

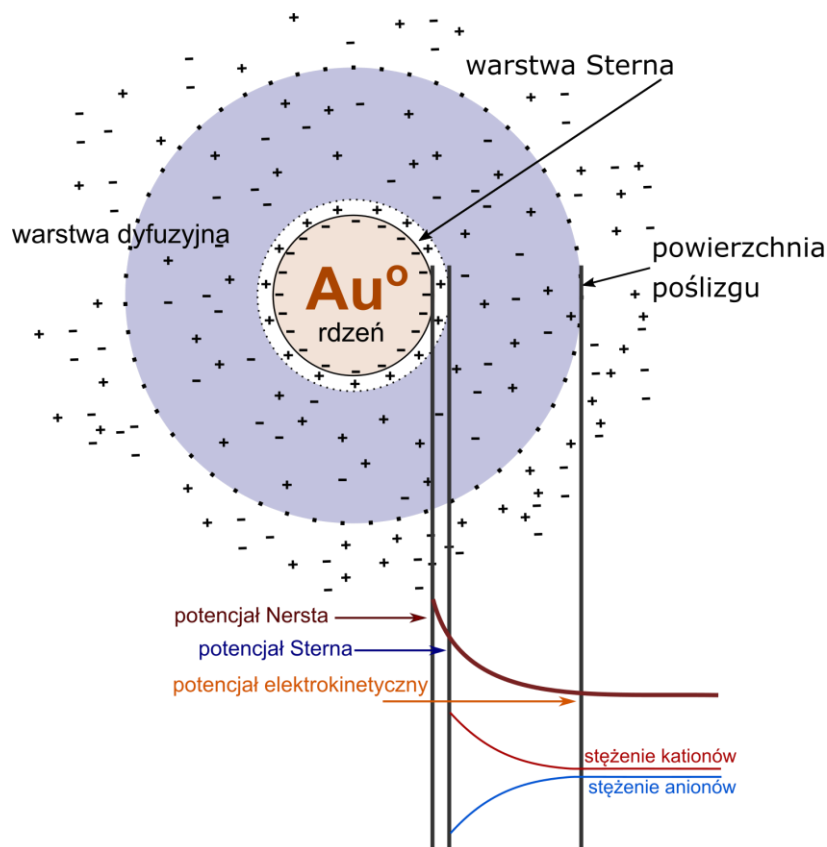
Ćwiczenie 8

KOAGULACJA KOLOIDÓW LIOFOBOWYCH

Zagadnienia: stan koloidalny, klasyfikacja układów koloidalnych, dyfuzja w układach koloidalnych, ruchy Browna, oddziaływania międzycząsteczkowe, podwójna warstwa elektryczna, stabilność koloidów dyspersyjnych, koagulacja, rozpraszanie światła w układach koloidalnych.

Cząstki koloidalne wykonują ustawiczne ruchy Browna, w wyniku których zderzają się. Zderzenia te z kolei mogą prowadzić do agregacji cząstek. W zależności od właściwości układu koloidalnego proces ten może przebiegać szybko lub też niekiedy tak wolno, że prawie niezauważalnie (układ jest metastabilny). Oznacza to, że istnieje pewien mechanizm przeciwstawiający się spontanicznej agregacji cząstek na skutek zderzenia.

Odpowiedź na pytanie, co jest przyczyną metastabilności (kinetycznej trwałości agregacyjnej) liofobowych układów koloidalnych, przynosi tzw. teoria DLVO (od nazwisk twórców: Deriaguin, Landau, Verwey i Overbeek). Według teorii DLVO pomiędzy cząstkami koloidalnymi działają różnego typu siły. Pierwsza grupa sił to wszechobecne w materii oddziaływania dyspersyjne Londona. Energia oddziaływań Londona pomiędzy cząstkami koloidalnymi rośnie proporcjonalnie do odwrotności ich odległości. Energia ta jest związana z odwrotnością odległości współczynnikiem proporcjonalności zwanym stałą Hamakera, której wartość zależy od składu cząstek koloidalnych i ośrodka dyspersyjnego. Drugą składową sił występujących pomiędzy cząstkami koloidalnymi są oddziaływania elektrostatyczne. Cząstki, zawieszone w roztworze elektrolitu, są zazwyczaj naładowane elektrycznie. Rozkład natężenia pola elektrycznego wokół cząstek zależy od ich rodzaju i stężenia jonów elektrolitu w ośrodku dyspersyjnym. W sposób uproszczony przyjmuje się, że w obszarze tzw. warstwy dyfuzyjnej wartość potencjału elektrycznego maleje wykładniczo począwszy od wartości potencjału Sterna. Gradient potencjału zależy przy tym od stężenia i wartościowości elektrolitu obecnego w ośrodku dyspersyjnym i jest tym większy, im wyższa jest wartościowość elektrolitu i im wyższe jego stężenie. Budowę naładowanej cząstki koloidalnej znajdującej się w roztworze elektrolitu oraz zależność potencjału elektrycznego od odległości od jej powierzchni schematycznie przedstawiono na rys. 1.

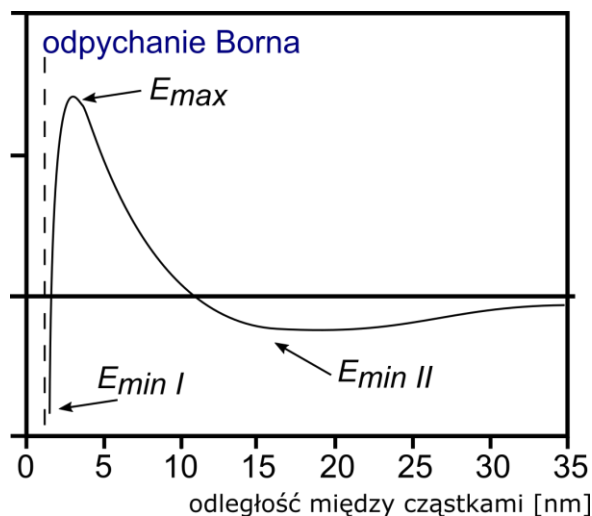


Rys. 1. Rozkład pola elektrycznego wokół cząstki koloidalnej.

Jeśli zbliżać do siebie dwie cząstki koloidalne, wówczas pojawi się pomiędzy nimi siła będąca wypadkową wymienionych wyżej oddziaływań. Zależność tej siły od odległości będzie przy tym uwarunkowana wartością stałej Hamakera, potencjału Sterna oraz rozciągłości warstwy dyfuzyjnej w głąb ośrodka dyspersyjnego. Tylko dwa ostatnie parametry zależą w sposób istotny od stężenia elektrolitu. Jeżeli stężenie elektrolitu nie jest zbyt wysokie, wówczas zależność energii układu dwóch cząstek koloidalnych od odległości pomiędzy nimi może wyglądać tak, jak przykładowo przedstawiono to na rysunku 2. Kształt krzywej jest obrazem graficznym funkcji, która stanowi superpozycję energii przyciągania siłami Londona V_D , energii odpychania siłami elektrostatycznymi V_E oraz energii odpychania atomowego V_A :

$$V = V_D \left(\frac{H}{x} \right) + V_E (q e^{-\kappa x}) + V_D \left(\frac{s}{x^n} \right) \quad (1)$$

gdzie H , s , n - stałe (wykładnik n przyjmuje wartości z przedziału 9 do 12), q , κ - stałe zależne od stężenia elektrolitu (od potencjału Sterna i rozciągłości podwójnej warstwy elektrycznej), x - odległość między cząstkami.



Rys. 2. Zależność energii potencjalnej układu dwóch cząstek koloidalnych od odległości między nimi.

Analizując rys. 2 można wysnuć wnioski o sposobie zachowania się dwóch cząstek koloidalnych zbliżających się spontanicznie na skutek ruchów Browna. Jeżeli wartość bezwzględna potencjału układu dwóch cząstek w II minimum przekroczy średnią wartość translacyjnej energii kinetycznej cząstek, wówczas będą one wykazywały tendencję do znajdowania się w odległości odpowiadającej osiągnięciu tego minimum. Cząstki koloidalne mogą również znaleźć się w innej studni potencjału – w odległości odpowiadającej I minimum na krzywej potencjalnej. Ten proces jest znacznie mniej prawdopodobny od poprzedniego, wiąże się bowiem z pokonaniem bariery potencjału. Niezależnie jednak od jej wysokości, zawsze istnieje różne od zera prawdopodobieństwo, że w wyniku fluktuacji układ dwóch cząstek koloidalnych uzyska energię kinetyczną niezbędną do pokonania tej bariery. Powstawanie takich agregatów (gdy odległość pomiędzy cząstkami odpowiada I minimum), o ile zbliżenie cząstek koloidalnych nie jest utrudnione z innych powodów (np. pokrycie ich powierzchni warstwą cząsteczek polimerowych), zachodzi zawsze, choć niekiedy z bardzo małą szybkością. Ponadto odwrócenie procesu – ze względu na konieczność powtórnego pokonania bariery potencjału oraz na znaczną głębokość tego minimum – jest bardzo mało prawdopodobne. Proces ten jest zatem praktycznie nieodwracalny zwłaszcza, że wokół punktu zbliżenia pomiędzy cząstkami, które są mniej lub bardziej regularnymi kryształami lub zrostami kryształów, zachodzić będzie najprawdopodobniej proces rekryształizacji prowadzący do powstania zrostu.

Proces powstawania opisanych powyżej agregatów dwóch lub więcej cząstek koloidalnych zwie się koagulacją. Następujący po nim niekiedy proces zmniejszania stopnia dyspersji polegający na bezpośrednim łączeniu się cząstek w taki sposób, że znika dzieląca je powierzchnia międzyfazowa, nazywa się koalescencją.

Kształt krzywej na rysunku 2 uzależniony jest od parametrów równania 1. Wzrost stężenia elektrolitu pociąga za sobą obniżenie wartości parametrów η i κ . W wyniku wzrostu stężenia elektrolitu można zatem uzyskać zmniejszenie szerokości i wysokości bariery potencjału oraz pogłębienie studni potencjału w I minimum. Wzrasta zatem prawdopodobieństwo tworzenia i maleje prawdopodobieństwo ewentualnego zaniku agregatów cząstek koloidalnych. Na ogół wzrost stężenia elektrolitu przyczynia się więc do wzrostu szybkości procesu koagulacji.

Gdy stężenie elektrolitu jest wystarczająco duże, aby bariera potencjału nie stanowiła przeszkody w zbliżeniu cząstek, wówczas każde ich zbliżenie na odległość promienia działania sił Londona prowadzi do agregacji. Taki proces nazywamy koagulacją szybką. Z koagulacją powolną mamy do czynienia wówczas, gdy zbliżające się cząstki napotykają na barierę potencjału lub też gdy minimum na krzywej potencjalnej jest na tyle płytkie, że obserwuje się również proces dezagregacji.

Opis kinetyki procesu koagulacji daje teoria opracowana przez Smoluchowskiego. Opisuje ona układ koloidalny zawierający jednakowe kuliste cząstki, które wykonują ustawicznie ruchy Browna. Cząstki posiadają sferę przyciągania o

określonym, większym od geometrycznego, promieniu. W wyniku ruchów Browna cząstki mogą zbliżyć się do siebie, przy czym jeśli środek jednej z nich znajdzie się w promieniu przyciągania drugiej - dochodzi do ich nieodwracalnego połączenia (koagulacji). Ponadto, jeżeli rozważany układ koloidalny jest rozcieńczony, można przyjąć, że zachodzący proces jest analogiczny do reakcji dwucząsteczkowej. Wyrażenie na szybkość tej reakcji ma zatem postać:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right) = k_1 N_1^2 \quad (2)$$

gdzie k_1 oznacza stałą szybkości zaniku cząstek pojedynczych, N_1 zaś liczbę cząstek pojedynczych w układzie. Proces koagulacji jest procesem wieloetapowym. Przy założeniu, że stałe szybkości dla wszystkich etapów są jednakowe, mamy:

$$-\frac{d\sum_i N_i}{dt} = \frac{1}{2} k (\sum_i N_i)^2 \quad (3)$$

gdzie k oznacza stałą szybkości zaniku dowolnego agregatu zachodzącego w wyniku koagulacji szybkiej, N_i zaś liczbę agregatów składających się z i pierwotnych cząstek.

Do opisu koagulacji powolnej stosuje się tzw. współczynnik hamowania koagulacji:

$$W = \frac{k_p}{k} \quad (4)$$

gdzie k_p oznacza stałą szybkości koagulacji powolnej, zaś k oznacza stałą koagulacji szybkiej według Smoluchowskiego.

Teoria DLVO pozwala na wyprowadzenie zależności współczynnika hamowania od stężenia elektrolitu. W zakresie stężeń elektrolitu odpowiadających koagulacji powolnej równanie opisujące tę zależność da się przedstawić następująco:

$$\log W = a \log c_E + b \quad (5)$$

gdzie a , b – stałe zależne od wartościowości jonów elektrolitu, temperatury, potencjału Sterna i średnicy cząstek koloidalnych, c_E oznacza stężenie elektrolitu. Przy wyższych stężeniach elektrolitu zachodzi oczywiście:

$$\log W = 0 \quad (6)$$

Stężenie elektrolitu w ośrodku dyspersyjnym układu koloidalnego, c_E^P , odpowiadające punktowi przecięcia się prostych opisanych równaniami (5) i (6) jest zarazem minimalnym stężeniem elektrolitu wywołującym koagulację szybką. Jest ono zwane progiem koagulacji i znajduje zastosowanie jako parametr charakteryzujący odporność układu koloidalnego na działanie czynników koagulujących.

Do obserwacji procesu koagulacji można zastosować zjawisko Tyndalla. Korzystając z opracowanej dla tego procesu teorii Rayleigha, jak również z wniosków płynących z teorii Smoluchowskiego, można wyprowadzić zależność absorbancji pozornej A układu koloidalnego (osłabienie wiązki padającej jest wywołane jedynie rozpraszaniem światła) od czasu koagulacji t , początkowej liczby cząstek w układzie N_0 , stałej szybkości koagulacji szybkiej k oraz współczynnika hamowania W :

$$A = K(1 + WkN_0t)l \quad (7)$$

gdzie K – stała zdeterminowana przez właściwości układu koloidalnego i długość fali światła oraz l – odległość pokonywana przez wiązkę światła w układzie koloidalnym. Równanie to można z pewnym przybliżeniem stosować również do układów, w których zachodzi absorpcja rzeczywista.

Równanie (7) może posłużyć do wyznaczenia współczynnika hamowania, opierając się na wyznaczeniu trzech absorbancji pozornych badanego układu koloidalnego:

$A_{\min}$ – absorbancja pozorna zolu wyjściowego (w którym nie zaszła koagulacja), wówczas $W = 0$ i $A_{\min} = Kl$

$A_{\max}$ – absorbancja pozorna zolu, w którym w czasie t zachodziła koagulacja szybka, wówczas $W = 1$ i $A = (1 + WkN_0t)l$ oraz

A – absorbancja pozorna badanego układu, w którym w czasie t zachodziła koagulacja charakteryzująca się współczynnikiem hamowania W .

Omawiane równanie przyjmuje zatem postać:

$$W = \frac{A - Kl}{KkN_0tl} = \frac{A - Kl}{A_{\max} - Kl} \quad (8)$$

lub ostatecznie:

$$W = \frac{A - A_{min}}{A_{max} - A_{min}} \quad (9)$$

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie progu koagulacji hydrozolu złota przez azotan potasowy.

W tym celu hydrozol złota poddany zostanie koagulacji roztworami KNO_3 o różnych stężeniach. Po ściśle określonym czasie, proces koagulacji zostanie przerwany poprzez dodanie substancji wielkocząsteczkowej (tzw. koloidu ochronnego). Substancja ta, wywołując steryczną stabilizację cząstek koloidalnych uniemożliwi ich dalsze łączenie się. Dzieje się tak gdyż zaadsorbowane na powierzchni cząstek koloidalnych makrocząsteczki, których części łańcuchów rozciągają się w głąb ośrodka dyspersyjnego, prowadzą do odpychania sterycznego innych indywiduów chemicznych.

Następnie na podstawie wyników pomiarów absorbancji pozornej oszacowany zostanie stopień koagulacji badanego układu koloidalnego. Przy założeniu, że wzrost szybkości koagulacji rośnie wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu, dopóki stężenie to nie osiągnie wartości krytycznej (przy której bariera potencjału staje się na tyle mała, że nie stanowi przeszkody w zbliżeniu cząstek) oszacowana zostanie wartość progu koagulacji.

Odczynniki

- 0.60 % roztwór kwasu chlorozłotowego, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, m.cz. 339.785 g/mol
- 0.10 g sproszkowanej żelatyny
- 1.0 % roztwór cytrynianu sodu, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3$, m.cz. 258.07 g/mol
- 0.1 M wodny roztwór azotan(V) potasu, KNO_3 , m.cz. 101.10 g/mol

I. Preparatyka hydrozolu złota

- Do czystej (umytej uprzednio wodą królewską; opłukiwanie wodą destylowaną przeprowadzamy minimum trzykrotnie) kolby stożkowej na 300 cm^3 wlewamy 200 cm^3 wody oraz 3.0 cm^3 0.60 % roztworu kwasu chlorozłotowego.
- Roztwór ogrzewamy do wrzenia, po czym do wrzącego roztworu dodajemy 10 cm^3 1.0 % roztworu cytrynianu sodowego. Po chwili można zaobserwować szare zabarwienie pochodzące od zredukowanego metalicznego złota. Po kilku minutach od wprowadzenia reduktora zabarwienie to stopniowo przechodzi w czerwone. Uwaga: jeśli ostateczna barwa otrzymanego hydrozolu złota ma domieszkę koloru niebieskiego, wskazuje to, że użyte naczynie nie było czyste.

Przed przeprowadzeniem koagulacji zol chłodzimy do temperatury pokojowej.

II. Przygotowanie roztworu żelatyny

- 0.10 g sproszkowanej żelatyny wsypujemy mieszając do 100 cm^3 wody i pozostawiamy na 30 min do spęcznienia.
- Następnie naczynie ostrożnie ogrzewamy mieszając zawartość, aż do zupełnego rozpuszczenia żelatyny.

Roztwór chłodzimy do temperatury pokojowej.

III. Przeprowadzenie koagulacji

- Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów oszacowujemy przybliżoną wartość progu koagulacji. W tym celu w kilku probówkach (czystych i suchych!) przygotowujemy 5.0 cm^3 wodnych roztworów KNO_3 o stężeniu rosnącym liniowo (w krokach 0.02) w granicach od 0 do 0.2 M

- Do probówek zawierających roztwory KNO_3 wprowadzamy następnie po 5 cm^3 hydrozolu złota, zawartość natychmiast mieszamy i po chwili wizualnie określamy przybliżoną wartość progu koagulacji. Odpowiada ona stężeniu elektrolitu w pierwszej próbie, która pod wpływem elektrolitu zdecydowanie zmieniała barwę na niebieską. Należy przy tym pamiętać, że wprowadzenie zolu powoduje dwukrotne rozcieńczenie roztworu elektrolitu. Ustalamy teraz najwyższe stężenie $c_{\max}$ w serii roztworów elektrolitu, które posłużą do precyzyjnego wyznaczenie progu koagulacji - wartość $c_{\max}$ przyjmujemy jako czterokrotnie wyższą od wstępnie oszacowanego progu koagulacji.
- W celu dokładnego określenia progu koagulacji ponownie przygotowujemy serię roztworów KNO_3 o objętości 5.0 cm^3 oraz stężeniu zmieniającym się liniowo (w krokach 0.02) w przedziale od 0.0 do $c_{\max}$.
- Następnie co 15 s wprowadzamy do każdej probówki po 5 cm^3 hydrozolu złota i natychmiast mieszamy.
- Po upływie 5 min od momentu wprowadzenia hydrozolu złota do każdej z probówek dodajemy 1.0 cm^3 wcześniej przygotowanego roztworu żelatyny i znowu zawartość szybko mieszamy. Należy zwrócić uwagę, aby w każdej z probówek koagulacja biegła w jednakowym czasie (5 min).
- Jednocześnie przygotowujemy próbę wzorcową przez zmieszanie 5.0 cm^3 hydrozolu złota, 5.0 cm^3 wody oraz 1.0 cm^3 roztworu żelatyny. W próbie tej w czasie doświadczenia nie zachodzi mierzalna koagulacja, jednakże wprowadzenie żelatyny jest konieczne, ze względu na wywoływaną przez nią niewielką zmianę zabarwienia układu.

IV. Pomiar spektrofotometryczne

Uwaga

Przed wykonaniem serii pomiarów zaleca się sprawdzenie czystości kuwet przez pomiar absorbancji odnośnika umieszczonego w kuvecie przeznaczony na roztwór badany.

- Dla przygotowanych w sposób opisany w punkcie III próbek hydrozolu złota przeprowadzić pomiary absorbancji pozornej A , przy długości fali 660 nm , stosując wodę jako odnośnik.
- Wykonać pomiar absorbancji pozornej próby wzorcowej, $A_{\min}$.
- Wyniki zestawzić w tabeli:

$c_E [\text{M}]$	A	W	$\log W$
0			
.....			

Opracowanie wyników

- Spośród wyników pomiarów absorbancji pozornej A uzyskanych dla najwyższych stężeń elektrolitu wybrać wartości zbliżone do siebie (w próbach tych obserwuje się zdecydowanie niebieskie zabarwienie) i wyliczyć dla nich wartość średnią $A_{\max}$. Przyjmujemy, że $A_{\max}$ jest absorbancją pozorną próbek, w których zaszła koagulacja szybka, a więc taka, której szybkość nie zależy od stężenia elektrolitu.
- Następnie dla pozostałych punktów obliczyć wartości współczynnika hamowania W z równania (9).
- Otrzymane wartości przedstawić graficznie w układzie współrzędnych $\log W = f(\log c_E)$. Korzystając z metody najmniejszych kwadratów określić parametry równania prostej opisanej równaniem (5) dla punktów pomiarowych uzyskanych dla koagulacji powolnej, przy czym jeżeli w obszarze najniższych stężeń elektrolitu (jest to obszar największego błędu w wyznaczeniu wartości W) punkty nie układają się na prostej, należy je odrzucić.

- Próg koagulacji obliczyć z zależności:

$$c_E^P = 10^{\frac{-b}{a}}$$

gdzie a i b oznaczają odpowiednio współczynnik kierunkowy i rzędną początkową prostej $\log W = f(\log c_E)$.