

$$\mu = A e^{B/T}, \quad (1.67)$$

gdzie:  $\mu$  - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s],

$T$  - temperatura [K],

$A, B$  - stałe doświadczalne.

Zależność (1.67) ma pewne uzasadnienie teoretyczne, oparte na kinetycznej teorii cieczy Eyringa.

Podobnie na podstawie teorii kinetycznej gazów można uzasadnić wzrost lepkości gazu ze wzrostem temperatury (dla gazu doskonałego  $\mu \sim T^{1/2}$ ).

## 1.9. Koloidy

Stan rozproszenia koloidalnego jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie (białka, węglowodany, gliny, mgły, polistyren).

Zasadniczo, każdą substancję krystaliczną lub ciekłą można otrzymać także w postaci koloidalnej.

Układy koloidalne są mieszaninami chemicznie i fizycznie niejednorodnymi. Jedna z faz, występująca w nadmiarze, zwana jest fazą rozpraszającą. Druga, występująca w niewielkiej ilości, zwana jest fazą rozproszoną lub dyspersyjną. Rozdrobnienie fazy rozproszonej jest rzędu  $1 \div 300$  nm. Masa fazy dyspersyjnej stanowi przeważnie  $0,1 \div 7,5\%$  masy całego układu. Zarówno faza rozproszona, jak i rozpraszająca mogą występować w dowolnym stanie skupienia: stałym, ciekłym, gazowym.

Klasyfikację układów koloidalnych można przeprowadzić według różnych kryteriów. Podział koloidów w zależności od stanu skupienia, ośrodka dyspersyjnego i fazy rozproszonej oraz przykłady ich występowania i nazwy układów podaje tabela 1.2.

Inny podział układów koloidalnych opiera się na występowaniu lub braku solwatacji w układzie.

Koloidy solwatowane cząsteczkami fazy rozpraszającej nazywamy liofilami, zaś nie ulegające solwatacji - liofobami.

Podstawowe różnice między koloidami liofobowymi i liofilowymi podaje tabela 1.3.

Tabela 1.2

Ośrodek dyspersyjny	Faza rozproszona	Przykłady	Nazwa
Gaz	gaz	układy koloidalne tego rodzaju nie istnieją, gdyż gazy mieszają się częściowo	-
	ciecz	mgła, chmury, kondensujące pary	mgły
	ciało stałe	kurz, dym, cząstki węgla w płomieniu Bunsena	gazozole
Ciecz	gaz	pęcherzyki gazów w cieczy, np. w krytycznym obszarze skraplania gazów, piana mydlana	piany, zole
	ciecz	mleko, emulsja tłuszczu w wodzie, roztwór żelatyny, białka	lizoze (emulsoidy)
	ciało stałe	zole metali, siarczków, tlenków i wodorotlenków metalicznych	lizoze (zawiesiny koloidalne, suspensoidy)
Ciało stałe	gaz	pumeks, okluzje gazowe w minerałach	piany stałe
	ciecz	kwarc mleczny, kryształy z okludowaną wodą hydratacyjną	piany stałe
	ciało stałe	szkło rubinowe, perły fosforanowe, kryształy chlorku sodowego zabarwione koloidalnymi cząstkami metalicznego sodu	zole stałe

Podział koloidów na liofilowe i liofobowe nie jest zupełnie precyzyjny. Na przykład białko kurze jest koloidem liofilowym, którego koagulacja jest nieodwracalna, natomiast w tabeli 1.3 podano, że dla koloidów liofilowych koagulacja ma charakter odwracalny.

Z takich między innymi powodów ciekawy jest podział koloidów na: liofobowe, wielkocząsteczkowe i asocjacyjne.

Tabela 1.3

Właściwość	Koloidy liofobowe	Koloidy liofilowe
Otrzymywanie	metodami dyspersji lub kondensacji	można otrzymać przez zwykłe rozpuszczanie
Struktura cząstek	przeważnie zespoły zwykłych cząstek	makrocząsteczki, czyli cząsteczki olbrzymie
Stężenie fazy rozproszonej	na ogół nieznaczne	może być duże
Ruchy Browna	występują wyraźnie	często bardzo niewyraźne
Efekt Tyndalla	wyraźny	niewyraźny
Barwa układu	często zabarwiony	najczęściej bezbarwny
Ładunek elektryczny	cząstki są zawsze naładowane	ładunek nieznaczny lub bez ładunku
Lepkość	nieznaczna, podlegająca prawu Einsteina	znaczna, często nie podlega prawu Einsteina
Tworzenie piany	nie tworzą piany	łatwo tworzą pianę
Pęcznienie	nie pęcznieją	pęcznieją zwiększając objętość
Tworzenie galaret	nie tworzą galaret	łatwo tworzą galarety
Wrażliwość na działanie elektrolitu	koagulacja pod wpływem małych stężeń elektrolitu	mała wrażliwość; pod wpływem dużych stężeń elektrolitu następuje wysalanie
Wrażliwość na działanie środków dehydratujących	nieznaczna i widoczna dopiero przy dużych stężeniach	przy dużych stężeniach znaczna
Charakter koagulacji	nieodwracalna	odwracalna

Koloidy liofobowe są to w zasadzie układy dwufazowe, w których fazę rozproszoną tworzą cząstki polimolekularne, stabilizowane głównie przez ładunek elektryczny powierzchni, powstający w wyniku adsorpcji jonów (stabilizacja koloidu). Ośrodkiem rozpraszającym jest przeważnie ciecz. Koloidami liofobowymi są np. zole platyny, srebra, złota, uwodnionych tlenków metalicznych.

Koloidy wielkocząsteczkowe, chociaż tworzą roztwory rzeczywiste, są jednak roztworami o charakterze koloidalnym z uwagi na wielkość cząstek, np. białka.

Koloidy asocjacyjne powstają w wyniku asocjacji cząsteczek fazy rozpraszanej (np. mydła). Może się zdarzyć, że przy mniejszych stężeniach roztwór będzie roztworem rzeczywistym, a przy większych stężeniach w wyniku asocjacji - koloidalnym.

Koloidy są układami termodynamicznie nietrwałymi. Czynniki stabilizującymi układy koloidalne są: powierzchniowy ładunek elektryczny (głównie w odniesieniu do liofobów) i solwatacja cząsteczek (głównie w odniesieniu do liofilów).

Już podczas powstawania układu koloidalnego cząstki ładują się dodatnio lub ujemnie. Między takimi cząstkami występują kulombowskie siły odpychania, co utrudnia łączenie się ich w większe zespoły. Zobojętnianie powierzchniowego ładunku elektrycznego cząstek koloidalnych prowadzi często do zniszczenia stanu koloidalnego, poprzez zmniejszenie dyspersji układu i wydzielanie fazy zdyspergowanej w postaci większych zespołów. Proces taki nazywa się ogólnie koagulacją.

Koagulację mogą wywołać również inne czynniki, jak:

- dodatek elektrolitu, który powoduje zmianę ładunku na powierzchni cząstek, co ułatwia ich agregację,
- dodatek koloidu o ładunku przeciwnym, co powoduje rozkładowanie cząstek,
- promieniowanie  $\beta$  powodujące koagulację zoli dodatnich,
- podwyższona lub znacznie obniżona temperatura,
- działanie mechaniczne (np. wytrząsanie czy mieszanie),
- desolwatacja (w tym dehydratacja, np. przez dodanie środków odwadniających),
- odparowanie środka dyspersyjnego,
- długotrwała dializa.

Trwałość koloidu charakteryzuje tzw. wartość koagulacyjna. Wartością koagulacyjną nazywamy najmniejsze stężenie dodawanego elektrolitu, wystarczające do tego, aby w określonym czasie nastąpiła całkowita koagulacja zolu (czyli przejście w żel). Działanie koagulacyjne zależy przede wszystkim od wartościowości jonu o znaku przeciwnym niż znak cząstki koloidalnej.

Wartości koagulacyjne są tym mniejsze, im wyższa jest wartościowość jonu elektrolitu o znaku przeciwnym.

Dodanie koloidu liofilowego do liofobowego może zwiększać lub zmniejszać wartość koagulacyjną. Jeżeli zwiększa się ona, mówimy o działaniu ochronnym koloidu.

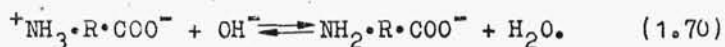
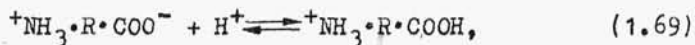
Koagulacja koloidów liofilowych pod wpływem dodawanego elektrolitu następuje dopiero przy stężeniach rzędu moli na litr. Zachodzą wówczas procesy wysalania, w których zasadniczą rolę odgrywa nie wartościowość jonów, lecz ich zdolność do hydratacji i adsorpcji na powierzchni cząstek koloidalnych. Ponadto, koloidy liofilowe są przeważnie cieczami nienewtonowskimi i lepkość ich może wykazywać anomalie, np. może dodatkowo zależeć od wielkości powierzchniowego ładunku elektrycznego zgromadzonego na cząstkach koloidalnych. Obecność i wielkość tego ładunku ma niekiedy wpływ na strukturę cząstki koloidalnej. Rozpatrzmy to na przykładzie białek.

W cząsteczkach białek znajdujących się w roztworze następuje wewnętrzny przeskok protonu od bardziej kwasowej grupy  $-COOH$  do mniej kwasowej grupy  $-NH_2$ , przy czym powstają jony dwubiegunowe



Jony takie mają bardzo duże momenty dipolowe (kilkadziesiąt D).

Reagują one z kwasami i zasadami zgodnie z równaniami

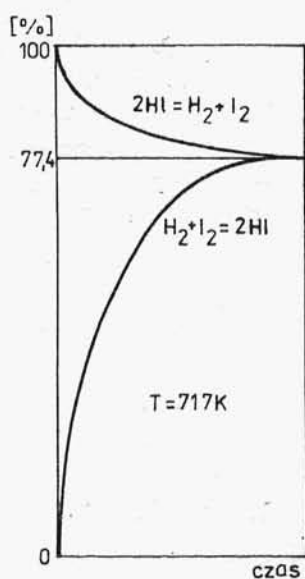


Istnieje takie pH, przy którym równowaga obu reakcji jest przesunięta silnie w lewo. Odpowiada to tzw. punktowi izo-

elektrycznemu białka, w którym cząstka białka jako całości jest pozbawiona ładunku. Cząstki białka będące wówczas jonami dwubiegunowymi, pod wpływem sił kulombowskich przybierają kształt zbliżony do kulistego. Z tego powodu lepkość białek w punkcie izoelektrycznym jest najmniejsza. Można zatem punkt izoelektryczny białka wyznaczyć znajdując minimum funkcji lepkości od wartości pH roztworu.

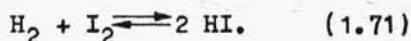
### 1.10. Równowagi chemiczne

Większość reakcji (szczególnie w układach homogenicznych) nie przebiega do końca, ale zatrzymuje się w pewnym stadium, w którym wszystkie reagenty - zarówno substraty, jak i produkty pozostają już dalej w nie zmienionych stężeniach. Przyczyną tego jest reakcja między produktami, w wyniku której powstają z powrotem substraty. Stan taki osiąga np. mieszanina wodo-



Rys.1.32

ru, jodu i jonowodoru, reagująca dość szybko w temperaturze kilkuset stopni. I tak w temperaturze 717 K równomolekularna mieszanina jodu i wodoru łączy się tylko w 77,4% w jodowodór według równania



Ogrzany do tej samej temperatury jodowodór ulega w 22,6% rozkładowi na jod i wodór. Reakcje tego typu, mogące przebiegać równocześnie w dwóch przeciwnych kierunkach, nazywamy odwracalnymi. Przedstawiając ich przebieg graficznie otrzymamy dwie krzywe zbieżne do asymptoty odpowiadającej stanowi równowagi leżącemu gdzieś pomiędzy 0 a 100% zużycia substratów.

Dla jodowodoru w temperaturze 717 K, asymptota położona jest na poziomie 77,4%. Przedstawia to rys.1.32.