

EXERCISE 8

Kinetyka koagulacji¹

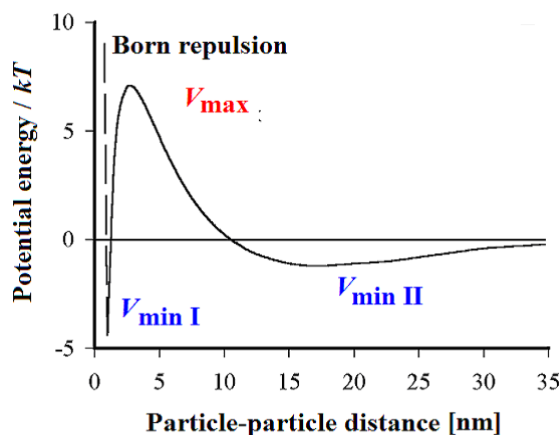
Cząstki koloidalne w zolach liofobowych ulegają ustawicznym ruchom Browna, co prowadzi do wzajemnych zderzeń. Takie zderzenia mogą prowadzić do agregacji cząstek. Efektywność koagulacji zależy od wielkości sił przyciągania i odpychania pomiędzy zbliżającymi się cząstkami. Zgodnie z teorią DLVO [1, 2], siły występujące pomiędzy cząstkami można traktować jako sumę dwóch sił składowych. Są to – siła elektrostatycznego odpychania wynikająca z nakładania podwójnych warstw elektrycznych cząstek oraz przyciąganie van der Waalsa, w szczególności jego składowa dyspersyjna. Źródłem siły odpychania jest ładunek elektryczny powstały, na przykład, w wyniku specyficznego zaadsorbowania się na powierzchni cząstek części jonów elektrolitu znajdującego się w ośrodku dyspersyjnym. Zaadsorbowane specyficzenie, jednoimienne jony są przyczyną gromadzenia się w ich sąsiedztwie jonów o znaku przeciwnym. W rezultacie, w pobliżu powierzchni cząstek koloidalnych powstaje specyficzna struktura - podwójna warstwa elektryczna.

Ważną różnicą pomiędzy obiema siłami jest ich różna zależność od odległości pomiędzy cząstkami. W pierwszym przybliżeniu, siła odpychania jest funkcją eksponencjalną odległości, podczas gdy siła przyciągania – funkcją hiperboliczną. W wyniku superpozycji obu funkcji, przy dużych i małych odległościach dominuje przyciąganie pomiędzy cząstkami. Jednakże, przy odległościach pośrednich cząstki mogą odpychać się – może wystąpić bariera potencjału, jak pokazano to na rys. 1. Jeżeli bariera jest wystarczająco wysoka, tzn. wyższa od energii ruchów termicznych cząstek, zol jest stabilny i nie zachodzi w nim zauważalna agregacja. Zderzenia prowadzące do pokonania bariery mogą jednak zachodzić niezależnie od wysokości bariery, na skutek fluktuacji energii kinetycznej cząstek. Im wyższa bariera, tym jednak

¹ Na podstawie *Coagulation kinetics: A laboratory experiment*. W.Nowicki, G.Nowicka, *J. Chem. Educ.*, **68**, 523 (1991)

prawdopodobieństwo wystąpienia odpowiednio dużej fluktuacji jest mniejsze. Zmniejszenie wysokości bariery, na przykład poprzez wprowadzenie elektrolitu do ośrodka dyspersyjnego zolu, powoduje zwiększenie liczby spotkań pomiędzy cząstkami prowadzącymi do przekroczenia bariery i do stałego kontaktu, innymi słowy do koagulacji. Wprowadzenie elektrolitu do zolu praktycznie nie wpływa na przyciąganie siłami van der Waalsa pomiędzy cząstkami (tak długo, jak roztwór jest rozcieńczony). Z drugiej strony, odpychanie elektrostatyczne silnie zależy od stężenia, wartościowości i w pewnym stopniu od natury rozpuszczonego elektrolitu. W szczególności wzrost stężenia elektrolitu zwiększa gęstość chmury przeciwjonów otaczających każdy jon, czy też naładowaną cząstkę koloidalną. Zgodnie z teorią Debye'a-Hückla, chmura przeci jonów ekranuje odpychanie elektrostatyczne pomiędzy naładowanymi jednoimiennie obiektami. Efektywne odpychanie kończy się na odległości tzw. promienia ekranowania, który zależy od siły jonowej roztworu.

Wprowadzenie tzw. *elektrolitu obojętnego*, tzn. takiego, którego jony nie adsorbują się specyficznie na powierzchni cząstek wywołuje kompresję dyfuzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej oraz spadek potencjału Sterna (potencjału występującego na granicy warstwy adsorpcyjnej i dyfuzyjnej, potencjał jest zazwyczaj niższy od potencjału na powierzchni cząstki). Oba efekty powodują obniżenie bariery potencjalnej i skracają jej zasięg. W konsekwencji powoduje to wzrost liczby kolizji pomiędzy cząstkami prowadzących do ich agregacji. Zatem, w kategoriach kinetycznych, wzrost siły jonowej ośrodka dyspersyjnego powoduje wzrost szybkości koagulacji. Z reguły dla danego elektrolitu istnieje pewne stężenie graniczne, powyżej którego szybkość koagulacji pozostaje stała, czyli niezależna od dalszego wzrostu siły jonowej. To graniczne stężenie znane jako tzw. krytyczne stężenie koagulacji (*critical coagulation concentration (ccc)*) powoduje zanik bariery energii potencjalnej (dokładniej zmniejszenie jej wysokości do poziomu energii ruchów termicznych).



Rys. 1. Ilustracja zależności energii potencjalnej oddziaływania pomiędzy dwoma kulistymi cząstkami od odległości pomiędzy ich powierzchniami (średnica cząstek, stężenie elektrolitu typu 1:1, Potencjał Sterna, stała Hamakera i temperatura odpowiednio wynoszą: 50 nm, 0.03 M, 50 mV, $5 \cdot 10^{-20}$ J i 297 K).

Kinetyka koagulacji jest klasyfikowana jako „szybka”, jeśli każde zderzenie prowadzi do agregacji i „wolna”, jeśli tak nie jest.

Bardzo prostą teorię koagulacji przedstawił Smoluchowski [3, 4], który założył, że zanik cząstek pierwotnych można uznać za reakcję drugiego rzędu sterowaną dyfuzją.

Technika rozpraszania światła jest jedną z najbardziej odpowiednich metod obserwacji procesu koagulacji, ponieważ zmętnienia można interpretować pod kątem liczby i wielkości centrów rozpraszania. Teoria rozpraszania światła Rayleigha została opracowana dla układów zawierających monodispersyjne, nieabsorbujące, kuliste cząstki, które są małe w porównaniu z długością fali światła.

Poprzez połączenie teorii Smoluchowskiego i Rayleigha można wyprowadzić następującą zależność między natężeniem światła rozproszonego przez układ koloidalny a czasem koagulacji:

$$I_R = I_0 \cdot K \cdot N_0 \cdot V_0^2 \cdot \left(1 + \frac{2t}{t_{1/2}}\right) \quad (1)$$

gdzie I_R to całkowite natężenie światła rozproszonego przez jednostkę objętości układu koloidalnego, I_0 – natężenie padającego światła, K oznacza stałą zależną od długości fali padającego światła oraz od współczynników załamania cząstek i ośrodka dyspersyjnego, N_0 oznacza początkową liczbę cząstek, V_0 – objętość cząstki pierwotnej, t odpowiada czasowi koagulacji, natomiast $t_{1/2}$ – półokresowi

koagulacji, czyli czasowi, w którym początkowa liczba cząstek spadnie do połowy.

Dla małych stężeń cząstek pomiar natężenia światła rozproszonego można zastąpić pomiarem absorbancji pozornej A . W takim przypadku otrzymujemy:

$$A = K_A \cdot N_0 \cdot V_0^2 \cdot l \cdot \left(1 + \frac{2t}{t_{1/2}} \right) \quad (2)$$

gdzie K_A jest stałą charakterystyczną danego układu koloidalnego, a l jest grubością próbki, którą pokonuje światło.

Ze względu na ograniczenia narzucone przez założenia teorii Smoluchowskiego i Rayleigha, równania 1 i 2 dobrze opisują jedynie początkowy etap procesu koagulacji. Przy wyższych wartościach t obserwuje się ujemne odchylenie zmierzonych zależności $I_R = f(t)$ i $A = f(t)$ od liniowości. Zatem, aby określić kinetyczny parametr koagulacji (na przykład wartość $t_{1/2}$), uzyskaną eksperymentalnie zależność I_R (lub A) od t należy ekstrapolować do $t=0$. Ponadto, jak wynika z przyjętych założeń, eksperyment powinien być wykonywany dla zoli rozcieńczonych, co pozwala pominąć wpływ wtórnego rozpraszania światła na wyniki pomiarów spektrofotometrycznych.

Część praktyczna

Celem proponowanego eksperymentu jest analiza kinetyki koagulacji w zawiesinie koloidalnej (zolu) wywołanej dodatkiem obojętnego elektrolitu. Jako układ koloidalny stosowany jest hydrozól jodku srebra, natomiast obojętnym elektrolitem inicjującym koagulację jest azotan potasu. Analiza polega na wyznaczeniu półokresów koagulacji przy różnych stężeniach elektrolitu w ośrodku dyspersyjnym i – na podstawie otrzymanej zależności – wyznaczeniu krytycznego stężenia koagulacji (ccc) zastosowanego elektrolitu, tj. najniższego stężenia elektrolitu wywołującego szybką koagulację.

Odczynniki i aparatura

- wodny roztwór KI o stężeniu 0.088 mola/dm³,
- wodny roztwór AgNO₃ o stężeniu 0.080 mola/dm³,
- KNO₃ (stały),
- spektrofotometr Cary 50 (lub podobny) i 2 kuwety szklane (o grubości 1 cm),
- mieszadło magnetyczne i 2-3 mieszadełka,
- stoper,
- waga analityczna, papier do ważenia i szpatułka,

- automatyczne pipety o regulowanej objętości
- 50 cm³ biureta,
- 20 zlewki o pojemności 25 cm³ i 3 zlewki o pojemności 200-250 cm³,
- 3 kolby miarowe o objętości 100 cm³
- tryskawka
- aceton i suszarka (suszarka do włosów)

Procedura

Preparatyka hydrozolu AgI

1. Przygotować 100 cm³ wodnego roztworu AgNO₃ o stężeniu 0.80·10⁻³ mola/dm³ i 100 cm³ wodnego roztworu KI o stężeniu 0.88·10⁻³ mola/dm³ rozcieńczając odpowiednio roztwory podstawowe..
2. Napęlnić biuretę przygotowanym roztworem AgNO₃ o stężeniu 0.80·10⁻³ mola/dm³.
3. Do czystej i suchej zlewki wprowadzić 50 cm³ roztworu KI o stężeniu 0.88·10⁻³ mola/dm³ i umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym. Wprowadzić czyste i suche mieszadełko.
4. Do roztworu KI wprowadzać powoli (kroplami z biurety) 50 cm³ roztworu AgNO₃ ciągle mieszając.
5. Otrzymany zol pozostawić na około 30 min.

Wyznaczanie zależności absorbancji pozornej od czasu koagulacji

1. Przygotować serię 8 roztworów azotanu potasu w zakresie stężeń od 0.08 do 0.44 mola/dm³.
2. Zmieszać 5 cm³ przygotowanych roztworów KNO₃ z 5 cm³ zolu AgI I zmierzyć absorbancję pozorną roztworów w funkcji czasu *t* (**złożyć moment zmieszania jako $t=0$**) przy długości fali 420 nm stosując wodę jako odnośnik. Zmierzyć również absorbancję zolu AgI rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 – otrzymaną wartość można przyjąć jako absorbancję początkową A_0 przy $t=0$. Postępuj zgodnie z poniższą procedurą aby odczytać absorbancje w funkcji czasu².

² Sprawdź, czy rozumiesz, jak używać spektrofotometru do badania kinetyki, ponieważ po rozpoczęciu procesu nie będziesz miał czasu na przeczytanie instrukcji.

Korzystanie ze spektrofotometru Cary-50 UV-vis³

- ❑ Włącz Cary 50.
- ❑ Otwórz folder **Cary WinUV**.
- ❑ W następnym oknie, które pojawi się na ekranie, znajdź **Kinetics** i kliknij dwukrotnie.
- ❑ Wybierz przycisk **Setup**, aby wyświetlić okno dialogowe **Setup** i pod zakładkami **Cary tabs** ustaw parametry w następujący sposób:
 - W polu **Wavelength** wprowadź długość fali, którą chcesz monitorować (420 nm),
 - W polu **Average time** ustaw czas, w którym dane mają być uśredniane. Średni czas jest automatycznie ustawiany na 0.1000 s ale w razie potrzeby można go dostosować (zalecamy ustawienie 10 s).
 - Wprowadź wartości dolnego i górnego zakresu w polach wprowadzania **Ymin** i **Ymax**, aby określić wyświetlany zakres rzędnych.
 - W oknie **X mode** kliknij **Sec**.
 - W oknie **Collect Timing** określ czas trwania pomiaru, ustawiając **Start** 0 s i **Stop** 300 s.

W zakładce **Reports tab** ustaw:

- W oknie **X-Y Pairs Table** wybierz **Include X-Y Pairs Table**.
- W oknie **Autoconvert** wybierz **ASCII (csv)** – na koniec zbierania danych automatycznie zostanie wygenerowany raport, a dane zostaną zapisane zarówno w formacie Cary, jak i w postaci dwukolumnowej tabeli w formacie ASCII z separatorami w postaci przecinków. Pliki z wynikami znajdują się w bieżącym katalogu.

Wyjdź z okna **Setup**, wybierz **OK** aby potwierdzić wprowadzone zmiany i zamknij okno **Setup**.

- ❑ Umieść roztwór odniesienia w komorze próbki i kliknij **Zero**. Następnie kliknij najpierw **Baseline**, a następnie **OK**. System ustawi absorbancję zerową na roztwór odniesienia.
- ❑ Naciśnij przycisk **Start**, aby rozpocząć zbieranie danych. System wyświetli okno dialogowe **Save As**. Wprowadź nazwę pliku dla bieżącego doświadczenia w polu **File name** i naciśnij **Save**.
- ❑ Kliknij **OK** – na ekranie pojawi się monit z odlicznikiem od 2 min do zera.
UWAGA! W tym czasie należy przygotować próbkę (dodając 5 cm³ zolu

³ Dziękujemy za pomoc Oktawii Skrzypczak i Mikołaja Pyziaka, studentom kursu chemii fizycznej II, w przygotowaniu tej procedury.

AgI do 5 cm³ wodnego roztworu KNO₃), wprowadzić próbkę do czystej i suchej kuwety i umieścić ją w komorze na próbki. Rozpocznij zbieranie danych naciskając przycisk OK. Zmierz czas pomiędzy przygotowaniem próbki (zmieszaniem), a naciśnięciem przycisku OK. Tę wartość należy dodać do wszystkich wartości czasu zarejestrowanych przez przyrząd.

Analiza danych

Równanie paraboliczne

$$A = c + bt + at^2 \quad (3)$$

jest dobrym przybliżeniem otrzymanych eksperymentalnie zależności A vs. t. Dla t=0 możemy założyć, że $A = A_0 = c$.

Pochodna absorbancji po czasie wyrażona jest wzorem:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = b + 2at \quad (4)$$

Zatem styczna do otrzymanej paraboli w punkcie ($A=A_0$, $t=0$) ma nachylenie b. Rzędna początkowa stycznej oraz paraboli są takie same i równe A_0 . Stąd równanie stycznej to:

$$A = c + bt = A_0 + bt \quad (5)$$

Porównanie równań 2 i 5 prowadzi do następujących relacji:

$$K_A \cdot N_0 \cdot V_0^2 \cdot l = c \quad (6)$$

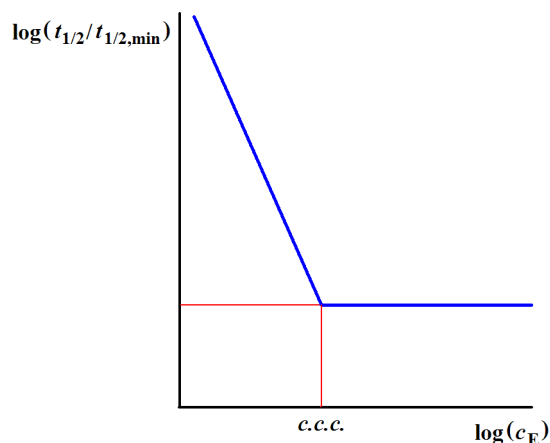
i

$$K_A \cdot N_0 \cdot V_0^2 \cdot l \cdot \frac{2}{t_{1/2}} = b \quad (7)$$

Zależności pozwalają na łatwe obliczenie półokresów koagulacji $t_{1/2}$ przy różnych stężeniach elektrolitów (przy różnych siłach jonowych). Ponieważ powyżej ccc szybkość koagulacji osiąga wartość maksymalną, która nie zmienia się już wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu, $t_{1/2}$ powinien osiągnąć wartość minimalną $t_{1/2,\min}$ odpowiadającą półokresowi szybkiej koagulacji. Wartość $t_{1/2,\min}$

można określić jako średnią arytmetyczną z wartości $t_{1/2}$ uzyskanych przy najwyższych stężeniach elektrolitów użytych w eksperymencie.

Verwey i Overbeek [2] wykazali, że w zakresie wolnej koagulacji (niskie stężenie elektrolitu) istnieje liniowa zależność między $\log(k/k_{\max})$ a $\log(c_E)$, gdzie k i $k_{\max}$ oznaczają odpowiednio stałe szybkości powolnej i szybkiej koagulacji, podczas gdy c_E jest stężeniem elektrolitu. Wynika to z teorii Smoluchowskiego, ale jest też intuicyjnie oczywiste, że $t_{1/2}$ jest funkcją odwrotną do k , a $t_{1/2,\min}$ jest proporcjonalna do $1/k_{\max}$. Zatem zależność między $\log(t_{1/2}/t_{1/2,\min})$ a $\log(c_E)$ również powinna być liniowa dla $c_E < ccc$. Wykreślając $\log(t_{1/2}/t_{1/2,\min})$ w funkcji $\log(c_E)$ w dostatecznie szerokim zakresie stężeń elektrolitów otrzymuje się wartość ccc , jako najniższego stężenia elektrolitu, przy którym szybkość koagulacji osiąga wartość maksymalną, czyli $t_{1/2}$ osiąga $t_{1/2,\min}$. Metodę wyznaczania ccc przedstawiono schematycznie na rys. 2.



Rys. 2. Wyznaczanie ccc z zależności $\log(t_{1/2}/t_{1/2,\min})$ od $\log(c_E)$.

Korzystając z zarejestrowanych zależności $A=f(t)$ oblicz parametry dopasowania paraboli z zadaniem wyrazem wolnym do punktów eksperymentalnych korzystając z załączonego skryptu Pythona. Uruchomiony skrypt automatycznie odczyta zawartość pliku **results.txt**. Jeśli nazwa pliku jest inna, należy ją wprowadzić do skryptu. Uruchomiony poprawnie skrypt zapyta o wartość rzędnej początkowej, po czym przestawi odpowiedni wykres i wyniki dopasowania pozostałych parametrów. Na ich podstawie należy sporządzić wykres zależności czasu półtrwania koagulacji od stężenia elektrolitu w skali logarytmicznej wzorując się na rys. 2. Korzystając z metody najmniejszych kwadratów należy znaleźć nachylenie i rzędną początkową punktów opisujących koagulację powolną, a następnie znaleźć punkt przecięcia

tej prostej w prostą $\log(t_{1/2}/t_{1/2,\min})=0$, odcięta odpowiadająca temu punktowi to $\log(ccc)$.

Dyskusja

1. Czy uzyskane wyniki są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi?
2. Jakich progów koagulacji należy spodziewać się, gdy zamiast azotanu potasu wprowadzono by azotan wapnia lub azotan glinu?
3. Co stałoby się, gdyby w trakcie preparowania hydrozolu AgI doszło do „przemiarieczkowania” roztworem azotanu srebra?
4. Co dokładnie oznacza termin flokulacja i koagulacja. Czy oba procesy są odwracalne?
5. Czy, gdyby zastąpić badany w tym ćwiczeniu układ koloidalnym układem micelarnym lub roztworem polimeru, obserwowalibyśmy podobne zjawiska? Na czym polega efekt „wysolenia”?
6. Gdy powierzchnia cząstek koloidalnych pokryta jest zaadsorbowaną warstwą polimerową, stabilność układu koloidalnego wzrasta (stabilność steryczna). Wyjaśnij dlaczego.

Literatura uzupełniająca

- [1] H. Sonntag Koloidy, PWN, Warszawa, 1982
- [2] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th edition, Oxford University Press, Oxford, 1994

Zagadnienia dodatkowe

Dyfuzja, oddziaływania międzycząsteczkowe, teoria DLVO, kinetyka reakcji sterowanych dyfuzją.

Materiały do ćwiczenia

Plik: `kinetics_Coag_fit.py`

Literatura

1. B.V.Deryagin, L.Landau, *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 633 (1941)
2. E.J. Verwey, J.Th.G. Overbeek "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, New York, 1948
3. M. Smoluchowski, *Phys. Z.*, **17**, 557 (1916)
4. M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1917)
5. W. Nowicki, G. Nowicka, *J. Chem. Educ.*, **68**, 523 (1991)

Dodatkowe obliczenia – skrypt programu Python

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit

def fit():
    file1='results.txt'
    #file1 = str(input('File name: '))
    A0 = float(input("Rzedna poczatkowa = "))
    func1 = lambda x,B,C: A0+B*x+C*x**2
    func=np.vectorize(func1)
    AA=np.loadtxt(file1,delimiter=',',skiprows = 0)
    Xdata=AA[:,0]
    Ydata = AA[:,1]
    plt.figure( num=None, figsize=(8, 6), dpi=80,
facecolor='w', edgecolor='k' )
    plt.plot( Xdata, Ydata, 'o', label='fit' )
    popt, pcov = curve_fit(func, Xdata, Ydata, p0=[1,1])
    plt.plot( Xdata, func( Xdata, *popt ), 'b',
              label='fit: B = %5.3e C = %5.3e' % tuple( popt
    ) )
    plt.xlabel('t')
    plt.ylabel('A')
    plt.legend()
    plt.show()

fit()
```