

### 3.12. Cisnienie osmotyczne.

W przypadku roztworów słabych czasteczki substancji rozpuszczonej znajdują się, w odróżnieniu rzecz biorąc, daleko od siebie i z tego powodu bardzo słabo oddziałują ze sobą / ale oddziałują z czasteczkami rozpuszczalnika /. W tym sensie można powiedzieć, że w roztworze słabym czasteczki substancji rozpuszczonej zachowują się analogicznie jak czasteczki gazu doskonałego, z tą tylko różnicą, że ruch tych czasteczek utrudniają znajdujące się między nimi czasteczki rozpuszczalnika, z którymi następują zderzenia. Wynika stąd szereg analogii między właściwościami roztworów słabych a właściwościami gazów doskonałych. Okazuje się, że ciśnienie to, podobnie jak dla gazu wynosi :

$$p = \frac{2}{3} n_0 E \quad (20.3.)$$

gdzie :  $n_0$  - liczba czasteczek substancji rozpuszczonej przypadająca na jednostkę objętości roztworu,  
 $E$  - tzw. średnia energia przypadająca na każdy stopień swobody  $E = \frac{1}{2} k T$  ,  
 $k$  - stała Boltzmannna.

Cisnienie to nazywa się ciśnieniem osmotycznym.

Cisnienie osmotyczne  $p_{osm.}$  roztworu słabego wyraża się analogicznym wzorem jak dla gazu doskonałego, a mianowicie :

$$p_{osm.} = \frac{m}{\mu \cdot V} R \cdot T \quad (21.3.)$$

gdzie:  $m$  - masa substancji rozpuszczonej  
 $\mu$  - masa czasteczkowa substancji  
 $V$  - objętość roztworu  
 $R$  - stała gazowa.

Po wprowadzeniu do równania (21.3.)

$$c = \frac{m}{V}$$

wyrażającej stężenie roztworu / masa substancji rozpuszczonej przynależącej na jednostkę objętości / otrzymamy :

$$p_{\text{osm.}} = \frac{c}{\mu} RT \quad (22.3.)$$

Wzór (22.3.) zastosowany do ciśnienia osmotycznego nosi nazwę prawa van't Hoffa.

Ze wzoru (22.3.) wynika, że dla danej substancji rozpuszczonej :

- przy stałej temperaturze ciśnienie osmotyczne jest wprost proporcjonalne do stężenia
- przy stałym stężeniu ciśnienie osmotyczne jest wprost proporcjonalne do temperatury bezwzględnej roztworu.

Ponadto dla różnych substancji rozpuszczonych , przy jednakowych stężeniach i temperaturach ciśnienie osmotyczne jest odwrotnie proporcjonalne do mas cząsteczkowych.

Ciśnienie osmotyczne roztworu słabego, przy zadanych wartościach objętości i temperaturze, określa tylko liczba cząsteczek substancji rozpuszczonej w roztworze.

Zupełnie zaś nie zależy ono ani od ich natury, ani też od natury rozpuszczalnika. Dla przykładu, ciśnienie osmotyczne roztworu o koncentracji równej  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jest równe  $2,24 \text{ atm}$ , a ciśnienie osmotyczne wody morskiej wynosi około  $2,7 \text{ atm}$ .

Jeżeli mamy do czynienia ze słabym roztworem jednocześnie kilku substancji w tym samym rozpuszczalniku, to ciśnienie osmotyczne takiego roztworu jest określone przez ogólną liczbę cząsteczek wszystkich substancji rozpuszczonych w roztworze.

Jest ono równe sumie cząsteczkowych ciśnień osmotycznych poszczególnych substancji rozpuszczonych / analogicznie do prawa Daltona dla gazów /.

Wzór (22.3.) sprawdza się bardzo dobrze dla wielu rozcieńczonych roztworów. Jednak dla szeregu roztworów, na przykład roztworów soli nieorganicznych, ciśnienie osmotyczne jest znacznie większe od ciśnienia obliczonego wg wzoru (22.3.). Tłumaczy się to tym, że cząsteczki podlegają rozpadowi/dysocjacji / na kilka części podczas rozpuszczania tych substancji. Wynikiem tego jest zwiększenie liczby cząsteczek  $n_0$  przypadających na jednostkę objętości roztworu i zgodnie z wzorem (20.3.) powodują wzrost ciśnienia.

Okazuje się, że roztwory zachowujące się zgodnie z wzorem (22.3.) nie przewodzą elektryczności, podczas gdy roztwory wykazujące duże ciśnienie osmotyczne mają zdolność przewodzenia elektryczności / elektrolity /.

Wynika stąd, że cząsteczki rozpadają się nie na obojętne, lecz na naładowane części / jony /.

Jeżeli dwa roztwory o różnych stężeniach są oddzielone od siebie porowatą przegrodą, to zarówno rozpuszczalnik, jak i substancja rozpuszczona będą przechodzić przez tę przegrodę dopóty, dopóki obydwa roztwory nie wymieszają się całkowicie ze sobą. Istnieją jednakże takie przegrody, które mają zdolność selektywnego przepuszczania substancji, tzn. przepuszczają jedne substancje, nie przepuszczają zaś innych.

Przegrody takie nazywa się półprzepuszczalnymi. Należą do nich różne błony pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, błonki z kolloidum, przegrody wykonane z porowatej gliny lub porcelany, w których porv są zasłonięte błonkami z żelazocynjanku miedzi  $[\text{Cu}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6]$  i inne.

Wszystkie one przepuszczają wodę, a zatrzymują substancje w niej rozpuszczone. Przechodzenie roztworu przez taką przeszkodę nazywa się osmozą.

Zjawiska związane z ciśnieniem osmotycznym i osmozą odgrywają dużą rolę w przyrodzie, a mianowicie w procesach zachodzących w organizmach żywych.

Komórki zwierzęce i roślinne stanowią mikroskopowe układy osmotyczne. Wartość ciśnienia osmotycznego komórek wielu roślin wynosi 5 - 20 atm, co określa proces wciągania przez nie wody. Ciśnienie osmotyczne krwi ludzkiej wynosi 7,6 - 7,9 atm, co w przybliżeniu odpowiada ciśnieniu osmotycznemu 0,9 % roztworu NaCl / roztworu fizjologicznego /. Natomiast różnica ciśnień osmotycznych krwi i limfy, decydująca o przejściu wody między nimi wynosi tylko 0,03-0,04 atm. Cechą charakterystyczną układów osmotycznych w organizmach żywych jest występowanie złożonych mechanizmów regulacji ciśnienia osmotycznego, różnego w komórkach różnych tkanek.

#### 4. Ciekłe kryształy.

Oprócz anizotropowego stanu krystalicznego i izotropowego stanu ciekłego substancja może znajdować się w innym szczególnym stanie, który nazwano ciekłym kryształem / substancja mezomorficzna, ciecze anizotropowe /.

Ciecze takie różnią się od zwykłych cieczy tym, że są anizotropowe, co najbardziej przejawia się w ich właściwościach optycznych. Związane to jest z ich budową, składającą się z cząsteczek w kształcie pałeczek, które mogą zupełnie dowolnie przemieszczać się, przy zachowaniu wzajemnie równoległego położenia względem siebie.



W niczym to nie utrudnia przemieszczenia postępowe cząsteczek, warunkujące ciekłość substancji, natomiast uporządkowanie cząsteczek określa jej anizotropię.

Substancja ciekło - krystaliczna wygląda zwykle jak mętna ciecz. Jest to uwarunkowane chaotycznym rozpraszaniem światła na granicach między różnymi obszarami / domenami /.

Za pomocą silnego pola elektrycznego lub magnetycznego można w pewnych przypadkach doprowadzić do tego, że wszystkie kropleki przyjmą jednakową orientację. Pozwala to na otrzymanie prawie przezroczystego ciekłego monokrystalu.

Substancje występujące w stanie ciekło - krystalicznym mają również zwykłą fazę krystaliczną i zwykłą izotropową fazę ciekłą. W zakresie niskich temperatur substancja jest krystalizmem stałym, natomiast przy podnoszeniu się temperatury przechodzi w stan ciekło - krystaliczny, a przy dalszym wzroście temperatury - w zwykłą ciecz.

Wiele substancji tworzy więcej niż jedną, różnych modyfikacji ciekło - krystalicznych. Przemiana faz dla substancji ciekło - krystalicznych lub przejścia w inne fazy zachodzą jak każda inna przemiana fazowa w ściśle określonej temperaturze.

Odpowiednio dobrane mieszaniny mogą być ciekłymi krystalami w temperaturze  $-50^{\circ}\text{C}$ , a inne - jeszcze w temperaturze  $+300^{\circ}\text{C}$ .

Wśród substancji, mogących istnieć w stanie ciekłego krystalu największą grupę stanowią związki chemiczne aromatyczne, zawierające pierścienie benzenowe.

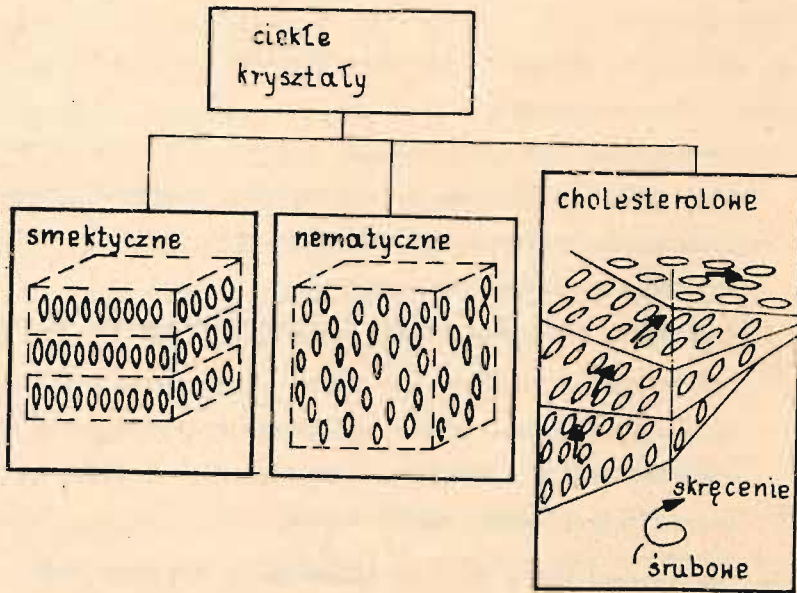
Znacznie mniejszą grupę stanowią substancje zawierające pierścienie naftalenu, natomiast najmniejszą - związki alifatyczne.

Ważną klasę związków ciekłokrystalicznych stanowią estry cholesterolu.

Ze względu na strukturę odróżnia się trzy grupy ciekłych kryształów, a mianowicie :

1. smektyczne / smegma - mydło /, w których równoległe względem siebie molekuły są rozmieszczone warstwami, natomiast długie osie tych molekuł pozostają prostopadłe lub nieco odchylone względem tych warstw.  
Przykładem takiego ciekłego kryształu są powłoki baniek mydlanych.
2. Nematyczne / nema - nić /, w których molekuły zostają względem siebie równoległe swoimi długimi osiami, nie tworzą jednak wydzielonych warstw.
3. Cholesterolowe, w których molekuły są rozmieszczone warstwowo, ale w taki sposób, że ich długie osie są jednocześnie równoległe do siebie i równoległe do warstw.  
Kierunek uporządkowania długich osi molekuł w każdej warstwie następnej jest odchylony nieco / średnio około 15 minut kątowych na warstwę / od kierunku w warstwie poprzedniej. Na całej grubości kolejne odchylenia warstw sumują się i w ten sposób wytwarza się spiralna struktura molekularna / rys.1.4. /.  
Warstwy są cienkie, jednomolekularne.  
Do grupy ciekłych kryształów cholesterolowych należą głównie związki cholesterolu.

Ciekłe kryształy należące do każdej z tych grup różnią się właściwościami fizycznymi, a zwłaszcza optycznymi.



Rys. 1.4. Struktury trzech podstawowych odmian ciekłych kryształów.

- a - smektyczne
- b - nematyczne
- c - cholesterolowe.

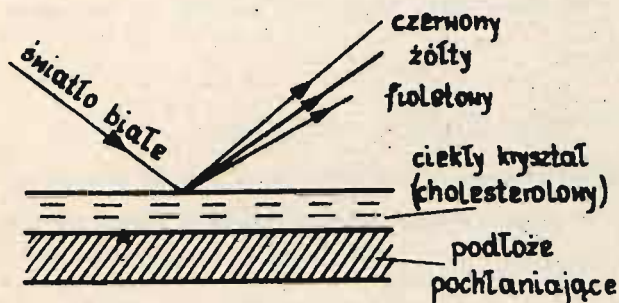
#### 4.1. Własności ciekłych kryształów.

Swoista struktura ciekłych kryształów powoduje, że odznaczają się one wieloma właściwościami nie spotykanymi w innych fazach substancji. Jedną z najcenniejszych jest ich duża czułość na wiele zmian zachodzących w otoczeniu. Szczególnie czułe są na niewielkie zmiany temperatury, na zewnętrzne pole magnetyczne i elektryczne, obecność par różnych substancji chemicznych / rzędu  $10^{-4}$  % /.

Ogólną właściwością dla wszystkich ciekłych kryształów jest zjawisko podwójnego załamania światła / dwójłomność /, charakterystycznego dla niektórych kryształów stałych.

Charakterystyczną właściwością dla grup cholesterolowej jest skręcenie płaszczyzny polaryzacji, przy czym kąt skręcenia jest proporcjonalny do grubości warstwy materiału, przez którą przenika światło. Skręcenie płaszczyzny polaryzacji może wynieść  $18000^{\circ}$  na milimetr drogi / grubości /, przy skręceniu płaszczyzny polaryzacji światła rzędu kilkudziesięciu stopni na milimetr drogi dla znanych aktywnie optycznych substancji / np. cukru /.

Własnością ciekłych kryształów cholesterolowych jest selektywne odbicie światła. Polega ono na tym, że oświetlony wiązką światła białego niespolaryzowanego ciekły kryształ cholesterolowy powoduje selektywne odbicie tego światła, tak jak to pokazano na rys. 2.4.



Rys. 2.4. Selektywne odbicie światła białego od powierzchni cholesterolowego ciekłego kryształu.



Światło białe po odbiciu rozszczepia się na różne barwy, zależnie od określonego kąta odbicia. Barwa i natężenie światła odbitego zależy silnie od temperatury, przy czym ze wzrostem temperatury coraz silniej odbija się światło o krótszej długości fali, tzn. że barwy zmieniają się od czerwonej do fioletowej. Własność ta związana jest z malejącym skokiem spirali cholesterolowej.

Istnienie w ciekłych kryształach uporządkowania molekuł powoduje anizotropię ich własności elektrycznych i magnetycznych. Siły oddziaływania między molekułami są tu znacznie mniejsze niż w kryształach stałych, stąd ich struktura molekularna może być łatwo zmieniona pod wpływem zewnętrznych pól magnetycznych lub elektrycznych.

Oznacza to możliwość zmiany kierunku osi optycznej w tych substancjach. Do zmian własności optycznych wystarczą także niewielkie zmiany termiczne lub zmiany naprężeń mechanicznych.

#### 4.2. Zastosowanie ciekłych kryształów.

Połączenie cech ciała stałego i cieczy powoduje, że ciekłe kryształy znalazły zastosowanie w wielu działach nauki i techniki.

W szczególności wykorzystywane są trzy zasadnicze właściwości ciekłych kryształów, a mianowicie :

1. właściwości elektrooptyczne
2. właściwości termooptyczne
3. właściwości orientujące.

Właściwości elektrooptyczne są wykorzystywane do budowy wielu różnego rodzaju wskaźników optycznych i ekranów sterowanych elektrycznie.

Wskaźniki te nie emitują światła, lecz zmieniają swoje właściwości optyczne, tak że do ich odczytywania używa się oświetlenia zewnętrznego / np. minikalkulatory, zegarki elektroniczne, znaki drogowe, mierniki cyfrowe itp. /.

Zmiany barwy przy niewielkich zmianach temperatury pozwala na wykorzystanie ciekłych kryształów / głównie typu cholesterolowego / w diagnostyce medycznej. Naniesiona cienka warstwa ciekłego kryształu pokazuje w świetle odbitym lokalne miejsca o podwyższonych temperaturach, np. stany zapalne, schorzenia nowotworowe itp.

Zależność barwy selektywnego odbicia od temperatury znalazła zastosowanie także do badania modeli lotniczych, przy wykrywaniu uszkodzeń w układach elektronicznych, do wizualizacji promieniowania podczerwonego w noktowizorach.

