

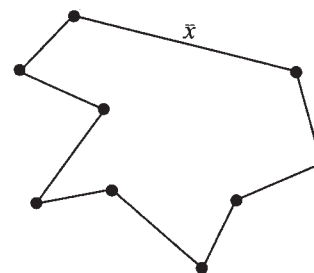
Ultrafiltracja polega na sączeniu przez filtr o porach mniejszych niż cząstki koloidalne. Podczas sączenia ośrodek dyspersyjny przechodzi przez filtr (o określonych porach) usuwając tym samym zanieczyszczenia. Ultrafiltrację należy prowadzić, zwracając uwagę na to, aby roztwór koloidalny nie był zbyt stężony, gdyż może wystąpić flokulacja i wytrącanie się fazy rozproszonej.

Często stosowaną i bardzo skuteczną okazała się metoda jonitowa umożliwiająca wymianę przeciwjonów w warstwie dyfuzyjnej. Roztwór elektrolitu przepuszcza się przez kolumnę z odpowiednim jonitem i uzyskuje bardzo czysty układ koloidalny.

10. Właściwości kinetyczne układów koloidalnych

10.1. Ruchy Browna

Cząstki koloidalne w ośrodku dyspersyjnym znajdują się w ciągłym chaotycznym ruchu postępowym (translacyjnym), obrotowym i oscylacyjnym. Ruchy cząstek koloidalnych rozproszonych w wodzie po raz pierwszy zaobserwował Brown w roku 1827, stąd też ruchy te nazwano *ruchami Browna*. Ruchy Browna w aerozolach po raz pierwszy zaobserwował polski uczoney Ł. Badoszewski w 1881 roku. Ruchy cząstek koloidalnych są wynikiem zderzeń cząstek z wieloma cząsteczkami ośrodka dyspersyjnego.



Rys. 10.1. Przesunięcia cząstki koloidalnej w ruchu Browna

Jeżeli ich wypadkowy moment pędu jest różny od zera, to cząstka doznaje przesunięcia. Teorię zjawiska ruchów Browna opracowali niezależnie od siebie A. Einstein (1905) i B. Smoluchowski (1906). Ruchy Browna opisano kwadratem średniego przesunięcia cząstki w jednakowych odstępach czasu. Wielkość tego przesunięcia wyraża wzór wyprowadzony niezależnie przez Einsteina i Smoluchowskiego

$$\bar{x}^2 = \frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r} \quad (10.1)$$

gdzie: \bar{x}^2 – kwadrat średniego rzutu drogi cząstki na wybraną oś, R – stała gazowa, T – temperatura w skali Kelvina, N_A – liczba Avogadra, η – współczynnik lepkości ośrodka dyspersyjnego, r – promień cząstki koloidalnej, t – czas obserwacji.

Przykład 10.1. Obliczyć średni rzut drogi cząstki koloidalnej.

Skorzystamy ze wzoru (10.1) w postaci

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

Dane do obliczenia średniego rzutu drogi

$$R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 398 \text{ K}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ P}$$

$$r = 1 \text{ } \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$t = 10^{-5} \text{ s}$$

Rozwiązanie:

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{8,3143 \cdot 298 \cdot 10^{-5}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6}}}$$

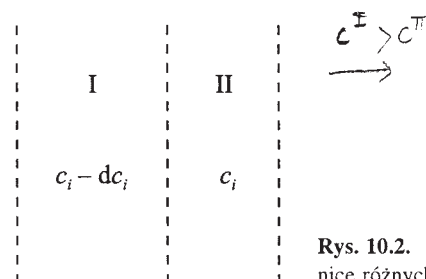
Odpowiedź: Po wyliczeniu otrzymamy, że wartość średniego rzutu drogi $x \sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

10.2. Dyfuzja i osmoza w roztworach koloidalnych

Dyfuzja w roztworach koloidalnych

Przepływ masy (cząstek koloidalnych, cząsteczek chemicznych) wywołany gradientem stężenia w warunkach izotermicznych nazywamy dyfuzją stężeniową lub krócej *dyfuzją*. Zjawisko dyfuzji dotyczy układów molekularnych i koloidalnych. Lokalne różnice stężeń w układzie oznaczają, że układ jako całość nie jest w stanie równowagi termodynamicznej. Rozpatrzmy roztwór koloidalny, w którym występuje gradient stężenia cząstek koloidalnych kulistych o promieniu r . Przyjmujemy, że układ jest monodispersyjny. Dyfuzję cząstek przez hipotetyczną granicę różnicy stężeń można przedstawić następująco:

10.2. Dyfuzja i osmoza w roztworach koloidalnych



Rys. 10.2. Przedstawienie dyfuzji przez hipotetyczną granicę różnych stężeń

Składnik wędruje z przestrzeni I do przestrzeni II, jeżeli stężenia w rozważanych przestrzeniach spełniają warunek $c_i^I > c_i^II$. Jest to warunek konieczny i dostateczny, aby wystąpiła dyfuzja. Różnica stężeń składnika i jest bardzo mała i niech wynosi dc_i . Zmianę potencjału chemicznego przypadającą na jedną cząstkę określa zależność

$$\Delta\mu_i = \frac{1}{N_A}(\mu_{c_i - dc_i} - \mu_{c_i}) = \frac{1}{N_A}[\mu_i^0 + RT \ln(c_i - dc_i) - \mu_i^0 - RT \ln c_i]$$

$$\Delta\mu_i = \frac{RT}{N_A} \ln \frac{c_i - dc_i}{c_i} \quad (10.2)$$

Przyjmując $\Delta\mu_i \cong d\mu_i$, zaś $RT/N_A \ln(1 - dc_i/c_i) = RT/N_A \cdot dc_i/c_i$, ponieważ dla $dc_i/c_i \ll 1$ $\ln(1 - dc_i/c_i) \cong -dc_i/c_i$ stąd wzór (10.2) przyjmuje postać

$$d\mu_i = \frac{RT}{N_A} \frac{dc_i}{c_i} \quad (10.3)$$

$d\mu_i$ wyraża pracę potrzebną do przeniesienia 1 cząstki koloidalnej z roztworu o stężeniu c_i do roztworu o mniejszym stężeniu $c_i - dc_i$. Jeżeli tę pracę $d\mu_i$ (zmianę energii) podzielimy przez drogę dx , otrzymamy siłę. W tym rozważanym przypadku jest to siła napędowa dyfuzji. Jest ona tym większa im większa jest różnica stężeń dc_i , czyli także $d\mu_i$. Dzieląc obustronnie wzór (10.3) przez dx , otrzymamy

$$f_D = \frac{d\mu_i}{dx} = -\frac{RT}{N_A} \frac{1}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (10.4)$$

Cząstki koloidalne poruszają się w ośrodku dyspersyjnym o lepkości η . Siła tarcia f_T przeciwstawia się sile dyfuzji f_D . Zrównanie się tych dwóch sił odpowiada stanowi stacjonarnemu i wówczas możemy napisać, że $f_D = f_T$. Zgodnie z równaniem Stokesa siła tarcia równa się

$$f_T = 6\pi\eta r v \quad (10.5)$$

gdzie $v = dx/dt$ jest prędkością poruszania się cząstki o promieniu r w ośrodku dyspersyjnym o lepkości η .

Porównując równania (10.4) i (10.5) otrzymamy

$$c_i \frac{dx}{dt} = -\frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \frac{dc_i}{dx} \quad (10.6)$$

$c_i dx/dt = J$ wyraża przepływ przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu, wyrażony w $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (jednostką c_i jest $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Ponieważ przepływ $c_i dx/dt$, zgodnie z prawem Ficka, równa się

$$J = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (10.7)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji, lewą stronę równania (10.6) możemy zastąpić przez prawą stronę równania (10.7) i otrzymamy

$$-D \frac{dc_i}{dx} = -\frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \frac{dc_i}{dx} \quad (10.8)$$

a po uproszczeniu

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (10.8a)$$

Korzystając ze wzoru (10.8a), wzór Einsteina-Smoluchowskiego (10.1) można przedstawić w postaci

$$\bar{x}^2 = 2Dt \quad (10.9)$$

Tę zależność doświadczalnie potwierdził Jean Perrin (1909) i w ten sposób uzyskano bezpośredni dowód na nieciągłość materii. Tym samym rozstrzygnięto fundamentalny spór przełomu XIX/XX w., przekonując przeciwników teorii atomistycznej, że materia jest nieciągła. Za pomocą wyrażenia (10.8a) można wyznaczyć promień cząstki koloidalnej z pomiaru współczynnika dyfuzji D , a także masę cząsteczkową makrocząsteczek oraz określić odstępstwo od stopnia kulistości. Herzog i Perrin wyprowadzili wzory, które umożliwiają wyliczenie współczynnika dyfuzji, gdy cząstka ma kształt elipsoidy. Znany jednak musi być stosunek osi elipsoidy i współczynnik lepkości ośrodka.

Jedną z bardziej dokładnych metod wyznaczania masy cząsteczkowej koloidów, w których wykorzystuje się współczynnik dyfuzji D jest metoda ultrawirowania. W ultrawirówce roztwory koloidalne są poddane dużej sile odśrodkowej, miarą której może być przyspieszenie ziemskie g . W ultrawirówce wartość przyspieszenia g wynosi ok. $2,5 \cdot 10^5$, a więc cząstki koloidalne są poddane przyspieszonej sedymentacji. Roztwór koloidalny umieszcza się w specjalnej kuwecie, a tę z kolei w rotorze obracającym się z częstością co najmniej 10^3 s^{-1} . Ultrawirówka jest wyposażona w urządzenie optyczne, za pomocą którego można śledzić przesuwanie się fazy rozproszonej dokonując pomiaru przepuszczalności optycznej roztworu lub współczynnika załamania światła. Mierzac zmiany jednej z tych wielkości w czasie możemy wyznaczyć szybkość sedymentacji dx/dt w odległości x od osi rotora obracającego się z prędkością kątową ω . Z tych danych można wyznaczyć *współczynnik sedymentacji* S określony wzorem

$$S = \frac{dx/dt}{x\omega^2} \quad (10.10)$$

Współczynnik S jest wyrażony w swedbergach, a 1 swedberg równa się 10^{-13} s. Siłę odśrodkową działającą na cząstkę o masie m i gęstości ρ , przesuwaną się w ośrodku dyspersyjnym o gęstości ρ_0 opisuje wzór: $f_{od} = xm\omega^2$. Siłę tej przeciwstawia się siła wyporu

$$f_w = xm\omega^2 \frac{\rho_0}{\rho}$$

Wypadkowa tych sił równa się ich różnicy $f_{od} - f_w = f$ czyli, że

$$f = f_{od} - f_w = xm\omega^2 - xm\omega^2 \frac{\rho_0}{\rho} = xm\omega^2 (1 - v\rho_0) \quad (10.11)$$

$v = 1/\rho$ jest objętością właściwą cząstek koloidalnych. Ze wzorów (10.5) i (10.8a) otrzymamy, że siła tarcia

$$f_T = \frac{RT}{N_A} \frac{dx}{D dt} \quad (10.12)$$

Porównując siłę tarcia i wypadkową siłę wymuszającą sedymentację w ultrawirówce (równanie (10.11)), otrzymamy

$$xm\omega^2 (1 - v\rho_0) = \frac{RT}{N_A} \frac{dx}{D dt} \quad (10.13)$$

Równanie (10.13), będące podstawą metody wyznaczania masy cząsteczkowej, przekształcone względem $m \equiv M$ przyjmuje postać

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \nu\rho_0)} \quad (10.14)$$

S jest współczynnikiem sedymentacji (wzór 10.10), który wyznaczamy za pomocą ultrawirówki. Ponadto musimy znać $\nu = 1/\rho$, ρ_0 i współczynnik dyfuzji D , który wyznacza się w osobnym doświadczeniu.

Oprócz możliwości wyznaczania masy cząsteczkowej metodą ultrawirowania, polidispersyjne roztwory koloidalne można rozdzielać również na poszczególne frakcje, wykorzystując zależność szybkości sedymentacji od wielkości i kształtu cząstek. Z wzoru (10.14) wynika, że możemy także wyznaczyć współczynnik dyfuzji cząstek koloidalnych, jeśli jest znana masa molowa.

Przykład 10.2. Wyznaczanie masy cząsteczkowej metodą ultrawirowania.

Masę cząsteczkową metodą ultrawirowania wyznaczamy ze wzoru (10.14)

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \nu\rho_0)}$$

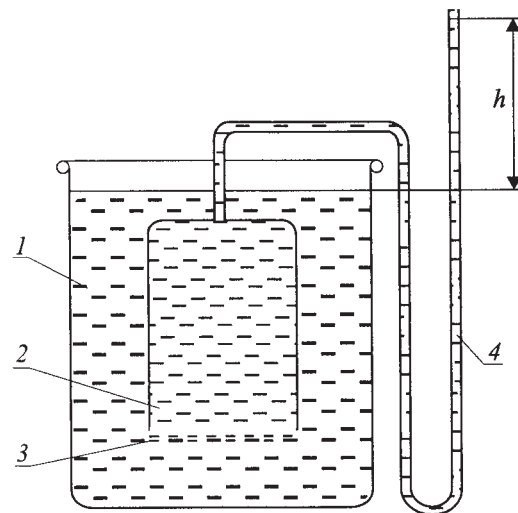
W doświadczeniu wyznaczono (z szybkości przesuwania się fazy rozproszonej dla określonej liczby obrotów) współczynnik sedymentacji $S = 16,4 \cdot 10^{-13}$ s określony wzorem (10.10). Stosunek gęstości fazy rozpraszającej do rozproszonej wynosi $\rho_0/\rho = 0,82$. Pomiar wykonano w temp. 298 K. Współczynnik dyfuzji substancji rozproszonej jest równy $D = 0,055 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Stała gazowa $R = 8,3141 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Po podstawieniu danych do wzoru (10.14) otrzymamy

$$M = \frac{8,3141 \cdot 298 \cdot 16,4 \cdot 10^{-13}}{0,055 \cdot 10^{-9} \cdot 0,18} = 410341 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Osmoza w roztworach koloidalnych

Ciśnienie osmotyczne roztworu koloidalnego, podobnie jak ciśnienie roztworu rzeczywistego, należy rozpatrywać w odniesieniu do układu składającego się z roztworu i rozpuszczalnika oddzielonych przeponą (diafragmą) półprzepuszczalną. Układ taki przedstawiono na rys. 10.3. Przepona półprzepuszczalna umożliwi przejście tylko cząstkom rozpuszczalnika. Układ taki znajduje się w nierównowadze termodynamicznej, albowiem entalpia swobodna rozpuszczalnika w roztworze jest mniejsza, niż w czystym rozpuszczalniku. Różnica entalpii swobodnych po obu

stronach przepony jest przyczyną samorzutnego przejścia do stanu o niższej entalpii swobodnej. Jest to możliwe dzięki przenikaniu cząsteczek rozpuszczalnika do roztworu. Przepływ rozpuszczalnika do roztworu powoduje wzrost objętości roztworu aż do zrównoważenia ciśnienia osmotycznego ciśnieniem hydrostatycznym. W ten sposób zostaje osiągnięty stan równowagi termodynamicznej. Wzrost ciśnienia hydrostatycznego można dokładnie określić z wysokości słupa cieczy h , które jest jednocześnie miarą ciśnienia osmotycznego.



Rys. 10.3. Schemat osmometru: 1 – rozpuszczalnik, 2 – roztwór koloidalny, 3 – przepona, 4 – manometr²⁸⁾

Osmozę i pomiar ciśnienia osmotycznego omówiono także w *Roztworach*²⁸⁾. Osmoza jest procesem samorzutnym i proces ten można opisać za pomocą metody termodynamicznej. Ciśnienie osmotyczne dla roztworu rzeczywistego można przedstawić wzorem

$$\pi = \frac{RT}{M_2} c_w + Bc_w^2 + Cc_w^3 + \dots \quad (10.15)$$

gdzie: π – oznacza ciśnienie osmotyczne, c_w – stężenie wagowe ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), B i C – stałe charakterystyczne dla danego układu, M_2 – masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej lub dyspergowanej.

²⁸⁾ Buchowski H., Ufnalski W.: *Roztwory*. Warszawa. WNT 1995.

Wzór ten stosuje się także do roztworów koloidalnych. Jest on podstawą wyznaczania masy cząsteczkowej M_2 . W tym celu mierzymy ciśnienie osmotyczne w funkcji stężenia i wykreślamy zależność ciśnienia osmotycznego zredukowanego π/c_w od stężenia c_w substancji badanej. Korzystamy ze wzoru (10.15) z pominięciem wyrazów Bc_w^2 , Cc_w^3 i następnych, które po podzieleniu przez c_w przyjmuje postać

$$\frac{\pi}{c_w} = \frac{RT}{M_2} \quad (10.16)$$

Ponieważ ciśnienie osmotyczne należy wyznaczyć dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych, więc przez ekstrapolację π/c_w do $c_w \rightarrow 0$ wyznaczamy RT/M_2 , a stąd wyliczamy M_2 . Należy dodać, że ciśnienie osmotyczne roztworów koloidalnych jest mniejsze niż roztworów rzeczywistych i dlatego pomiary muszą być wykonane bardzo starannie.

Przykład 10.3. Wyznaczyć średnią masę cząsteczkową $\bar{M}_n = M_2$ z pomiarów ciśnienia osmotycznego.

W doświadczeniu musimy wyznaczyć tzw. ciśnienie zredukowane π/c dla $c \rightarrow 0$. Wartość tę otrzymujemy z doświadczalnej zależności, mierząc ciśnienie osmotyczne w funkcji stężenia, a następnie przez ekstrapolację do $c \rightarrow 0$ wyznaczamy ciśnienie zredukowane π/c , które wstawiamy do przekształconego wzoru (10.16)

$$M_2 = \frac{RT}{\pi/c}$$

Dane $R = 8,3141 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T = 298 \text{ K}$

$\frac{\pi}{c} = 13,75 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$

stąd

$$M = \frac{8,3141 \cdot 298}{13,75} = 180,189 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10.3. Lepkość roztworów koloidalnych

Lepkość roztworów koloidalnych jest znacznie większa aniżeli roztworów rzeczywistych. Wynika to stąd, że roztwory koloidalne zawierają duże cząstki. O większej lepkości roztworów decyduje ponadto kształt cząstek.

Einstein wyprowadził wzór wyrażający zależność lepkości roztworu koloidalnego η od ułamka objętościowego substancji rozproszonej Φ , który oznacza stosunek sumarycznej objętości cząstek koloidalnych do całkowitej objętości roztworu czyli, że

$$\Phi = \frac{Nv}{V_0}$$

gdzie: N oznacza liczbę cząstek, v – objętość pojedynczej cząstki, a $V_0 = Nv + V_{\text{rozp}}$.

Wzór Einsteina ma postać:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi) \quad (10.17)$$

Współczynnik 2,5 odnosi się do cząstek kulistych. Wzór (10.17) można przedstawić jako

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\Phi \quad (10.17a)$$

Lewa strona równania wyraża tzw. lepkość właściwą η_{wl} . Dla roztworów rzeczywistych η_{wl} można przedstawić jako szereg potęgowy

$$\eta_{\text{wl}} = 2,5\Phi + B\Phi^2 + C\Phi^3 + \dots \quad (10.18)$$

gdzie B i C – stałe charakterystyczne dla danego układu.

Ponieważ lepkość zależy od stężenia substancji rozproszonej (rozpuszczonej) zatem η_{wl} należy wyznaczyć dla nieskończenie małych stężeń, czyli wyznaczyć lepkość graniczną η_{gr}

$$\eta_{\text{gr}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{wl}}}{c_w} \quad (10.19)$$

Wielkość ta jest o tyle ważna, że wykorzystuje się ją do wyznaczania masy cząstki koloidalnej na podstawie wzoru Staudingera-Marka-Houwinka

$$\eta_{\text{wl}} = [\eta] = K\bar{M}_v^{\alpha} \quad (10.20)$$

K i α są wielkościami charakterystycznymi dla rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej i zależą od temperatury i oddziaływania cząstka/cząsteczki rozpuszczalnika. \bar{M}_v jest średnią lepkościową masą cząstek.

Pomiar lepkości roztworów polimerów jest wykorzystywany w prze-myśle chemicznym w kontroli postępu reakcji polimeryzacji.

Przykład 10.4. Wyznaczanie średniej lepkościowej masy cząsteczkowej.

Wielkość masy cząsteczkowej możemy wyznaczyć z pomiarów lepkości. Jeżeli cząstki mają różną wielkość, to z pomiarów otrzymujemy średnią lepkościową masę cząsteczkową (\bar{M}_v). W doświadczeniu wyznaczamy za pomocą lepkościomierza lepkość graniczną (wzór 10.19) dla stężenia substancji rozproszonej $c \rightarrow 0$, którą otrzymujemy z lepkości właściwej.

Dane: Lepkość graniczna (η_{gr}) dla poliizobutyleny w cykloheksanie wynosi 1,687. Stałe występujące we wzorze (10.20) wynoszą: $K = 8,3 \cdot 10^{-4}$ i $\alpha = 0,61$; wartość \bar{M}_v wyliczamy ze wzoru $[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$. Po zlogarytmowaniu równania (10.20) i przekształceniu otrzymamy

$$\log \bar{M}_v^\alpha = \frac{1}{\alpha} [\log [\eta] - \log K]$$

Podstawiając podane wartości danych, otrzymamy

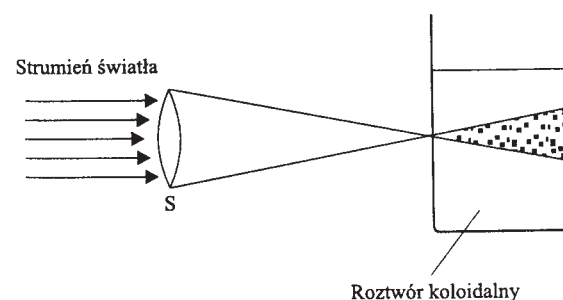
$$\log \bar{M}_v^\alpha = \frac{1}{0,61} [\log 1,687 - \log 8,3 \cdot 10^{-4}] = \frac{1}{0,61} [0,2271 + 3,0809] = 5,4229$$

Stąd $\bar{M}_v^\alpha = 264\,220$.

11. Optyczne właściwości układów koloidalnych

11.1. Efekt Tyndalla. Ultramikroskop

Wiązka światła przechodząc przez roztwór koloidalny napotyka na swej drodze cząstki koloidalne, na których ulega rozproszeniu, jeżeli długość fali padającego światła jest większa od wymiarów cząstki. Światło rozproszone łatwo zaobserwować w świetle bocznym, prostopadłym do promienia padającego. Intensywność światła rozproszonego zależy od stężenia roztworu koloidalnego oraz od różnicy współczynników załamania światła fazy rozproszonej i rozpraszającej. Rozpraszanie światła przez cząstki koloidalne po raz pierwszy zaobserwował Tyndall. Stąd to zjawisko nazywa się *efektem Tyndalla*. Efekt Tyndalla zilustrowano na rys. 11.1.



Rys. 11.1. Efekt Tyndalla

Na kufkę pada intensywne światło wzmocnione odpowiednim doborem soczewek i ulega rozproszeniu na cząstkach koloidalnych. Rozproszenie światła obserwujemy najlepiej na ciemnym tle w postaci jasnego stożka. Stożek możemy obserwować pod mikroskopem, którego oś optycz-