

Dysocjacja pary jonowej jest bardzo słaba, zatem stężenie jonów w fazie organicznej jest bardzo małe i stąd też reakcja z substratem RX jest mało prawdopodobna. Jeżeli reakcja zachodzi przez stadium tworzenia się jonów, to jej szybkość powinna być proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze stężenia substratu w fazie organicznej. Tymczasem, z doświadczenia wynika, że szybkość ta jest proporcjonalna do stężenia $[Q^+X^-]$, tzn., że dominującą rolę odgrywają pary jonowe w fazie organicznej. Para jonowa $[Q^+Y^-]$ zanika podczas reakcji z RX i tworzy się nowa para jonowa $[Q^+X^-]$ (sól), która przechodzi do fazy wodnej, w której Q^+ łączy się ponownie z jonem Y^- , przechodząc do fazy organicznej. Rozpoczyna się kolejny cykl reakcji. Oczywiście para $[Q^+Y^-]$ łatwo ekstrahuje się do fazy organicznej, w której wykazuje dużą reaktywność względem $RX^{26)}$. Kataliza międzyfazowa jest dokładnie omówiona w monograficznym opracowaniu²⁷⁾.

8. Układy koloidalne

8.1. Charakterystyka ogólna układów koloidalnych

Powierzchnia kontaktujących się faz może być wielkością makroskopową. Jeżeli jednak jedną z faz rozdrobnimy w drugiej fazie do wielkości cząstek średnicy rzędu nm (1–100 nm), otrzymamy układ mikroniejednorodny, zwany układem koloidalnym lub dyspersyjnym. Cechą charakterystyczną układów koloidalnych jest określony stopień rozdrobnienia (dyspersji) jednego ze składników w ciągłej fazie molekularnej zwanej *fazą rozpraszającą* lub *fazą dyspersyjną*, a także *ośrodkiem rozpraszającym* lub *ośrodkiem dyspersyjnym*. Grubość powierzchni międzyfazowej wynosi 0,5–2 nm, dlatego też cząstka koloidalna musi mieć wymiar co najmniej podwójnej grubości warstwy powierzchniowej, stąd więc dolna granica wymiaru cząstki koloidalnej wynosi $2 \times 0,5 \text{ nm} = 1 \text{ nm}$, a za górną granicę przyjęto umownie 100 nm. Układami koloidalnymi są więc układy, najczęściej dwuskładnikowe, w których jeden ze składników stanowi fazę ciągłą, a drugi fazę rozproszoną. Istnienie granicy faz między rozproszonymi cząstkami koloidalnymi, a ośrodkiem rozpraszającym uzasadnia, że chemię koloidów można omawiać w wykładzie *fizykochemia powierzchni*. Fazą rozproszoną są cząstki (indywidua fizyczne) o wymiarach 1–100 nm. Cząstki koloidalne mogą być trójwymiarowe, jeżeli wszystkie trzy wymiary są rzędu rozdrobnienia koloidalnego, dwuwymiarowe (blaszkowate), w których dwa wymiary są tego rzędu lub jednowymiarowe (nitkowate), gdy jeden wymiar ma rozdrobnienie koloidalne. Przy rozdrobnieniu w granicach 1–100 nm układ koloidalny może zawierać cząstki o różnych rozmiarach i w takim przypadku nazywamy go *polidyspersyjnym*; jeżeli natomiast cząstki posiadają tę samą wielkość, układ nazywamy *izo-* lub *monodyspersyjnym*.

²⁶⁾ Mąkosza M.: *Survey Progr. Chem.* 1980, 9, s. 1.

²⁷⁾ Dehmlow E.V., Dehmlow S.S.: *Phase Transfer Catalysis*. Weinheim, Sec. Rev. Edit Verlag Chemie 1983.

Wymiary cząstek w granicach 1–100 nm może mieć rozdrobniona cząstka fazy skondensowanej lub cząsteczka polimeru, a także asocjaty składający się z kilkudziesięciu (niekiedy kilkuset) monomerów. Dlatego wyróżnia się **koloidy fazowe**, **cząsteczkowe** i **asocjacyjne**. Różnica między tymi rodzajami układów koloidalnych wynika z odmiennych oddziaływań między substancją rozdrobnioną (lub rozpuszczoną) i ośrodkiem rozpraszającym. Jedną z charakterystycznych właściwości układów koloidalnych jest powinowactwo wzajemne cząstek fazy rozproszonej do cząsteczek ośrodka dyspersyjnego. Jeżeli cząstki koloidalne niechętnie łączą się z cząsteczkami ośrodka, wówczas określamy je jako **koloidy liofobowe**. W tym przypadku cząstki koloidalne tylko w nieznacznym stopniu ulegają solwatacji. W koloidach fazowych obserwuje się skokowe zmiany właściwości fazy rozproszonej i fazy rozpraszającej powodowane mikrodwufazowością układu koloidalnego; stąd właśnie wprowadzono pojęcie koloidów fazowych. Oddziaływanie cząsteczek ośrodka dyspersyjnego z cząsteczkami powierzchniowymi cząstki koloidalnej może być bardzo silne. Wynikiem silnego oddziaływania (dzięki siłom van der Waalsa lub poprzez wiązanie wodorowe) jest zjawisko solwatacji, tj. otaczania cząstki koloidalnej cząsteczkami ośrodka rozpraszającego. Takie układy koloidalne nazywamy **układami liofilowymi** lub **koloidami liofilowymi**. Silna solwatacja cząstek koloidalnych stabilizuje układ koloidalny. Przykładem koloidów liofilowych może być białko, tanina, różne polimery syntetyczne zawierające grupy polarne, jak np. alkohol poliwinylowy, polietylenoglikole itp. W określaniu układów koloidalnych najczęściej posługujemy się pojęciami *koloidów fazowych (liofobowych)*, *cząsteczkowych (liofilowych)* lub *asocjacyjnych (micelarnych)*. Liofobowość i liofilowość są pojęciami, które dotyczą nie tylko układów koloidalnych, lecz także układów, których składniki wykazują różne powinowactwo względem siebie.

W tej ogólnej charakterystyce układów koloidalnych warto przypomnieć problem zasięgu sił oddziaływania między cząstkami. W rozdziale 5 traktującym o oddziałyvaniach między układami makroskopowymi zauważono, że w wyniku sumowania sił międzycząsteczkowych wszystkich cząsteczek i/lub atomów wchodzących w skład cząstki (koloidalnej, ciała makroskopowego) zasięg oddziaływań między cząstkami jest inny niż między parą cząsteczek. Przypomnijmy, że siły dyspersyjne między cząsteczkami są odwrotnie proporcjonalne do szóstej potęgi odległości ($1/r^6$), a siły między cząstkami koloidalnymi są odwrotnie proporcjonalne do trzeciej (a niekiedy niższej) potęgi odległości ($1/r^3$).

W pierwszej kolejności scharakteryzujemy koloidy fazowe, dla których zgromadzono olbrzymi materiał doświadczalny i opracowano szereg teorii dotyczących właściwości kinetycznych, optycznych, elektrycznych i in. układów dyspersyjnych. Wiele zjawisk fizycznych i właściwości jest wspólnych dla koloidów fazowych, cząsteczkowych i asocjacyjnych, i dlatego nie będą one powtarzane w opisie pozostałych układów.

Koloidami fazowymi (liofobowymi) nazywamy układy, w których cząstki substancji rozproszonej tworzą z ośrodkiem rozpraszającym układ dwufazowy (mikroniejednorodny). Obserwuje się wyraźny rozdział faz; fazy wzajemnie się „nie lubią”. Określenie to wyraża stosunek substancji rozproszonej do substancji rozpraszającej, stąd pochodzi nazwa układy liofobowe. Koloidy fazowe w zależności od stanu skupienia fazowego mogą być utworzone przez ciecz/gaz, ciecz/ciecz, ciecz/ciało stałe, ciało stałe/gaz i ciało stałe/ciało stałe. Przykłady różnych koloidów fazowych podane są w tabl. 8.1.

Tablica 8.1. Koloidy fazowe w zależności od stanu skupienia faz

Stan skupienia		
Faza rozproszona	Faza rozpraszająca	Przykład
Ciecz	gaz	mgły (aerozole)
Ciecz	ciecz	emulsje
Ciało stałe	gaz	dymy, kurze
Ciało stałe	ciecz	zole
Ciało stałe	ciało stałe	zole stałe
Gaz	ciało stałe	piany
Ciecz	ciało stałe	piany

Koloidy fazowe są termodynamicznie niestabilne; faza rozproszona ulega samorzutnej powolnej agregacji w czasie. Czynnikiem przeciwdziałającym się agregacji jest powierzchniowy ładunek elektryczny cząstek koloidalnych, który stabilizuje koloidalny układ materii przez elektrostatyczne odpychanie między cząstkami koloidalnymi. Niektóre układy koloidalne są jednocześnie silnie solwatowane i mają ładunek elektryczny o dużej gęstości powierzchniowej. Takie układy charakteryzują się największą trwałością.

Bardzo rozpowszechnione są układy koloidalne, w których ośrodkiem dyspersyjnym jest ciecz. W takim przypadku mówimy o roztworach koloidalnych lub, w zależności od chemicznego charakteru ciekłej fazy

rozpraszającej, o odpowiednich zolach. Jeżeli ośrodkiem dyspersyjnym jest woda, alkohol, benzen lub alkan mówimy odpowiednio o hydrozolach, alkozolach, benzenozolach lub alkanozolach. Terminów gazozole lub aerozole używa się wtedy, gdy ośrodkiem dyspersyjnym jest gaz lub powietrze.

Koloidy cząsteczkowe (liofilowe) tworzą roztwory rzeczywiste i powstają w wyniku samorzutnego rozpuszczania się makromolekuł w rozpuszczalniku. Dzieje się tak dlatego, ponieważ makrocząsteczki i cząsteczki rozpuszczalnika (ośrodka dyspersyjnego) silnie oddziałują ze sobą przez siły wzajemnego przyciągania. Takie roztwory, których cząsteczki rozpuszczone spełniają kryterium wymiaru geometrycznego dla cząstki koloidalnej nazywamy *układami* lub *koloidami cząsteczkowymi*, a ze względu na duże powinowactwo do fazy rozpuszczalnika *układami* lub *koloidami liofilowymi* (fazy „lubią się” wzajemnie). Układy koloidalne liofilowe są termodynamicznie trwałe. Cząsteczki polimerów syntetycznych, cząsteczki wielu związków biologicznych, jak białka, kwasy nukleinowe, polisacharydy, poliizopreny i in. mają wymiary w zakresie wymiarów koloidalnych.

W przypadku polimerów syntetycznych, a także wielocząsteczkowych substancji naturalnych, mamy do czynienia z cząstkami różnej wielkości i dlatego masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej układu polidispersyjnego jest określana jako wielkość średnia. Wprowadzono średnie masy cząsteczkowe: *liczbową*, *wagową* i *lepkościową*.

Średnią liczbową masę cząsteczkową określamy jako iloraz sumarycznej masy wszystkich cząstek i ich liczby

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (8.1)$$

Średnią wagową masę cząsteczkową \bar{M}_w określa iloraz

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (8.2)$$

Średnią wagową masę cząsteczkową posługujemy się, gdy na badane właściwości ma wpływ udział cięższych cząstek.

Średnią lepkościową masę cząsteczkową definiuje wzór (10.20) podany w rozdz. 10.

Przykład 8.1. Obliczyć średnią liczbową i średnią wagową masę cząsteczkową przyjmując, że roztwór koloidalny składa się z różnej liczby cząstek o różnej masie cząsteczkowej.

$$\begin{aligned} n_1 &= 10 & M_1 &= 100\,000 \\ n_2 &= 100 & M_2 &= 10\,000 \\ n_3 &= 1000 & M_3 &= 1000 \end{aligned}$$

Rozwiązanie:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{10 \cdot 10^5 + 10^2 \cdot 10^4 + 10^3 \cdot 10^3}{1110} = \\ &= \frac{10^6 + 10^6 + 10^6}{1,11 \cdot 10^3} = \frac{3 \cdot 10^3}{1,11} = 2701,7 \end{aligned}$$

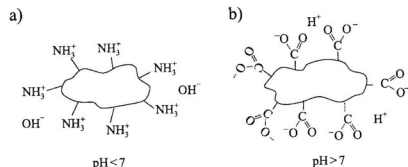
$$\bar{M}_n = 2702,7;$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + n_3 M_3^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3} = \frac{10 \cdot 10^{10} + 10^2 \cdot 10^8 + 10^3 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^6} = \\ &= \frac{10^5 + 10^4 + 10^3}{3} = \frac{10^3(10^2 + 10 + 1)}{3} = \frac{10^3 \cdot 111}{3} = 37\,000 \end{aligned}$$

Odpowiedź: $\bar{M}_w = 37\,000$.

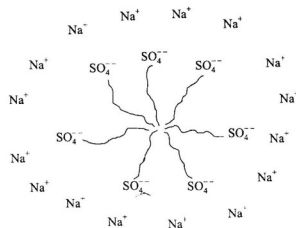
Średnia liczbowa masa cząsteczkowa \bar{M}_n reprezentuje rozkład całkowitej masy substancji rozpuszczonej (rozproszonej) ($\sum_i n_i M_i$) na wszystkie cząsteczki ($\sum_i n_i$). Natomiast średnia wagowa masa cząsteczkowa wyraża zależność określonej właściwości od stężenia wagowego substancji (np. rozpraszanie światła, inhibitowanie reakcji powierzchniowych i in.). Powierzchnia pojedynczej cząsteczki i powierzchnia cząstki koloidalnej składającej się z wielu cząstek chemicznych (lub jonów) są różne w ujęciu chemicznym i fizycznym. Powierzchnia makrocząsteczki (polimeru) jest utworzona z atomów powiązanych wiązaniami chemicznymi, zaś powierzchnia cząstki jest utworzona z atomów lub jonów powiązanych wiązaniami metalicznymi, jonowymi, a w przypadku koloidów asocjacyjnych lub w mikroemulsjach, wiązaniami międzycząsteczkowymi lub/i specyficznymi. Inna też będzie powierzchnia cząsteczki polimeru liniowego, a inna jeśli ten przyjmie formę cząsteczki skłębionej. Zależy to od

nych. W przypadku cząsteczki białka, w której grupami funkcyjnymi są głównie grupy aminowe i grupy kwasowe wielkości ładunku, jak również znak – zależą od pH roztworu. Na rysunku 8.2 przedstawiono schematycznie cząsteczkę białka w roztworze o $\text{pH} < 7$ i $\text{pH} > 7$. W środowisku kwaśnym cząsteczka białka ładuje się dodatnio, a w środowisku alkalicznym – ujemnie.



Rys. 8.2. Schemat cząsteczki białka: a) w roztworze kwaśnym, b) w roztworze alkalicznym

Micelle jonowe koloidów asocjacyjnych mają ładunek, który jest wnoszony przez ładunek jonowy monomeru w procesie asocjacji. Na rysunku 8.3 przedstawiono cząstkę koloidu asocjacyjnego zbudowanego z monomerów alkilosiarczanowych wraz z przeciwjonami sodowymi.



Rys. 8.3. Schemat struktury miceli koloidu asocjacyjnego (alkilosiarczanu sodowego)

Ładunek elektryczny cząstki koloidalnej oraz jego gęstość powierzchniowa odgrywa podstawową rolę w trwałości układu koloidalnego. Miara trwałości układu koloidalnego jest także potencjał elektrokinetyczny, zwany także potencjałem zeta ζ . Występuje on między warstwą sztywną

a warstwą dyfuzyjną (głębią roztworu) (patrz rozdz. 4.). Jego wartość zależy od składu i stężenia elektrolitu w fazie objętościowej. Blżej właściwościami elektrycznymi roztworów koloidalnych zajmiemy się w następnych rozdziałach.

Struktura i właściwości układów koloidalnych zależą również od właściwości molekularnych fazy rozpraszającej. Wzajemne relacje między cząsteczkami ośrodka dyspersyjnego i rozpraszającego decydują o fizykochemicznych właściwościach układów koloidalnych fazowych, cząsteczkowych i asocjacyjnych. Do tych właściwości należą m.in.: wielkość cząstki i jej kształt, sedimentacja, dyfuzja, ciśnienie osmotyczne, lepkość, rozpraszanie światła i właściwości elektrokinetyczne. Przed omówieniem tych właściwości przedstawimy najpierw metody otrzymywania układów koloidalnych.