

## Ćwiczenie nr V

# ROZTWORY KOLOIDALNE I NEFELOMETRIA

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie szybkości tworzenia się zolu siarki w reakcji kwasu solnego z tiosiarczanem sodowym przy zastosowaniu metody nefelometrycznej oraz wyznaczenie nieznanego stężenia zolu kalafonii metodą nefelometryczną.

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Charakterystyka układów koloidalnych.
2. Podział układów koloidalnych.
3. Metody otrzymywania koloidów.
4. Właściwości układów koloidalnych.
5. Stabilność układów koloidalnych – teoria DLVO.
6. Właściwości optyczne układów koloidalnych – nefelometria.
7. Szybkość reakcji chemicznej.

#### **Literatura obowiązuująca:**

1. A. Basiński, *Zarys fizykochemii koloidów*, PWN Warszawa, 1957, str. 9–74.
2. H. Sonntag, *Koloidy*, PWN Warszawa, 1982.
3. E. T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, WNT Warszawa, 1998, str. 137–208.
4. E. Szyszko, *Instrumentalne metody analityczne*, WZWL Warszawa, 1966, str. 142–151.
5. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej – Aparatura pomiarowa*, UMCS Lublin, 1991, str. 182–191.

### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Charakterystyka układów koloidalnych

Termin **koloidy** (grec. *kolla* – klej) wprowadził po raz pierwszy Graham w 1861 r. dla określenia substancji, które wykazywały pewne wspólne właściwości – niższą szybkość dyfuzji niż np. sole nieorganiczne (krystaloidy), ale przechodziły przez bibułę filtracyjną, w odróżnieniu od zawiesin makroskopowych. Faraday, który prowadził badania w tym samym czasie, wyróżnił **substancje koloidalne**, których roztwory są „przezroczyste”, a przenikające przez nie światło może być obserwowane jako jasna smuga (efekt Tyndalla). Dalsze badania wykazały, że każdą substancję krystaliczną można otrzymać również w postaci koloidalnej. Przy pomocy badań rentgenograficznych udowodniono, że liczne substancje typowo koloidalne mają w rzeczywistości budowę mikrokrystaliczną. Kiedy stwierdzono, że ta sama substancja może wykazywać w zależności od ośrodka własności koloidalne bądź krystaliczne, taki podział substancji stracił sens fizyczny.

Dzisiaj nie mówi się już o substancjach „koloidalnych”, ale o istnieniu pewnego „stanu koloidalnego” – stanu skupienia materii równie powszechnego jak stan ciekły lub stały. Trudno również przyjąć efekt Tyndalla jako cechę charakterystyczną dla tego stanu, gdyż dysponując dostatecznie czułymi przyrządami pomiarowymi można wykryć to zjawisko także w tzw. roztworach właściwych. Do dziś aktualna jest natomiast definicja oparta na stopniu rozproszenia, jako charakterystycznym parametrze stanu koloidalnego.

**Układami koloidalnymi** (w skrócie koloidami) nazywamy **układy dyspersyjne**, najczęściej dwuskładnikowe, o wyglądzie układów fizycznie jednorodnych, chociaż w rzeczywistości oba składniki nie są ze sobą zmieszane cząsteczkowo. Składnik tworzący fazę ciągłą układu nazywamy **ośrodkiem dyspersyjnym** lub **rozpraszającym**, drugi zaś **fazą rozproszoną** lub **składnikiem rozproszonym (zdyspergowanym)**. Faza rozproszona składa się z cząstek koloidalnych o wymiarach od 1 do 100 nm, a nawet do 500 nm (0,5  $\mu\text{m}$ ), czyli z cząstek dających się rozpoznać za pomocą ultramikroskopu.

Takie wielkości graniczne, poniżej których zaczynają się roztwory właściwe, a powyżej zawiesiny makroskopowe, podał w latach 30-tych Ostwald. Interpretacja tych wartości wynika z faktu, że fizyczne i chemiczne właściwości układów zdyspergowanych determinowane są stanem powierzchni międzyfazowej. Układy koloidalne są układami minimum dwufazowymi. Otwarty pozostaje problem, ile cząsteczek substancji musi się skupić w cząstkę by można mówić o nowej fazie. Pojedyncza faza jest z definicji jednorodna, czyli nie może zawierać niejednorodności (fluktuacji, defektów itp.), które mogłyby być traktowane jako cząstki. Cząsteczki na granicy faz wykazują zawsze szczególne właściwości, ponieważ znajdują się w polu działania sił cząsteczkowych sąsiadujących ze sobą faz. Grubość takiej fazy powierzchniowej, zależnie od struktury substancji, wynosi od 0,5 do 2 nm. Ponieważ cząstka nie może składać się z samej warstwy powierzchniowej, jej wymiar we wszystkich trzech kierunkach przestrzennych musi wynosić minimum 1 nm.

## III. 2. Podział układów koloidalnych

Do układów koloidalnych zaliczamy nie tylko te, w których cząstki fazy rozproszonej mają wszystkie trzy wymiary „koloidalne”, ale także układy o cząstkach „blaszkowatych” – jeden wymiar „koloidalny” a dwa makroskopowe oraz „nitkowatych” – dwa wymiary koloidalne a jeden makroskopowy. Jest to jeden z podziałów układów koloidalnych.

### III. 2.1. Podział układów koloidalnych ze względu na stan skupienia

Następnym istotnym podziałem jest klasyfikacja zależnie od stanu skupienia ośrodka dyspersyjnego i fazy rozproszonej. Tylko dwa składniki w fazie gazowej nie mogą tworzyć układu koloidalnego, ponieważ zawsze mieszają się cząsteczkowo. Pozostałe kombinacje są możliwe, dlatego istnieje 8 rodzajów układów koloidalnych.

**Tabela. I.** Rodzaje układów koloidalnych.

Ośrodek dyspersyjny	Faza rozproszona	Rodzaj koloidu	Przykłady
Gaz	gaz	nie istnieje	
	ciecz	mgły	mgła, chmura, kondensujące pary
	ciało stałe	gazozole	kurz, dym
Ciecz	gaz	piany, zole	pęcherzyki gazu w cieczy – piana mydlana
	ciecz	liozole, emulsoidy	mleko, roztwór żelatyny, białka
	ciało stałe	lizole, suspensoidy	zole metali, siarczków, $Me(OH)_y$ , $Me_xO_y$
Ciało stałe	gaz	piany stałe	pumeks, okluzje gazowe w minerałach
	ciecz	piany stałe	kwarc mleczny
	ciało stałe	zole stałe	szkło rubinowe, perły fosforanowe, kryształy NaCl zabarwione przez koloidalne cząstki metalicznego Na

Najbardziej rozpowszechnione są układy koloidalne z ciekłym ośrodkiem dyspersyjnym, zwykle nazywane **roztworami koloidalnymi** lub **liozolami** lub częściej **zolami**.

### III. 2.2. Podział koloidów ze względu na zachowanie się fazy zdyspergowanej względem ośrodka dyspersyjnego

Pod względem zachowania się fazy zdyspergowanej do ośrodka rozpraszającego koloidy dzielimy na:

- **liofilowe** – cząstki fazy rozproszonej łączą się z cząsteczkami ośrodka dyspersyjnego (ulegają solwatacji), co powoduje stabilność układu koloidalnego (białka, tanina, różne polimery syntetyczne, zawierające grupy polarne, np. alkohol poliwinylowy, polietyloglikole itp.),
- **liofobowe** – nie ulegają solwatacji (lub w niewielkim stopniu ulegają solwatacji), stabilizowane są głównie przez ładunek elektryczny.

Przy definiowaniu układów koloidalnych podkreślono warunek dwufazowości. Już jednak Ostwald wprowadził pojęcie **eukoloidów**, które są odpowiednikiem związków wielkocząsteczkowych i nie spełniają warunku dwufazowości. Związki wielkocząsteczkowe, o masie cząsteczkowej powyżej 5000, rozpuszczają się z utworzeniem roztworów fizycznie jednorodnych, jednak wielkie rozmiary cząsteczek sprawiają, że wykazują one wszelkie cechy układów koloidalnych.

### III. 2.3. Podział Bungenberga de Jonga

Jednym z najbardziej racjonalnych podziałów wydaje się podział zaproponowany przez Bungenberga de Jonga na:

- koloidy cząsteczkowe,
- koloidy fazowe,
- koloidy asocjacyjne.

**Koloidy cząsteczkowe (liofilowe)** to wspomniane wyżej układy fizycznie jednorodne. Cząstka koloidalna jest cząsteczką chemiczną a charakter koloidalny jest wynikiem budowy chemicznej, a nie agregacji, stąd do stabilizacji nie jest konieczny ładunek elektryczny. Tylko w przypadku tej grupy układów można mówić o ciałach koloidalnych, gdyż zdolność tworzenia rozdrobnień koloidalnych jest cechą gatunkową. Do układów cząsteczkowych należą związki biologiczne, jak białka, kwasy nukleofilowe, polisacharydy, poliizomery, żelatyna itp.

W przypadku polimerów syntetycznych, a także wielkocząsteczkowych substancji naturalnych występują cząsteczki różnej wielkości dlatego masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej układu polidispersyjnego jest określana jako wielkość średnia.

Wprowadzono średnie masy cząsteczkowe:

- liczbową,
- wagową,
- lepkościową.

**Średnia liczbowa masa cząsteczkowa** ( $\bar{M}_n$ ) jest to iloraz sumarycznej masy wszystkich cząsteczek i ich liczby:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

Średnia liczbowa masa cząsteczkowa  $\bar{M}_n$  reprezentuje rozkład całkowitej masy substancji rozpuszczonej (rozproszonej)  $\left(\sum_i n_i M_i\right)$  na wszystkie cząsteczki  $\left(\sum_i n_i\right)$ .

**Średnia wagowa masa cząsteczkowa** ( $\bar{M}_w$ ) jest określana następującym ilorazem:

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

Średnią wagową masą cząsteczkową posługujemy się, gdy na badane właściwości ma wpływ udział cięższych cząsteczek.

**Średnia lepkościowa masa cząsteczkowa** ( $\bar{M}$ ).

Einstein wyprowadził wzór wyrażający zależność lepkości roztworu koloidalnego  $\eta$  od ułamka objętościowego substancji rozproszonej  $\Phi$ :

$$\eta = \eta_o (1 + 2,5\Phi) \quad (3)$$

Parametr  $\Phi$  oznacza stosunek sumarycznej objętości cząstek koloidalnych do całkowitej objętości roztworu:

$$\Phi = \frac{Nv}{V_o} \quad (4)$$

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

Współczynnik 2,5 w równaniu (3) odnosi się do cząstek kulistych, dlatego równanie to można przedstawić w następującej postaci:

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = 2,5\Phi \quad (5)$$

Lewa strona równania wyraża tzw. lepkość właściwą  $\eta_{wl}$ . Lepkość zależy od stężenia substancji rozproszonej, dlatego  $\eta_{wl}$  należy wyznaczyć dla nieskończonego małych stężeń, tj. lepkość graniczną  $\eta_{gr}$ :

$$\eta_{gr} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{wl}}{c} \quad (6)$$

Zależność ta wykorzystywana jest do wyznaczania masy cząstki koloidalnej na podstawie wzoru Staudingera-Marka-Houwinka:

$$\eta_{wl} = [\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (7)$$

gdzie:  $K$  i  $\alpha$  – wielkości charakterystyczne dla rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Zależą one od temperatury i oddziaływania cząstka/cząsteczki rozpuszczalnika.  $\overline{M}_v^\alpha$  – średnia lepkościowa masa cząstek.

W przypadku **koloidów fazowych** cząstka koloidalna nie jest cząsteczką chemiczną substancji tworzącej fazę rozproszoną. Powierzchnia cząstek posiada ładunek elektryczny, który warunkuje zdolność ulegania koagulacji pod wpływem małych ilości elektrolitów. Agregacja i dezagregacja prowadzi do powstania nowych cząstek, ale o tym samym charakterze chemicznym. W odróżnieniu od roztworów cząsteczkowych faza rozproszona wykazuje pewną energię powierzchniową. Do koloidów fazowych zaliczamy zole metali szlachetnych, zole uwodnionych tlenków metali itd.

**Koloidy asocjacyjne**, czyli **micelarne** składają się z cząstek powstałych przez asocjację cząsteczek substancji rozpuszczonej. Niektóre substancje w rozcieńczonych roztworach rozpuszczają się cząsteczkowo, czyli tworzą roztwór rzeczywisty, ulegają dysocjacji. Gdy stężenie roztworu staje się większe, cząsteczki asocjują w wyniku oddziaływań sił van der Waalsa, tworząc większe zespoły – micidele, nadając układowi właściwości koloidalne. W roztworze takim ustala się pewna równowaga dynamiczna między pojedynczymi cząsteczkami i ich zespołami. Charakter tej równowagi zależy od stężenia i temperatury roztworu. Do koloidów asocjacyjnych należą mydła, detergenty, garbniki.

### III. 3. Metody otrzymywania koloidów

Do uzyskania rozdrobnienia koloidalnego prowadzą dwie metody:

1. **metody dyspersyjne**, czyli rozdrabnianie większych cząstek do wymiarów koloidalnych (1–100 nm).
2. **metody kondensacyjne**, czyli metody polegające na łączeniu cząsteczek lub jonów w większe zespoły.

Do **metod dyspersyjnych** zaliczamy: rozdrabnianie mechaniczne w młynach koloidalnych, rozpylanie substancji za pomocą ultradźwięków, rozpylanie termiczne, katodowe, naświetlanie metali zanurzonych w ośrodku ciekłym promieniami krótkofalowymi, nadfioletowymi lub rentgenowskimi. Zole metali możemy też otrzymać przez rozpylanie w łuku Volty (metoda Brediga). Przy działaniu na świeżo wytrącony, trudno rozpuszczalny osad, roztworem odpowiedniego elektrolitu, następuje tzw. peptyzacja, czyli stopniowe przechodzenie osadu w stan rozdrobnienia koloidalnego. Działanie peptyzujące elektrolitu jest wynikiem adsorpcji jonów elektrolitu na cząstkach fazy stałej, a powstający na powierzchni ładunek elektryczny działa stabilizująco.

**Metody kondensacyjne** to najczęściej metody chemiczne. Wiele reakcji chemicznych prowadzi do otrzymania produktów w układach koloidalnych. Na przykład reakcje polimeryzacji, polikondensacji. Prowadzone w odpowiednich warunkach reakcje pozwalają otrzymać wytrącającą się substancję trudno rozpuszczalną w postaci koloidalnej (hydrozole halogenków srebra, siarczków metali, kwasu krzemowego). Hydroliza roztworów soli na gorąco prowadzi do hydrozoli wodorotlenków i tlenków metalicznych. Zole metali szlachetnych możemy otrzymać w wyniku redukcji rozcieńczonych roztworów soli tych metali. Rzadziej wykorzystywana jest reakcja utleniania, ale można otrzymać, np. siarkę koloidalną przez utlenianie siarkowodoru dwutlenkiem siarki lub tiosiarcznanu sodowego kwasem siarkowym. Do metod kondensacyjnych należy też tzw. zmniejszenie rozpuszczalności, czyli przenoszenie danego składnika z ośrodka, w którym jest on łatwo rozpuszczalny do ośrodka, w którym się nie rozpuszcza.

### III. 4. Właściwości kinetyczne układów koloidalnych

Wprowadzając definicję układu koloidalnego podano pewne własności, które uważano za wyróżniające koloidy spośród innych mieszanin. Później stwierdzono jednak, że wiele własności zmienia się w sposób ciągły lub nie stanowi cechy wyłącznej dla układów koloidalnych.

#### III. 4.1. Dyfuzja

Dyfuzja jest związana z kinetycznym ruchem cząsteczek, a więc zależy od ich wielkości. Ponieważ cząstki w układach koloidalnych są znacznie większe niż w roztworach rzeczywistych, proces dyfuzji w tych układach przebiega znacznie wolniej. Najbardziej charakterystyczną własnością mechaniczną są **ruchy Browna**, polegają one na nieustannych, chaotycznych ruchach postępowych, obrotowych i drgających cząstek fazy rozproszonej w ośrodku ciekłym lub gazowym. Ruchy cząstek koloidalnych rozproszonych w wodzie po raz pierwszy zaobserwował Brown w 1827 r., stąd nazwano je ruchami Browna.

Ruchy Browna w dymach i mgłach (aerozolach) zaobserwował po raz pierwszy polski uczony Badoszewski w 1881 r., natomiast teoretyczne uzasadnienie zjawiska ruchów Browna przedstawili niezależnie od siebie w 1905 r. Einstein i Smoluchowski. Ruchy Browna opisano kwadratem średniego przesunięcia cząstki w jednakowych odstępach czasu:

$$\overline{x^2} = \frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r} \quad (8)$$

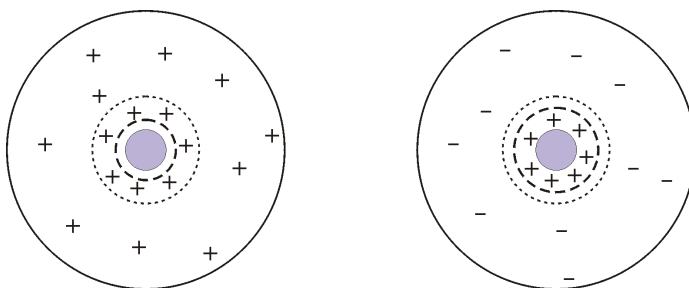
gdzie:  $\overline{x^2}$  – kwadrat średniego rzutu cząstki koloidalnej na wybraną oś,  $\eta$  – współczynnik lepkości,  $r$  – promień cząstki koloidalnej,  $t$  – czas obserwacji, a pozostałe symbole mają zwyczajowe znaczenie.

### III. 4.2. Czynniki stabilizujące układy koloidalne

Czynniki wpływającymi na stabilność układów koloidalnych są:

- ładunek elektryczny oraz jego gęstość powierzchniowa,
- solwatacja cząstek fazy rozproszonej.

Pierwszy czynnik ma dominujące znaczenie w przypadku koloidów fazowych, drugi – koloidów cząsteczkowych. Ładunek elektryczny cząstek powstaje najczęściej w wyniku adsorpcji jonów elektrolitu z roztworu. Tworzy się wtedy podwójna warstwa elektryczna, złożona z warstewki wewnętrznej (adsorpcyjnej), nieruchomo związanej z powierzchnią, i zewnętrznej (dyfuzyjnej). W zależności od rodzaju zaadsorbowanych jonów, cząstka może być naładowana ujemnie lub dodatnio.



Cząstkę złożoną z trudno rozpuszczalnego agregatu i związanych z nim warstewek jonowych nazywamy **micelą**. Znak ładunku elektrycznego miceli nie jest cechą charakterystyczną dla danej substancji; w zależności od środowiska ta sama cząstka koloidalna może mieć ładunek dodatni lub ujemny. Pomiędzy warstewkami podwójnej warstwy elektrycznej (nieruchomą – adsorpcyjną i ruchomą – dyfuzyjną) powstaje określony skok potencjału, zwany potencjałem elektrokinetycznym. Po przyłożeniu różnicy potencjałów, cząstka koloidalna ulega rozdzieleniu wzdłuż powierzchni poślizgu, która odgranicza warstwę adsorpcyjną od ruchomej części warstwy dyfuzyjnej. Pierwsza, razem z trudno rozpuszczalnym agregatem wędruje do jednej elektrody, druga zaś w kierunku elektrody przeciwnej.

Właściwości elektryczne układów koloidalnych odgrywają podstawową rolę w oddziaływaniach między cząstkami koloidalnymi. Przede wszystkim określają trwałość układów koloidalnych

### III. 4.3. Stabilność układów koloidalnych

Jedną z podstawowych właściwości układów koloidalnych jest tendencja do agregacji cząstek: koagulacji lub flokulacji.

**Koagulacja** jest procesem łączenia się dwóch lub kilku małych cząstek i utworzenia większej pojedynczej cząstki, któremu towarzyszy wypieranie przylegającego ośrodka dys-



persyjnego. Podczas procesu koagulacji następuje zmniejszenie powierzchni i entalpii swobodnej. Utworzone w ten sposób trwałe agregaty można nazwać **agregatami wewnątrzsferowymi**.

**Flokulacja** jest procesem, w którym małe cząstki tworzą skupiska (agregaty), zachowując jednocześnie swoją indywidualność. Nie dotykają się bezpośrednio, gdyż oddzielone są od siebie cząsteczkami rozpuszczalnika, powstaje **agregat zewnętrzny**. Cząstki w agregacie, zwanym flokulatem tracą swoje indywidualne właściwości kinetyczne, a flokulat porusza się jako całość. W procesie flokulacji w przeciwieństwie do koagulacji, nie zachodzi zmniejszenie powierzchni. Cząstki flokulata łatwo oddzielić od siebie poprzez mieszanie i dodatek odpowiednich substancji. Flokulacja jest procesem odwracalnym. Procesy koagulacji i flokulacji związane są ze stabilnością układów koloidalnych.

Łączenie się cząstek koloidalnych w większe skupiska jest wynikiem działania sił przyciągających, czyli sił van der Waalsa. Głównymi siłami odpychającymi są siły elektrostatycznego oddziaływania cząstek naładowanych tym samym znakiem oraz oddziaływania cząstka-rozpuszczalnik (ciecz). Liofobowe zole stabilizowane są głównie siłami podwójnej warstwy elektrycznej, dlatego są one bardzo wrażliwe na dodatek elektrolitu, który często już przy małym stężeniu powoduje wydzielanie się cząstek koloidalnych z ośrodka dyspersyjnego, czyli koagulacji (przejście zolu w żel). Wynika to z „rozładowania” cząstki koloidalnej w wyniku adsorpcji jonów. Najszybsza koagulacja zachodzi w punkcie ładunku zerowego (PZC) lub punkcie izoelektrycznym (IEP). Aby układ dyspersyjny był stabilny, siły odpychania muszą być większe od sił przyciągania między cząstkami. Przyciąganie i odpychanie jest wynikiem występowania sił międzycząsteczkowych.

Wyjaśnienie trwałości układów dyspersyjnych jako wyniku nakładania się elektrostatycznej energii odpychania w wyniku zachodzenia na siebie podwójnych warstw elektrycznych i energii dyspersyjnej zostało podane niezależnie przez Derjaguina, Landaua, Verweya i Overbeeka. W związku z tym teorię tę nazwano DLVO. Punktem wyjścia teorii DLVO jest założenie, że całkowita energia układu jest sumą energii elektrostatycznej  $U_e$  i energii dyspersyjnej  $U_D$ :

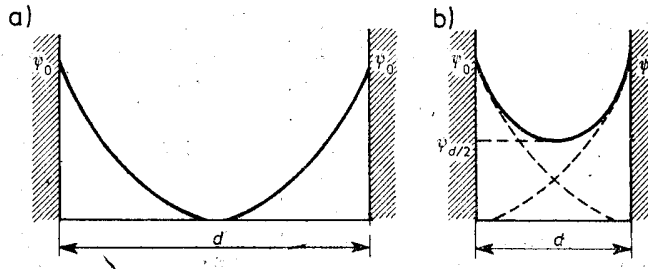
$$U = U_e + U_D \quad (9)$$

czyli

$$U = \frac{8k^2 T^2 \epsilon_0 \epsilon a}{e^2 z^2} \exp(-\kappa d) \left[ \frac{\exp \frac{ze\Psi_\delta}{2kT} - 1}{\exp \frac{ze\Psi_\delta}{2kT} + 1} \right]^2 - \frac{H a}{12 d} \quad (10)$$

gdzie:  $k$  – stała Boltzmanna,  $T$  – temperatura bezwzględna,  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna,  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  $a$  – promień cząstki,  $e$  – ładunek elementarny,  $z$  – wartościowość,  $1/\kappa$  – umowna grubość warstwy dyfuzyjnej (parametr ekranowania),  $d$  – odległość między cząstkami,  $\Psi_\delta$  – potencjał wywołany przez warstwę dyfuzyjną w warstwie ładunku,  $H$  – stała Hamakera.

Gdy dwie naładowane cząstki w ośrodku dyspersyjnym zbliżają się do siebie, wówczas w chwili przenikania się ich rozmytych podwójnych warstw elektrycznych, wystąpi odpychanie elektrostatyczne, ponieważ w obszarze przenikania powstaje większe stężenie jonów.



**Rys. 1.** Zmiana potencjału wraz z odległością dla dwóch niezakłóconych warstw podwójnych (a) i dwóch przenikających się warstw podwójnych (b).

Jeżeli odległość  $d$  cząstek jest większa niż zasięg dwóch warstw podwójnych, mamy niezakłócony spadek potencjału w warstwie podwójnej. Natomiast, gdy obie rozmyte warstwy elektryczne przenikają się, wówczas rozkład ładunku i potencjału jest zmieniony wskutek zakłócenia równowagi między przyciąganiem przez ładunek powierzchni granicznej a ruchem cieplnym przeciwjonów. W tym przypadku potencjał w środku między dwiema cząstkami  $\psi_{d/2}$  składa się addytywnie z potencjałów, jakie występowałyby w tym miejscu w przypadku nieobecności drugiej cząstki oraz przy założeniu, że potencjał podwójnej warstwy cząstki nie ulega zmianie. W tym przypadku ze wzrostem przenikania się ładunek warstwy podwójnej maleje – znikają jony powierzchniowe zubożając przeciwjony. Należy również uwzględnić przypadek, gdy podczas przenikania się warstw podwójnych ładunek powierzchniowy pozostaje stały, co pociąga za sobą zmianę potencjału rozmytej warstwy podwójnej. Obie drogi rozumowania prowadzą praktycznie do identycznych wyrażeń na energię oddziaływania dwóch cząstek. Ogólnie można stwierdzić, że energia odpychania zależy od czterech zmiennych:

- potencjału rozmytej warstwy elektrycznej,
- potencjału w środku między dwiema cząstkami,
- stężenia jonów,
- ładunku jonów.

Energia oddziaływania elektrostatycznego między dwiema cząstkami kulistymi o promieniu  $a$  może być przedstawiona następującą zależnością:

$$U_e = \frac{a \kappa}{z^2} f(\Psi_\delta, \Psi_{\delta/2}) \quad (11)$$

Gdy warstwy podwójne przenikają się tylko w małym stopniu, tj. w przypadku słabego oddziaływania, do obliczenia elektrostatycznej energii oddziaływania można zastosować równanie przybliżone:

$$U_e = \frac{8k^2 T^2 \epsilon_0 \epsilon a}{e^2 z^2} \exp(-\kappa d) \left[ \frac{\exp \frac{ze\psi_\delta}{2kT} - 1}{\exp \frac{ze\psi_\delta}{2kT} + 1} \right]^2 \quad (12)$$

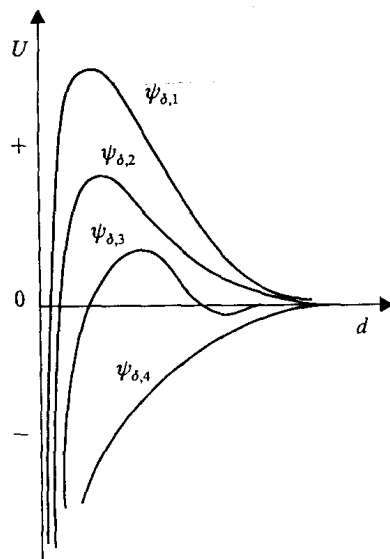
Powyższe rozważania dotyczyły monodispersyjnego układu, gdzie dwie oddziaływujące cząstki miały jednakowy potencjał. W wielu przypadkach mamy jednak do czynienia z układami polidispersyjnymi (np. pigment-tworzywo sztuczne). Gdy dwa rodzaje cząstek tworzących układ różnią się znakiem, wówczas zmienia się również znak sił elektrostatycznych, następuje przyciąganie i flokulacja. Gdy niejednakowe cząstki mają ładunek o tym samym znaku i niejednakowy potencjał wówczas przy różnych odległościach, występują pomiędzy nimi siły odpychania. Przy małych odległościach  $d < 5$  nm, mimo jednoimiennosci ładunków następuje przyciąganie cząstek uwarunkowane polaryzacją. Z rozważań teoretycznych wynika, że wielkość energii odpychania elektrostatycznego zależy wyłącznie od cząstki o niższym potencjale, natomiast wyższy potencjał wpływa tylko na zasięg sił.

Tak więc do scharakteryzowania oddziaływania elektrostatycznego w układach dyspersyjnych potrzebna jest znajomość potencjału rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej i składu roztworu elektrolitu, tj. stężenia jonów i wartościowości przeciwjonów.

Do obliczenia oddziaływania elektrostatycznego potrzebna jest znajomość potencjału  $\psi_\delta$  cząstek. Niestety dotychczas tylko w nielicznych przypadkach udało się zmierzyć lub obliczyć ten potencjał (Exerowa obliczyła  $\psi_\delta$  dla mikroskopowych błonek piany, stabilizowanych za pomocą różnych związków powierzchniowo czynnych). Z tego względu, mimo nieznanego dokładnego położenia płaszczyzny poślizgu oraz struktury cieczy w tej płaszczyźnie stosuje się potencjał dzeta czyli  $\Psi_\delta \approx \zeta$ .

Rozpatrując równanie (12) z punktu widzenia sił międzycząsteczkowych można stwierdzić, że energia elektrostatyczna maleje wykładniczo z odległością. Na małych i dużych odległościach powinny dominować siły przyciągania. Na rys. 2 przedstawiono graficznie zależność energii  $U$  od odległości dla różnych wartości potencjału  $\psi_\delta$  cząstek kulistych.

Pojawienie się maksimum tej zależności wyraża barierę energetyczną utrudniającą łączenie się cząstek koloidalnych, czyli flokulację. W przypadku, gdy energia cieplna cząstek jest większa niż bariera energetyczna, wówczas każde zderzenie prowadzi do połączenia się cząstek, czyli koagulacji. Wysokość bariery energetycznej zależy od wartości  $\psi_\delta$  który z kolei zależy od adsorpcji jonów potencjałotwórczych, jonów powierzchniowo czynnych i stężenia elektrolitu. Wpływ elektrolitu wynika z ekranowania ładunku cząstki jonami elektrolitu, co wyraża parametr ekranowania Debye'a  $1/\kappa$ .

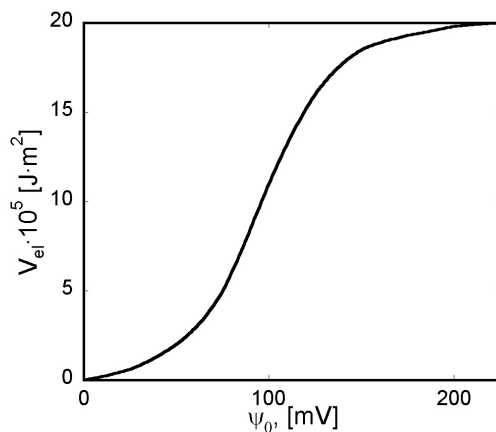


**Rys. 2.** Zależność energii oddziaływania od odległości dla cząstek kulistych dla kilku wartości potencjału  $\psi_\delta$

W wyniku oddziaływania międzycząsteczkowego cząstki zbliżają się na określoną odległość, odpowiadającą energii całkowitej. Dopóki między cząstkami występuje warstwa cieczy, cząstki można rozdzielić przez zastosowanie niewielkiej pracy mechanicznej (mieszanie). Proces ten nazywany jest peptyzacją.

Energia odpychania jest zależna od wielkości potencjału, chociaż wpływ ten jest jednak ograniczony, gdyż przy dużych potencjałach wyraz zależny od potencjału dąży do 1.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ potencjału na energię odpychania elektrostatycznego dla płaskich cząstek przy odległości 20 nm i mocy jonowej  $10^{-3}$  M.



**Rys. 3.** Wpływ potencjału rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej na energię odpychania.

### III. 4.4. Właściwości optyczne

Istotne znaczenie mają własności optyczne układów koloidalnych. Wiązka światła przechodząc przez roztwór może ulec absorpcji lub rozproszeniu. W przypadku roztworów właściwych mamy do czynienia głównie z absorpcją, natomiast w układach koloidalnych większe znaczenie ma **rozpraszanie światła**.

Rozpraszanie światła jest to zjawisko polegające na odchyleniu kierunku biegu promieni świetlnych w ośrodku, które objawia się świeceniem ośrodka światłem nie własnym. Świecenie to powstaje wskutek drgań elektronów w atomach, cząsteczkach lub jonach ośrodka, wymuszonym przez pole elektromagnetyczne światła padającego. Rozpraszanie światła zachodzi podczas rozchodzenia się światła w ośrodkach optycznie niejednorodnych.

**Ośrodek** nazywamy **optycznie jednorodnym**, jeżeli jego współczynnik załamania nie zależy od współrzędnych przestrzennych i jest stały w całej objętości ośrodka. Światło padające wywołuje drgania wymuszone elektronów walencyjnych w cząsteczkach ośrodka i elektrony te emitują fale wtórne. Części ośrodka o wymiarach niewielkich w porównaniu z długością fali świetlnej, lecz mimo to zawierające dużą liczbę cząsteczek, można traktować jako źródło spójnego promieniowania wtórnego (centra rozproszeniowe). W ośrodku optycznie jednorodnym cząsteczki rozmieszczone są równomiernie w całej objętości i fale wtórne wygaszają się w wyniku wzajemnej interferencji, we wszystkich kierunkach z wyjątkiem kierunku fali pierwotnej. Zatem ośrodek optycznie jednorodny nie rozprasza światła.

**Ośrodek** nazywamy **optycznie niejednorodnym**, jeżeli współczynnik załamania nie jest jednakowy we wszystkich punktach ośrodka, lecz zmienia się od punktu do punktu (wskutek fluktuacji gęstości, obecności niewielkich cząstek innej substancji itp.). W falach wtórnych występują w tym przypadku niespójne składowe, które nie mogą interferować ze sobą i wtedy obserwuje się rozpraszanie światła. Pojawienie się niespójnych fal wtórnych związane jest z faktem, że światło ulega rozproszeniu na „niespójnych”, tzn. nie związanych wzajemnie niejednorodnościach. Dodatkowym czynnikiem zmniejszającym spójność promieniowania wtórnego jest ruch cieplny, w wyniku którego niejednorodności przemieszczają się w ośrodku. Zachodzą przy tym zmiany różnic dróg optycznych między falami wtórnymi wysyłanymi przez poszczególne niejednorodności. Przykładem ośrodków optycznie niejednorodnych są ośrodki mętne – układy koloidalne, zawierające mikrocząstki o współczynniku załamania różniącym się od współczynnika załamania otaczającego ośrodka.

Rozpraszanie światła w ośrodkach, w których rozmiary niejednorodności nie przewyższają  $(0,1-0,2)\lambda$ , gdzie  $\lambda$  jest długością fali światła, nazywamy **rozpraszaniem Rayleigha** lub **efektem Tyndalla**. Efekt Tyndalla uważano za cechę wyróżniającą układy koloidalne. Dzisiaj wiadomo, że wykrycie rozpraszania światła w roztworach właściwych zależy od czułości przyrządów, niemniej jednak na efekcie Tyndalla opiera się najbardziej rozpowszechniona metoda pomiaru stężenia i wielkości cząstek koloidalnych – **nefelometria**.

### III. 4.5. Nefelometria

Nefelometria jest metodą analityczną opartą na pomiarze intensywności światła rozproszonego (lub odbitego) przez cząstki koloidalne w kierunku prostopadłym do kierunku padania światła. Pomiar intensywności światła rozproszonego nie może być wykonany w świetle przechodzącym, jak ma to miejsce w spektrometrii, lecz pod kątem 90 lub 45° w stosunku do wiązki światła padającego na badany roztwór koloidalny.

Podstawy teoretyczne metody opracował Rayleigh. Intensywność światła rozproszonego  $I_r$  przez cząstki kuliste i bezbarwne można powiązać z intensywnością światła padającego  $I_o$  następującą zależnością:

$$I_r = 24 \pi^3 I_o \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{Nv^2}{\lambda^4} \quad (13)$$

gdzie:  $n_1$  i  $n_2$  są współczynnikami załamania światła odpowiednio przez fazę rozproszoną i ośrodek dyspersyjny,  $N$  jest ogólną liczbą cząstek rozpraszających,  $v$  objętością cząstki,  $\lambda$  długością fali światła padającego.

Dla roztworów koloidalnych różniących się tylko stopniem dyspersji i ogólną liczbą cząstek w jednostce objętości powyższą zależność można przedstawić w postaci uproszczonej:

$$I_r = k \frac{z v^2}{\lambda^4} \quad (14)$$

gdzie:  $k$  jest współczynnikiem proporcjonalności, a  $z$  liczbą cząstek w jednostce objętości.

Stosunek intensywności światła rozproszonych  $I_{r_1}$  i  $I_{r_2}$  dla dwóch zawiesin, różniących się wielkością cząstek fazy rozproszonej, jest proporcjonalny do wielkości cząstek obu zoli  $v_1$  i  $v_2$ :

$$\frac{I_{r_1}}{I_{r_2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (15)$$

co pozwala na określenie wielkości cząstek koloidalnych.

W przypadku dwóch układów koloidalnych zawierających cząstki o jednakowych wymiarach, stosunek intensywności światła rozproszonych jest proporcjonalny do ich stężeń, co można wyrazić następująco:

$$\frac{I_{r_1}}{I_{r_2}} = \frac{c_1}{c_2} \quad (16)$$

Na podstawie wzoru (16) można znaleźć stężenie badanego zolu, o ile znane są wartości intensywności światła rozproszonych i stężenie zolu wzorcowego. Umożliwia to zastosowanie nefelometrii w analizie ilościowej.

Efekt Tyndalla został wykorzystany do konstrukcji ultramikroskopu, w którym roztwór koloidalny obserwowany jest w świetle bocznym, a nie w przechodzącym. Światło rozpraszające się na cząstkach koloidalnych tworzy cząstki dyfrakcyjne, które mogą być obserwowane w mikroskopie jako błyszczące punkty na ciemnym tle pola widzenia. Ultramikroskop nie pozwala dostrzec naturalnych kształtów cząstek fazy rozproszonej, lecz jedynie stwierdzić ich istnienie i ruchy. Kształty geometryczne cząstek fazy rozproszonej o wymiarach koloidalnych można zaobserwować w mikroskopie elektronowym. Ultramikroskop ma liczne zastosowania w badaniach właściwości roztworów koloidalnych: wyznaczenie współczynnika dyfuzji, oznaczenie gęstości roztworu koloidalnego, szybkości koagulacji, określenie promienia cząstki itd.

Niektóre roztwory koloidalne wykazują silniejszą absorpcję niż rozpraszanie światła. Pomiar absorpcji pozwala na oznaczenie stężenia fazy rozproszonej i śledzenie przebiegu procesu koagulacji.

Barwa układów koloidalnych zależy od stopnia rozdrobnienia i może być inna w świetle przechodzącym a inna w rozproszonym.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: Spektrofotometr SPEKOL z przystawką nefelometryczną.
2. Sprzęt:
  - zlewki o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  – 2 szt.,
  - kolba Erlenmayera o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ ,
  - kolba miarowa o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ ,
  - kolby miarowe o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  – 6 szt.,
  - pipety miarowe: 5 i  $10 \text{ cm}^3$ ,
  - pipety pełne:  $5 \text{ cm}^3$  – 2 szt.,
  - kuwety o grubości  $d = 0,5 \text{ cm}$  ( $0,5 \cdot 2 \cdot 3 \text{ cm}$ ).
3. Odczynniki: wodne roztwory: 0,02 i 0,05 M HCl oraz roztwory: 0,01 i 0,25 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; alkoholowy roztwór kalafonii – 2%.

### B. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie spektrofotometru do pomiarów.
2. Przygotowanie mieszaniny reakcyjnej (HCl +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).
3. Pomiar zmętnienia mieszaniny reakcyjnej (HCl +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) w funkcji czasu.
4. Przygotowanie roztworu podstawowego kalafonii oraz roztworów do sporządzenia krzywej kalibracyjnej.
5. Pomiar zmętnienia roztworów kalafonii do krzywej wzorcowej oraz roztworu o nieznanym stężeniu (podaną przez asystenta).
6. Opracowanie uzyskanych wyników.

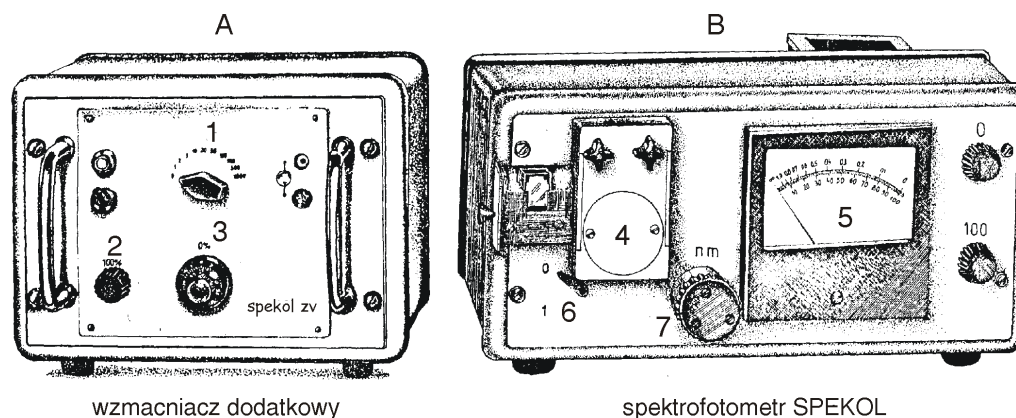
### C. Obsługa przyrządów

#### 1. Spektrofotometr „SPEKOL” z przystawką nefelometryczną

Spektrofotometr „SPEKOL” przystosowany do pomiarów nefelometrycznych składa się z przyrządu podstawowego, przystawki nefelometrycznej z fotokomórkami oraz wzmacniacza dodatkowego *Spekol zv*.

Przystawka nefelometryczna zamocowana jest za szczeliną wyjściową monochromatora. Pozwala ona na pomiar światła rozproszonego przez badaną próbkę pod kątem  $45^\circ$ . Natężenie światła rozproszonego rejestrowane jest przez fotokomórkę. Prąd z fotokomórki wzmacniany jest za pomocą wzmacniacza *zv*. Na rys. 4 przedstawiono układ do pomiarów nefelometrycznych.





**Rys. 4.** Układ do pomiarów nefelometrycznych: A – wzmacniacz zv; (1 – skokowa regulacja wzmocnienia; 2 – płynna regulacja wzmocnienia; 3 – zerowanie skali miernika); B – przyrząd podstawowy – „SPEKOL” (4 – przystawka nefelometryczna z fotokomórkami; 5 – miernik; 6 – zasłona szczeliny; 7 – nastawianie długości fali).

[E. Szymański, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej – Aparatura pomiarowa, UMCS, Lublin 1991, str. 185 i 187].

Wzmacniacz umożliwia regulację stopnia wzmocnienia skokowo przełącznikiem (1) oraz płynnie pokrętką (2). Przy pomocy pokrętki (3) wzmacniacza można przesuwając zero skali miernika.

Aby wykonać pomiar należy:

- przy **zamkniętej szczelinie monochromatora** – przełącznik (6) w położeniu 0 – umieścić czystą kuwetę z wodą destylowaną w jednym z uchwytów w przystawce nefelometrycznej,
- wprowadzić kuwetę w drogę wiązki światła – odsłonić szczelinę wyjściową przełącznik (6) w położeniu 1,
- przy maksymalnym wzmocnieniu wzmacniacza – przełącznik (1) w położeniu 1000 – przełącznikiem (3) ustawić wskazówkę skali przyrządu pomiarowego na 0 %T. W ten sposób eliminujemy rozproszenie światła przez czysty rozpuszczalnik i ścianki kuwety,
- do drugiego uchwytu wstawić kuwetę z badanym roztworem,
- odczytać wartość  $T$  na dolnej skali przyrządu pomiarowego – przełącznik (6) w pozycji 1. Po przekroczeniu wartości na skali przyrządu należy zmienić wartość wzmocnienia przełącznikiem (1).
- w trakcie pomiarów zachować stałe położenie pokrętki 100 wzmacniacza.

Szukana wartość zmętnienia roztworu  $T_w$  jest równa stosunkowi wartości  $T$  odczytanej ze skali przyrządu pomiarowego do wartości wzmocnienia ustawionej przy pomocy przełącznika (1).

**D. Sposób wykonania ćwiczenia**

- Do zlewek o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  odmierzyć po  $5 \text{ cm}^3$   $0,05 \text{ M HCl}$  i  $0,025 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Moment zmieszania roztworów z dwóch zlewek przyjmujemy za  $t = 0$  [min]. Następnie napęlić czystą kufkę badanym roztworem, umieścić w wolnym uchwycie przystawki nefelometrycznej i wykonywać pomiar w podany powyżej sposób. Wartość zmętnienia mierzymy przy długości fali  $\lambda = 471 \text{ nm}$  zaczynając od  $t = 2$  min. od momentu zmieszania roztworów. Następnie mierzymy wartość zmętnienia początkowo co 1 minutę przy maksymalnym wzmocnieniu, a później co 2 min., przy końcu pomiaru (kiedy zmiany  $T$  są już niewielkie) co 5 min. W trakcie trwania pomiaru należy zmniejszać w razie potrzeby wzmocnienie pokrętłem (1). Drugą serię pomiarów powtarzamy dla roztworów  $0,02 \text{ M HCl}$  i  $0,01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
- Do erlenmajerki z wodą destylowaną (ok.  $50 \text{ cm}^3$  wody) odmierzyć intensywnie mieszając  $10 \text{ cm}^3$  alkoholowego roztworu kalafonii. Roztwór odstawić na 15 min., po czym przelać do kolby miarowej na  $100 \text{ cm}^3$  i dopełnić do kreski wodą destylowaną. Otrzymany w ten sposób zol kalafonii zawiera  $10^{-3} \text{ g}$  fazy zdyspergowanej w  $1 \text{ cm}^3$ . W kolbach miarowych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  sporządzić 5 roztworów o stężeniach  $c$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] podanych przez asystenta z tabeli I. Przeliczyć, jaką objętość roztworu kalafonii należy użyć, aby uzyskać żądane stężenia.

**Tabela I.**

Nr próbki	Nr serii	1	2	3	4	5
$c \cdot 10^{-4}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	I	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	II	0,2	0,6	1,0	1,4	1,8
	III	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0

Asystent przygotowuje również próbkę zolu kalafonii o nieznanym stężeniu. Pomiar wartości zmętnienia przygotowanych próbek można wykonać w dwojaki sposób:

- dobierając odpowiednią wartość wzmocnienia przy pomocy pokrętła (1),
- mierząc wartość  $T$  dla roztworu kalafonii o maksymalnym stężeniu, a następnie dla roztworów o niższym stężeniu przy tej samej wartości wzmocnienia.

**E. Opracowanie wyników**

- Uzyskane wartości zmętnienia otrzymane dla roztworu zolu siarki umieścić w tabeli:

$c_{\text{HCl}} =$		$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} =$	
$t$ [s]	Wzmocnienie	$T$	$T_w$

oraz w postaci wykresów zależności  $T_w = f(t)$  dla obu serii pomiarowych (na jednym wykresie).

2. Wykreślić krzywą zmętnienia zolu kalafonii w funkcji stężenia roztworu oraz na podstawie otrzymanej krzywej kalibracyjnej wyznaczyć stężenie w próbce sporządzonej przez asystenta. Wyniki przedstawić w tabeli:

$c \cdot 10^{-5}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Wzmocnienie	$T$	$T_w$

3. Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnąć wnioski o szybkości tworzenia się zolu siarki w reakcji kwasu solnego z tiosiarczanem sodowym oraz napisać równanie zachodzącej reakcji.