przypadku oddziaływania izolowanej pary cząsteczek. W zależności od wielkości oddziaływań przyciągających i odpychających uzyskujemy różne zależności wartości energii oddziaływania w funkcji odległości, czy też różne krzywe energii potencjalnej (rys. 3.4).

W przypadku oddziaływań między cząsteczkami a cząstkami będącymi zbiorem cząsteczek, wartości energii na krzywej energii potencjalnej wykazują charakterystyczne minimum energii (rys. 3.4a). Jeżeli siły przy-

<sup>5)</sup> Rodin T.N.; *J. Am. Chem. Soc.* 1950. 72. s. 327.



Rys. 3.4. Krzywa energii potencjalnej oddziaływania między cząstkami koloidalnymi: a) silne przyciąganie – słabe odpychanie (koagulacja), b) przyciąganie – odpychanie porównywalne (flokulacja), c) silne odpychanie – słabe przyciąganie (stan dyspersji trwałej)

ciągania między cząstkami przewyższają siły odpychania, to wypadkowa krzywa energii potencjalnej wykazuje głębokie minimum odpowiadające stanowi agregacji nieodwracalnej. Taka zależność energii potencjalnej jest charakterystyczna dla niestabilnego układu dyspersyjnego (rys. 3.4a). Jeżeli natomiast siły odpychania między cząstkami są większe niż siły przyciągania, to układ dyspersyjny wykazuje dużą trwałość, a na krzywej energii potencjalnej występuje maksimum, które jest barierą energetyczną zapobiegającą agregacji. Zbyt wysoka bariera energetyczna powoduje, że cząstki silnie odpychają i występują w stanie dyspergowanym, mimo że stanem równowagi termodynamicznej jest stan agregacji (rys. 3.4c). Jest to stan metastabilny cząstek utrzymujący się dzięki dostatecznie wysokiej barierze energetycznej. Potencjał oddziaływań przedstawiony na rys. 3.4c, charakteryzuje stabilność układów dyspersyjnych. Między tymi skrajnymi przypadkami może wystąpić stan pośredni, w którym przyciąganie i odpychanie jest porównywalne (rys. 3.4b). Na krzywej energii potencjalnej występują obszary przyciągania i odpychania. W przypadku większych odległości między cząstkami występuje płaskie minimum odpowiadające flokulacji, natomiast w przypadku mniejszych pojawia się maksimum, po którym następuje głębokie minimum odpowiadające nieodwracalnej agregacji (koagulacja). W minimum, będącym wynikiem flokulacji, układ dyspersyjny zyskuje stabilność kinetyczną, lecz nie termodynamiczną. Energia oddziaływań charakteryzuje stabilność układów dyspersyjnych (rys. 3.4).

Zajmiemy się teraz matematycznym opisem energii oddziaływania między cząstkami makroskopowymi, w których uwzględniony będzie kształt powierzchni, a także wielkość cząstki. Rozważmy następujące przypadki oddziaływania:

1) cząsteczka  $\leftrightarrow$  powierzchnia płaska,

- 2) powierzchnia zakrzywiona  $\leftrightarrow$  powierzchnia płaska,  
 3) powierzchnia zakrzywiona  $\leftrightarrow$  powierzchnia zakrzywiona (kula),  
 4) powierzchnia płaska  $\leftrightarrow$  powierzchnia płaska.

Energję oddziaływania między cząsteczką a powierzchnią ciała stałego wyraża wzór

$$u(z) = -\frac{2\pi C\rho}{(n-2)} \int_z^{\infty} \frac{dz}{z^{n-2}} = -\frac{2\pi C\rho}{(n-2)(n-3)z^{n-3}} \quad (3.41)$$

dla  $n > 3$ . Aby wyprowadzić ten wzór przyjęto zasadę addytywności oddziaływania cząsteczki na wszystkie cząsteczki ciała stałego (ciekłego). Jeżeli  $n = 6$ , to zgodnie z ogólnie przyjętym parametrem oddziaływania  $1/r^6$  równanie przyjmie postać

$$u(z) = -\frac{\pi C\rho}{6z^3} \quad (3.42)$$

gdzie:  $z$  – odległość cząstki oddziałującej z atomem powierzchni,  $\rho$  – gęstość cząsteczek w fazie stałej,  $C$  – stała oddziaływania w równaniu opisującym przyciąganie  $u(r) = -C/r^6$ .

W przypadku oddziaływania ciał o powierzchni zakrzywionej (sferycznej) i płaskiej uwzględnia się promień zakrzywiny powierzchni  $R$ . Ten rodzaj oddziaływania przedstawia wzór

$$u(z) = -\frac{4\pi^2 C\rho^2 R}{(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)z^{n-5}} \quad (3.43)$$

Zakładając typ oddziaływania van der Waalsa, tzn.  $n = 6$ , wzór (3.43) przyjmie postać

$$u(z) = -\frac{\pi^2 C\rho^2 R}{6z} \quad (3.43a)$$

Z tego wzoru wynika, że energia oddziaływania jest proporcjonalna do promienia cząstki  $R$ , odwrotnie proporcjonalna do odległości  $z$  i zmniejsza się znacznie wolniej niż  $1/r^6$ , jak to ma miejsce w przypadku oddziaływań pary cząsteczek. Jeżeli  $z \gg R$ , wzór (3.43) przyjmuje postać

$$u(z) = -\frac{2\pi C\rho(4\pi R^3\rho/3)}{(n-2)(n-3)z^{n-3}} \quad (3.44)$$

Równanie (3.44) jest w zasadzie takie samo, jak równanie (3.41) wyrażające oddziaływanie między cząsteczką (lub małą kulą) a powierzchnią. Dla  $R \gg z$  i dla dwóch kul (sfer) o równych promieniach (równych krzywiznach) oraz odległości z energia oddziaływania jest o połowę mniejsza od energii opisanej równaniem (3.43a). Dla cząstek kulistych znacznie oddalonych od siebie energia oddziaływania zmienia się jak  $-1/z^6$ , podobnie jak w przypadku oddziaływania dwóch cząsteczek. Wtedy wzór (3.43a) można przedstawić w sposób uproszczony

$$u(z) = -\frac{\pi^2 \rho^2 CR}{12z} \quad (3.45)$$

gdzie:  $\rho$  jest gęstością cząstek w  $\text{cm}^3$ ,  $C$  oznacza stałą Londona (patrz równanie 3.24); jeżeli oddziałujące cząstki są różne, to

$$C = \frac{3}{2} h \alpha_1 \alpha_2 \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2}$$

Jeżeli dwa ciała o powierzchniach płaskich oddalone na odległość z oddziałują na siebie, to energię ich oddziaływania wyraża wzór

$$u(z) = -\frac{2\pi C \rho^2}{(n-2)(n-3)(n-4)z^{n-4}} \quad (3.46)$$

Dla  $n = 6$  wzór (3.46) przyjmuje postać

$$u(z) = -\frac{\pi C \rho^2}{12z^2} \quad (3.46a)$$

Energję tę wyliczamy na jednostkę powierzchni jednego ciała oddziałującego z powierzchnią nieskończoną drugiego ciała. Gdy  $z \ll 1$ , to praktycznie występuje oddziaływanie pomiędzy dwiema jednostkowymi powierzchniami.

Bardzo ważną rolę w oddziaływaniu między cząstkami i powierzchniami odgrywają siły dyspersyjne Londona wyrażone stałą  $C$  w równaniach (3.41) – (3.46a). Energję oddziaływania dyspersyjnego między cząstkami koloidalnymi opisuje wzór Hamakera

$$u_D = - \int_{v_1} d v_1 \int_{v_2} \left( \frac{\rho^2 C}{r^6} \right) d v_2 \quad (3.47)$$

gdzie:  $v_1$  i  $v_2$  – objętości cząstek,  $\rho$  – liczba atomów w  $1 \text{ cm}^3$ ,  $d v_1$  i  $d v_2$  – elementy objętości w odległości  $r$ ,  $C$  – stała Londona.

W celu scharakteryzowania wielkości oddziaływania między cząstkami Hamaker wprowadził wielkość  $H$  (zwaną stąd *stałą Hamakera*), która zależy m.in. od kształtu cząstek, właściwości ośrodka między cząstkami i polaryzowalności atomów powierzchniowych cząstki. W przypadku dwóch jednakowych cząstek oddziałujących w próżni stała Hamakera  $H$  równa się

$$H = \pi^2 \rho^2 C \quad (3.48)$$

a dla dwu różnych cząstek

$$H_{12} = \pi^2 \rho_1 \rho_2 \sqrt{C_1 C_2} \quad (3.48a)$$

W literaturze specjalistycznej<sup>6)</sup> podaje się różne równania, za pomocą których można wyliczyć stałą Hamakera z różnych wielkości fizycznych. Według wzoru Kruppa stała Hamakera można obliczyć z wartości przenikalności elektrycznej, korzystając ze wzoru

$$H = \frac{3}{16\pi^2} h v \cdot 10,5 \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)^2 \quad (3.49)$$

gdzie:  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna cząstek, którą można wyznaczyć z pomiaru współczynnika załamania światła, wg zależności Maxwella  $\epsilon = n^2$ .

Stałą Hamakera można wyliczyć także z napięcia powierzchniowego  $\sigma$  i minimalnej grubości cieczy  $d$ , przy której następuje rozzerwanie cieczy. Napięcie powierzchniowe wg Frenkela jest powiązane ze stałą Hamakera zależnością

$$H = 24\pi\sigma d^2 \quad (3.50)$$

W tablicy 3.3 zestawiono wartości stałej Hamakera wyliczone ze wzorów (3.49) i (3.50). Jak wynika z przytoczonych danych, zachodzi duża zgodność porównywanych wielkości.

Równanie (3.50) otrzymujemy poprzez porównanie pracy kohezji  $W_{44} = 2\sigma$  (patrz rozdz. 4) z energią oddziaływania dwóch płaskich ciał określoną równaniem (3.46a). Z tego porównania wynika, że

$$\frac{\pi C \rho^2}{12z^2} = 2\sigma \quad (3.51)$$

<sup>6)</sup> Sonntag H.: *Koloidy*. Warszawa. PWN 1982 (tłum. z j. niem.).

a stąd

$$\pi^2 C \rho^2 = 24 \pi z_0^2 \sigma \quad (3.52)$$

Lewa strona równania tej zależności jest stałą Hamakera. To porównanie ukazuje powiązanie właściwości molekularnych (stała  $C$ ) z właściwościami makroskopowymi (napięcie powierzchniowe). Wartość  $z_0$  powinna odzwierciedlać odległość między cząsteczkami w fazie objętościowej. Wzór (3.50) daje zadowalające wyniki dla substancji, w których występuje głównie oddziaływanie dyspersyjne. Dla substancji, w których występują inne oddziaływania poza dyspersyjnymi stosuje się wzór przybliżony

$$H = \frac{4\pi}{1,2} \sigma z_0^2 \quad (3.53)$$

gdzie  $z_0$  oznacza odległość między atomami w fazie objętościowej.

Tablica 3.3. Stałe Hamakera  $H \cdot 10^{20}$  J dla polimerów, obliczone ze statycznej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ , na podstawie równania (3.49) oraz ze wzoru (3.50) na napięcie powierzchniowe  $\sigma$

Polimer	$H(\epsilon_r)$	$H(\sigma)$
Polistyren	7,6	11,8
Teflon	4,8	5,3
Parafina	5,8	7,0
Polietylen	6,3	9,5
Poliester	13,8	12,4
Policlchlorek winylu	12,4	11,4
Polimetakrylan metylu	10,0	10,2
Nylon	12,4	11,7

Oddziaływanie między cząstkami zależy od ośrodka rozpraszającego. Ośrodek, w którym są rozproszone cząstki, zawsze zmniejsza energię przyciągania, niekiedy o dwa rzędy wielkości. Przyciąganie i odpychanie między cząstkami koloidalnymi oraz działanie ochronne przed flokulacją opisano w p. 13.1.

### Pomiar sił międzypowierzchniowych

Sily powierzchniowe można mierzyć bezpośrednio za pomocą tzw. metody skrzyżowanych cylindrów albo za pomocą tzw. mikroskopu sił atomowych AFM (Atomic Force Microscope).

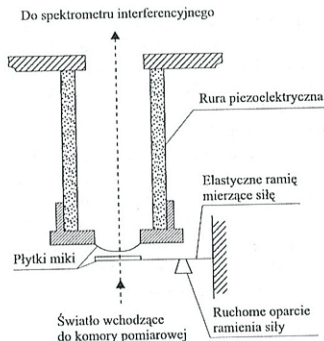
### Pomiar sił powierzchniowych metodą skrzyżowanych cylindrów.

Aby zmierzyć sily między oddziałującymi powierzchniami wymagana jest bardzo czuła i skomplikowana technika, ponieważ odległość między powierzchniami musi być określona z dokładnością poniżej 0,1 nm, a mierzone sily są bardzo małe, rzędu  $10^{-8}$  N.

Do pomiarów stosuje się dwie płytki (płaskie lub wypukłe) o gładkiej powierzchni (gładkość atomowa) wykonane najczęściej z miki, na które nanosi się warstwę srebra grubości ok. 50 nm. Warstwa srebra spełnia rolę powierzchni częściowo odbijającej światło. Jedną z płytek jest przymocowana do rury piezoelektrycznej, a druga do sprężystego ramienia mierzącego siłę oddziaływania. Płytki umieszcza się w komorze pomiarowej wypełnionej powietrzem, parą nasyconą lub cieczą w zależności od zamierzonych badań. Światło przechodzi przez powierzchnie płytek miki (prostopadle) i jest skierowane do spektrofotometru interferencyjnego, który umożliwia zmierzenie odległości między dwiema powierzchniami z dokładnością do 0,1 nm. Odległość między powierzchniami można zmieniać mechanicznie za pomocą odpowiedniego urządzenia, natomiast zmiana odległości o 1 nm jest możliwa dzięki wykorzystaniu efektu piezoelektrycznego. Rura z kryształu piezoelektrycznego (do której przymocowana jest jedna z płytek miki) zmienia swoje wymiary, rozszerzając się lub kurcząc pod wpływem przyłożonego napięcia (ok. 1 nm/V). Umożliwia to zmianę odległości między powierzchniami do 0,1 nm. Schemat urządzenia do pomiaru sił międzypowierzchniowych przedstawiono na rys. 3.5.

Pomiaru sił między powierzchniami można dokonać metodą optycznej odległości, przy której wystąpi przyciąganie między powierzchniami. Będzie to miało miejsce wówczas, gdy sily przyciągania przewyższą sily sprężystości ramienia, do którego przymocowana jest druga płytka. W ten sposób możemy zmierzyć sily przyciągania lub odpychania, uzyskując zależność sily od odległości między powierzchniami.

Znając wartość sily, w zależności od odległości  $z$  dla dwóch oddziałujących powierzchni o krzywiźnie określonej promieniem  $R$ , można zgodnie ze wzorami (3.43) – (3.45) wyliczyć energię oddziaływania dla dowolnych wartości  $R$ . Dla dwóch powierzchni płaskich energię oddziaływania można odnieść do wielkości powierzchni, uzyskując w ten sposób wartość energii międzyfazowej na jednostkę powierzchni, czyli wartość energii adhezji. Dzięki dostatecznie czulej aparaturze można zmierzyć energię międzyfazową rzędu  $10^{-3}$  mJ · m<sup>-2</sup>.



Rys. 3.5. Schemat urządzenia do pomiaru sił między powierzchniami

Opisany przyrząd stosowano do badania oddziaływań różnych powierzchni w roztworach wodnych i niewodnych, roztworach micelarnych, w układach koloidalnych oraz powierzchniach o różnych właściwościach chemicznych i fizycznych. Powierzchnie takie otrzymuje się przez nakładanie filmów molekularnych (proteiny, różne polimery, tlenki metali itp.) na powierzchnie płytek miki.

**Pomiar sił atomowych za pomocą tzw. mikroskopu sił atomowych (AFM)**<sup>7)</sup>. Innym przykładem pomiaru sił między powierzchniami jest pomiar siły między ostrzem molekularnym a powierzchnią. Do tego celu stosuje się tzw. mikroskop sił atomowych AFM (Atomic Force Microscope) umożliwiający mierzenie siły o wartości  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  N. Aby zmierzyć tak małe siły potrzebny jest bardzo czuły miernik siły oraz urządzenie przesuwające ostrze wzdłuż osi x, y, z o wartości 0,01 nm. Do pomiaru tak małych wartości przesunięcia stosuje się obecnie specjalne metody optyczne z wykorzystaniem techniki laserowej. Taka dokładność i czułość metody wystarcza, aby mierzyć energie adhezji i siły krótkiego zasięgu między ostrzem a powierzchnią, a także siły dalekiego zasięgu.

<sup>7)</sup> Rugar D., Hansma P.: *Physics Today*. 1990; P. Hansma et al. *Science* 1988. 242, s. 209.

Dzięki technice AFM można również określić strukturę powierzchni. W tym celu należy ostrze prowadzić wzdłuż osi x, oraz y przy określonej wysokości ostrza nad powierzchnią. Odpowiedni czujnik rejestruje nierówności powierzchni w skali atomowej. Pomiary muszą być bardzo starannie przeprowadzone, ponieważ ostrze, jak również powierzchnia, mogą ulec deformacji podczas pomiaru (przesuwania ostrza), dając zakłócony obraz. Metoda AFM umożliwia mierzenie siły oddziaływania ciał elektrycznie nieprzewodzących w przeciwieństwie do metody STM stosowanej dla ciał elektrycznie przewodzących, w której wykorzystuje się efekt tunelowego przejścia elektronów między powierzchniami. Metoda STM jest szczegółowo opisana w rozdziale 6.

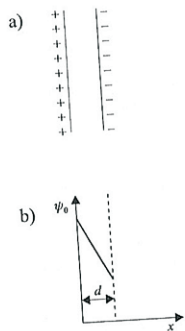
### Oddziaływanie elektrostatyczne między elektrycznie naładowanymi powierzchniami

Siły van der Waalsa działające między cząstkami tego samego rodzaju są zawsze siłami przyciągającymi, powodującymi łączenie się cząstek w większe skupiska, które następnie wytrącają się z ośrodka w postaci ciała stałego (lub ciekłego). Jednakże, jeżeli cząstki posiadają atomy lub grupy atomów zdolne do dysocjacji elektrolitycznej (np.  $-\text{COOH} \leftrightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+$ ) i są rozproszone np. w wodzie, wówczas na ich powierzchni może pojawić się ładunek elektryczny w następstwie jonizacji. Możliwe jest również przechodzenie jonów z fazy rozproszonej do fazy wodnej. Ładunek na powierzchni cząstki może powstać także na skutek adsorpcji jonów z roztworu. Cząstki naładowane jednoimiennie będą się odpychały, przeciwnie będą się przyciągały siłami van der Waalsa. Ładunek powierzchniowy zgodnie z zasadą elektroobojętności jest zrównoważony przez przeciwny. Część przeciwnonów może być bezpośrednio związana z powierzchnią cząstki, a część przeciwnonów w pobliżu powierzchni tworzy warstwę dyfuzyjną. Taka separacja ładunków między kontaktującymi się powierzchniami faz stanowi podwójną warstwę elektryczną.

W tym rozdziale przedstawione będą podstawy teorii struktury podwójnej warstwy elektrycznej niezbędne do zrozumienia i wyjaśnienia właściwości elektrycznych powierzchni naładowanych. Problem podwójnej warstwy elektrycznej będzie obszernie omówiony w oddzielnym tomie cyklu wykładów z chemii fizycznej.

Zagadnienie struktury granicy faz metal/roztwór elektrolitu zostało podjęte przez Helmholtza (1879 r.). Helmholtz przyjął założenie, że na

granicy faz metal/roztwór elektrolitu tworzy się spontanicznie warstwa ładunków na powierzchni metalu, a po stronie elektrolitu druga warstwa ładunków o przeciwnym znaku. Schematycznie strukturę podwójnej warstwy elektrycznej przedstawiono na rys. 3.6.



Rys. 3.6. Schemat budowy elektrycznej warstwy podwójnej wg Helmholtza; a) rozkład ładunków; b) rozkład potencjału w funkcji odległości;  $d$  – odległość między ładunkami przeciwnego znaku

Taki rozkład ładunków przedstawia kondensator płaski. Możemy zatem powiedzieć, że układ granicy faz metal/roztwór elektrolitu zachowuje się jak płaski kondensator elektryczny, gromadzący na kontaktujących się powierzchniach poszczególnych faz ładunek  $Q$ , którego gęstość zależy od powierzchni  $A$ . Między naładowanymi powierzchniami pojawia się potencjał elektryczny  $V$ . Wartość tego potencjału  $V$  i odległość między okładkami  $d$  określają natężenie pola elektrycznego  $E = V/d$  [ $V \cdot m^{-1}$ ].

Pojemność elektryczna kondensatora równa się stosunkowi ładunku do potencjału

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.54)$$

Jeżeli ładunek powierzchniowy wyrażamy przez gęstość powierzchniową ładunku, czyli  $q = Q/A$ , a potencjał przez  $Ed$ , to równanie (3.54) przyjmie postać

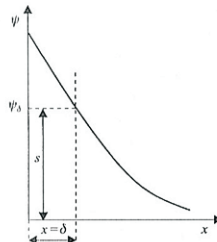
$$C = \frac{qA}{Ed} \quad (3.55)$$

Jeżeli między okładkami kondensatora znajduje się dielektryk o względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ , to równanie (3.55) można napisać, uwzględniając, że  $E = 4\pi q = q/\epsilon_0$ , w postaci

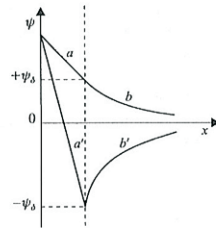
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (3.56)$$

gdzie  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni umożliwiająca wyrażenie pojemności w jednostkach SI.

Koncepcję płaskiego kondensatora Helmholtza zmodyfikowali Gouy i Chapman, uwzględniając ruchy molekularno-kinetyczne po stronie fazy elektrolitu. Ruchy te powodują rozmycie warstwy jonowomolekularnej.



Rys. 3.7. Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej połączonych modeli Helmholtza oraz Gouya i Chapmana



Rys. 3.8. Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej wg Sterna – krzywe  $a, b$ ; przetładowanie powierzchni – krzywe  $a', b'$

Rozkładowi ładunków na granicy faz odpowiada określony spadek potencjału. Według Helmholtza ten spadek jest liniowy, a liniowy i wykładniczy wg Gouya-Chapmana (rys. 3.7). Stern w swej teorii dodatkowo uwzględnia wpływ selektywnej adsorpcji jonów. Strukturę podwójnej warstwy elektrycznej wg Sterna przedstawiono na rys. 3.8.

Liniowe odcinki  $a$  i  $a'$  (warstwa zwarta) odpowiadają spadkowi potencjału wg Helmholtza-Sterna, natomiast  $b$  i  $b'$  spadkowi potencjału wg Gouya-Chapmana (warstwa rozmyta, dyfuzyjna). Zależności  $a'$  i  $b'$  przedstawiają przetładowanie powierzchni w wyniku specyficznej adsorpcji

jonów. Znak ładunku i potencjału  $\psi_\delta$ , utożsamianego z potencjałem elektrokinetycznym  $\zeta$  (patrz rozdz. 12) ulegają zmianie.

Matematyczny opis podwójnej warstwy zaproponowali Gouy i Chapman. Teoria Gouya-Chapmana opiera się na następujących założeniach:

- 1) jony elektrolitu są ładunkami punktowymi,
- 2) przeniesienie jonu z fazy objętościowej roztworu do obszaru podwójnej warstwy elektrycznej jest wynikiem pracy kulombowskiej  $W_{zi} = z_i e \psi(x)$ ,
- 3) właściwości dielektryczne rozpuszczalnika w obszarze podwójnej warstwy charakteryzuje przenikalność elektryczna,
- 4) uwodnione jony mogą zbliżyć się do powierzchni granicy faz na odległość  $\delta$ ,
- 5) ruchy molekularno-kinetyczne powodują powstanie warstwy rozmytej.

Istotą teoretycznego opisu podwójnej warstwy elektrycznej jest znalezienie związku matematycznego między wartościowością jonu elektrolitu, stężeniem elektrolitu i spadkiem potencjału w warstwie podwójnej w odległości  $x$  od powierzchni granicy faz. W warstwie rozmytej występują jony dodatnie i jony ujemne oddziałujące z ładunkami powierzchni. Średnią liczbę jonów dodatnich  $dn_+$  i ujemnych  $dn_-$ , znajdujących się w elemencie objętości  $dv$  odległej o wartość  $r$  od naładowanej powierzchni cząstki określa statystyka Boltzmann; dla kationów  $dn_+ = n_+ e^{-z_+ e_0 \psi / kT}$ , dla anionów  $dn_- = n_- e^{-e_0 \psi / kT}$ ,  $n_+$  i  $n_-$  są całkowitą liczbą kationów i anionów w jednostce objętości,  $k$  jest stałą Boltzmann,  $T$  – temperatura bezwzględna. Gęstość ładunku przestrzennego  $\rho$  jest więc równa

$$\rho = \frac{ne_0(z_+ dn_+ - z_- dn_-)}{dv} \quad (3.57)$$

lub po podstawieniu funkcji rozkładu Boltzmann

$$\rho = ne_0(e^{-e_0 \psi / kT} - e^{e_0 \psi / kT}) \quad (3.58)$$

gdzie  $n$  jest liczbą wszystkich jonów w jednostce objętości. Zakładając, że  $e_0 \psi / kT \ll 1$  i po rozwinięciu funkcji wykładniczej w szereg, wzór (3.58) dla elektrolitu 1:1 i  $z_+ = z_-$  przyjmuje postać uproszczoną

$$\rho = -\frac{e_0^2 \psi}{kT} 2n \quad (3.59)$$

Równaniu (3.59) możemy nadać bardziej ogólną postać

$$\rho = -\frac{e_0^2 \psi}{kT} \sum_i n_i z_i^2 \quad (3.60)$$

gdzie  $n_i$  oznacza stężenie jonów  $i$  o wartościowości  $z_i$ .

W równaniu (3.60) występują dwie niewiadome  $\rho$  i  $\psi$ , dlatego potrzebne jest jeszcze jedno równanie wiążące potencjał  $\psi$  i gęstość ładunku przestrzennego  $\rho$ . W tym celu korzysta się z równania Poissona, które w układzie jednowymiarowym przyjmuje postać

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.61)$$

Podstawiając do równania (3.61) równanie (3.60) otrzymamy

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{e_0^2 \psi}{kT \epsilon_0 \epsilon} \sum_i n_i z_i^2 \quad (3.62)$$

gdzie:  $x$  – współrzędna odległości ładunku od powierzchni,  $e_0$  – ładunek elementarny,  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka dyspersyjnego.

Po prawej stronie równania występują wiele stałych poza wielkością  $\psi$ , zatem równanie (3.62) można zapisać w skróconej formie

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (3.63)$$

gdzie

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon kT}{e_0^2} \sum_i \frac{1}{n_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (3.64)$$

wielkość  $1/\kappa$  ma wymiar długości, zwanej długością Debye'a i jest umowną grubością warstwy dyfuzyjnej (rozmytej); wielkość  $1/\kappa$  nazywana jest także parametrem ekranowania.

Rozwiązanie równania różniczkowego (3.63) umożliwia, przy odpowiednich założeniach ( $z_i e_0 \psi_\delta / kT \ll 1$ , małe stężenie elektrolitu), wyrażenie zależności potencjału  $\psi_\delta$  od ładunku  $z e_0$  i  $\kappa$ ;  $\psi_\delta$  jest potencjałem wywołanym przez warstwę dyfuzyjną w miejscu ładunku. Jeżeli ładunek jest zlokalizowany na zewnętrznej warstwie Helmholtza, tzn. dla  $x = \delta$ , to potencjał ten określamy jako potencjał warstwy dyfuzyjnej  $\psi_\delta$  i wyrażamy wzorem

$$\psi_\delta = \frac{ze_0\kappa}{\epsilon_0\epsilon} \quad (3.65)$$

przy czym  $\psi_\delta$  jest trudno wyznaczyć eksperymentalnie.

Gęstość ładunku powierzchniowego  $q$  jest powiązana z potencjałem powierzchni  $\psi_0$  (lub  $\varphi_0$ ) zależnością

$$q = \int_0^\infty \rho dx = \frac{\epsilon_0\epsilon}{4\pi} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = \quad (3.66)$$

$$= \left( \frac{\epsilon_0\epsilon n k T}{2\pi} \right)^{1/2} \left[ \exp\left( \frac{ze_0\psi}{kT} \right) - \exp\left( -\frac{ze_0\psi}{kT} \right) \right]$$

Dla małych wartości  $\psi_0 < 25$  mV mamy zależność przybliżoną

$$q \approx \frac{\epsilon_0\epsilon\kappa}{4\pi} \psi \quad (3.67)$$

Ponieważ solwatowane jony zaadsorbowane mogą się zbliżyć do odległość  $\delta$  do powierzchni cząsteczki, więc  $\psi_0$  zastępujemy potencjałem Sterna  $\psi_\delta$ .

Wspomniano już, że cząstki naładowane jednoimiennie przeciwstawiają się agregacji i układ pozostaje w stanie trwałym (metastabilnym), mimo iż nie jest termodynamicznie faworyzowany. Cząstki wzajemnie się odpychają, jeżeli zbliżą się do odległość, przy której ich warstwy rozmyte zaczynają się przenikać. Jeżeli cząstki znajdują się w roztworze elektrolitu, to w obszarze przenikania się warstw następuje wzrost stężenia jonów, powodując wzrost odpychającego ciśnienia osmotycznego między naładowanymi powierzchniami. Z równania rozkładu Boltzmanna  $\rho_{i,x} = \rho_{i,\infty} e^{-e\psi/kT}$  można wyliczyć stężenie jonów w funkcji odległości  $x = 1/\kappa$  (nm).  $\rho_{i,\infty}$  oznacza stężenie jonów w głębi roztworu ( $x = \infty$ ), gdzie  $\psi_\infty = 0$ . Dla stężenia  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl stężenie przeciwjonów  $[\text{Na}^+]$  przy powierzchni, dla  $q = 6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , osiąga wartość powyżej  $1,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zaś  $\psi_{x=0} = \psi_0$ .

Elektrostatyczne oddziaływanie między naładowanymi powierzchniami granicy faz metal/roztwór elektrolitu można zmienić nie tylko przez zmianę stężenia elektrolitu, lecz również zmieniając potencjał  $\psi$ . Zmianę potencjału  $d\psi$  zgodnie z równaniem (2.1) zmienia entalpię swobodną  $G$  o wartość  $dG$ . Stosując funkcję entalpii swobodnej do opisu powierzchni należy parametry ekstensywne podzielić przez powierzchnię. Przyjmując,

jeżeli zmiennymi parametrami są tylko potencjał  $\psi$  i napięcie powierzchniowe  $\sigma$ , możemy napisać

$$\frac{dG}{A} = \frac{Q}{A} d\psi + \sigma dA \quad (3.68)$$

itąd

$$dG^A = q d\psi + \sigma dA \quad (3.69)$$

$Q$  podzielone przez powierzchnię wyraża gęstość powierzchniową ładunku ( $q = Q/A$ ). Dla stanu równowagi  $dG^A = 0$  otrzymamy

$$q = -\frac{d\sigma}{d\psi} \quad (3.69a)$$

Jest to równanie Lippmanna, z którego przez dalsze zróżniczkowanie względem potencjału  $\psi$  i dla pozostałych stałych parametrów otrzymujemy wyrażenie na pojemność różniczkową podwójnej warstwy elektrycznej  $C$

$$\frac{d^2\sigma}{d\psi^2} = \frac{dq}{d\psi} = C \quad (3.70)$$

Równania (3.69) – (3.70) potwierdzają słuszność modelowania naładowanych powierzchni jako kondensatora elektrycznego zgodnie z pierwszą propozycją Helmholtza. Równania (3.69) – (3.70) są powszechnie stosowane w elektrochemii.