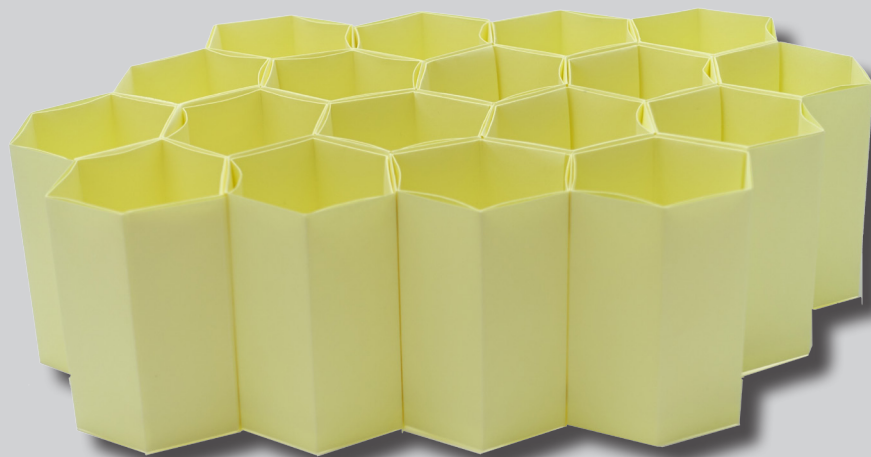




Marek Kosmulski

Nanocząstki i nanotechnologie

Czyli stary towar w nowym opakowaniu



PODRĘCZNIKI

Nanocząstki i nanotechnologie

Czyli stary towar w nowym opakowaniu

Podręczniki – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Elektrotechniki i Informatyki
ul. Nadbystrzycka 38A
20-618 Lublin

Marek Kosmulski

Nanocząstki i nanotechnologie

Czyli stary towar w nowym opakowaniu



Wydawnictwo
Politechniki Lubelskiej

Lublin 2021

Recenzent:

dr hab. Elżbieta Grządka, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Okładka: origami wykonał Michał Kosmulski

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2021

ISBN: 978-83-7947-468-4

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59

Druk: DjaF – 30-092 Kraków, ul. Kmietowicza 1/1
www.djaf.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Książka udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)

Nakład: 50 egz.

*Pamięci Profesora Stanisława Górzyńskiego
– w setną rocznicę urodzin*

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli.....	9
Wstęp.....	13
1. Wielkość cząstek.....	15
2. Równania Laplace'a i Thomsona-Kelvina.....	27
3. Adsorpcja.....	36
3.1. Adsorpcja gazów	36
3.2. Fraktalny charakter adsorbentów	49
3.3. Adsorpcja z roztworu.....	52
4. Podwójna warstwa elektryczna (PWE)	55
4.1. Granica faz Hg-roztwór elektrolitu	55
4.2. Granica faz izolator-roztwór elektrolitu	58
4.3. Modele PWE.....	59
4.4. Powierzchnia AgI	64
4.5. Tlenki metali i inne powierzchnie amfoteryczne	71
4.6. Zjawiska elektrokinetyczne i potencjał ζ	73
4.7. Specyficzna adsorpcja jonów.....	86
4.8. PWE a stabilność koloidów	92
5. Surfactanty.....	99
6. Zwilżanie.....	114
7. Polimery.....	119
7.1. W roztworze	119
7.2. Polielektrolity	124
7.3. Lateksy	125
8. Zastosowania medyczne	128
8.1. Nanocząstki	131
8.2. Polimery.....	134
9. Ćwiczenia laboratoryjne.....	138
9.1. Spotkanie 1	138
9.2. Czynności prowadzącego zajęcia między 1. i 2. spotkaniem	142
9.3. Spotkanie 2	143
9.4. Spotkanie 3	144
9.5. Czynności prowadzącego zajęcia między 3. i 4. spotkaniem	145
9.6. Wyjaśnienie celowości podejmowanych czynności	146
9.7. Spotkanie 4	147
9.8. Spotkanie 5	153
9.9. Spotkanie 6	162
Podsumowanie.....	165
Summary	166
Przykładowe pytania testowe	167

Wykaz skrótów i symboli

Skróty

A	wstępujący (kąt zwilżania)
AAS	<i>atomic absorption spectroscopy</i> , spektroskopia absorpcji atomowej
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , mikroskopia siły atomowej
AIBA	dichlorowodorek 2,2'-azobis (2-metylopropionamidyny)
BET	Brunauer Emmett Teller (równanie izotermy adsorpcji)
CB	Cassie-Baxter
CCC	<i>critical coagulation concentration</i> , krytyczne stężenie koagulacji
CMC	<i>critical micellization concentration</i> , krytyczne stężenie micelizacji
CTMABr	<i>cetyltrimethylammonium bromide</i> , bromek cetylotrimetyloamoniowy
DLS	<i>dynamic light scattering</i> , dynamiczne rozpraszanie światła
DLVO	Dieriaagin, Landau, Vervy, Overbeek (model oddziaływania cząstek)
EO	tlenek etylenu
EPR	<i>enhanced permeability and retention</i> , wzmocniona przepuszczalność i retencja (uwaga, ten skrót ma też inne, bardziej popularne rozwinięcia)
G	gaz
GC-MS	chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią masową
H ₁ (H ₂)	kryształ heksagonalny złożony z micel (odwróconych micel) cylindrycznych (w wykresach fazowych)
HJ	Harkins Jura (równanie izotermy adsorpcji)
HLB	<i>hydrophilic lipophilic balance</i> , równowaga hydrofilowo-lipofilowa
I ₁ (I ₂)	kryształ regularny złożony z micel (odwróconych micel) kulistych (w wykresach fazowych)
IEP	<i>isoelectric point</i> , punkt izoelektryczny
L	ciecz
L ₁ (L ₂)	micele (odwrócone micle) kuliste (w wykresach fazowych)
L-B	Langmuir-Blodgett (warstwa Langmuira-Blodgett)
LF	Langmuira-Freundlicha (izoterma adsorpcji)
L _α	warstwa/warstwy (w wykresach fazowych)
M	mikroemulsja (w wykresach fazowych)
MCM-41	rodzaj porowatej krzemionki
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , magnetyczny rezonans jądrowy
P123	Pluronic 123
PO	tlenek propylenu
PWE	podwójna warstwa elektryczna
PWN	Państwowe Wydawnictwo Naukowe

PZC	<i>point of zero charge</i> , punkt zerowego ładunku
R	zstępujący (kąt zwilżania)
S	stały surfaktant (w wykresach fazowych)
S	ciało stałe
SAXS	<i>small angle X-ray scattering</i> , małokątowe rozpraszanie promieniowania X
SBA-15	rodzaj porowatej krzemionki
SCM	<i>surface complexation model</i> , model kompleksowania powierzchniowego
SDS	<i>sodium dodecylsulfate</i> , dodecylosiarczan sodu
SPION	<i>superparamagnetic iron oxide nanoparticle</i> , superparamagnetyczna nano-cząstka tlenku żelaza
STP	<i>standard temperature and pressure</i> , standardowa temperatura i ciśnienie
TEOS	tetraetoksylan
UV	ultrafiolet
W	monomery w roztworze (w wykresach fazowych)
W	Wenzel

Symbole

A	jedna z faz w układzie wielofazowym
A	jedna z molekuł w układzie wieloskładnikowym
A	molekuła adsorbentu
A	stała w równaniach (22) i (24)
A	molekuła A na powierzchni
A'	stała w równaniu (23)
A	pole powierzchni
A	stała Hamakera
a	ilość zaadsorbowanej substancji na jednostkę masy adsorbenta
a	promień cząstki kulistej
a_m	pojemność monowarstwy
B	jedna z molekuł w układzie wieloskładnikowym
B	jedna z faz w układzie wielofazowym
B	stała w równaniu (22)
B	molekuła B na powierzchni
B'	stała w równaniu (23)
C	jedna z molekuł w układzie wieloskładnikowym
C	molekuła C na powierzchni
c	stężenie
c	stężenie roztworu nasyconego
c_0	stężenie roztworu nasyconego nad płaską powierzchnią (w odróżnieniu od zakrzywionej powierzchni)
c_0	stężenie w głębi roztworu (w odróżnieniu od stężenia w PWE)
c_0	1 M
d	grubość kondensatora molekularnego
d	odległość oddziałujących cząstek
E	potencjał elektryczny
e_0	ładunek elementarny

$E_{\max}$	potencjał elektryczny w maksimum elektrokapilarnym
F	siła
F	stała Faradaya
f	funkcja
f	ułamek powierzchni ulegający zwilżaniu
G	energia Gibbsa, swobodna entalpia
G_A	składowa przyciągająca energii Gibbsa
G_R	składowa odpychająca energii Gibbsa
g	przyspieszenie ziemskie
H	entalpia
h	wysokość (słupa cieczy)
I	siła jonowa
K	stała w równaniach izoterm adsorpcji wyrażająca powinowactwo między adsorbentem i adsorbentem
K	stała równowagi reakcji chemicznej w tym iloczyn jonowy wody i iloczyn rozpuszczalności
k	stała Boltzmanna
L, l	długość
M	masa molowa
m	masa
m	masa adsorbenta
m_n	średnia masa
m_w	średnia masa z wagą m
N	liczba miejsc aktywnych na powierzchni adsorbenta
N	liczba molekuł monomeru w miceli w CMC
n	parametr w równaniu Freundlicha
n	liczba molekuł monomeru w miceli
n	maksymalna liczba warstw w adsorpcji wielowarstwowej
N_A	liczba Avogadra
p	ciśnienie
p	prężność pary
p_0	prężność pary nad płaską powierzchnią
p_0	ciśnienie atmosferyczne
R	stała gazowa
r	stała w równaniu (24)
r	stopień chropowatości powierzchni
R_1, R_2	promień krzywizny
S	miejsce aktywne na powierzchni adsorbenta
S	powierzchnia
S	entropia
T	temperatura
t	grubość (warstwy adsorbentu)
T_K	temperatura Krafft
V	objętość
W	współczynnik stabilności dyspersji

x	cząstkowy ładunek ujemny atomu tlenu wchodzącego w skład kryształu
x	masa zaadsorbowanego gazu w równaniu Freundlicha
x, y, z	współrzędne w układzie kartezjańskim
XYZ	dowolna wielkość fizyczna
z	ładunek jonu
α	parametr w równaniach izoterm adsorpcji związany z energią bocznych oddziaływań
Γ	nadmiar powierzchniowy
γ	napięcie międzyfazowe
γ	bezwymiarowa funkcja potencjału ζ w równ. (54)
$\gamma_{\max}$	napięcie międzyfazowe w maksimum elektrokapilarnym
ε	przenikalność elektryczna
ε_0	przenikalność elektryczna próżni
ε_r	względna przenikalność elektryczna
ζ	potencjał elektrokinetyczny
η	lepkość
θ	pokrycie powierzchni
θ	kąt zwilżania powierzchni gładkiej
θ^*	kąt zwilżania powierzchni chropowatej
θ_{BET}	pokrycie powierzchni w adsorpcji wielowarstwowej
κ	parametr Debye'a
μ	potencjał chemiczny
μ	ruchliwość elektroforetyczna
Ξ	pojemność elektryczna na jednostkę powierzchni
ρ	gęstość
σ_0	powierzchniowa gęstość ładunku
φ	potencjał Galvaniego
ψ	potencjał Volty
ψ_0	potencjał powierzchniowy

Wstęp

Ten skrypt jest przeznaczony dla słuchaczy I roku studiów II stopnia na kierunku Inżynieria Biomedyczna. Powstał na podstawie notatek do wykładów i ćwiczeń laboratoryjnych prowadzonych w języku polskim w ramach przedmiotu „Nanocząstki i nanotechnologie” na Wydziale Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej. Wybrane wykłady i ćwiczenia były także wykorzystane na zajęciach z innych przedmiotów prowadzonych w językach polskim i angielskim dla słuchaczy studiów I i II stopnia na kierunku Elektrotechnika na tym samym wydziale. Ogólna koncepcja zajęć laboratoryjnych pochodzi od autora tego skryptu, a niektóre szczegółowe rozwiązania zostały zaproponowane przez dr hab. Krystynę Marczewską-Boczkowską, dr. Edwarda Mączkę i dr. Czesława Sanelutę, którzy także prowadzili te zajęcia.

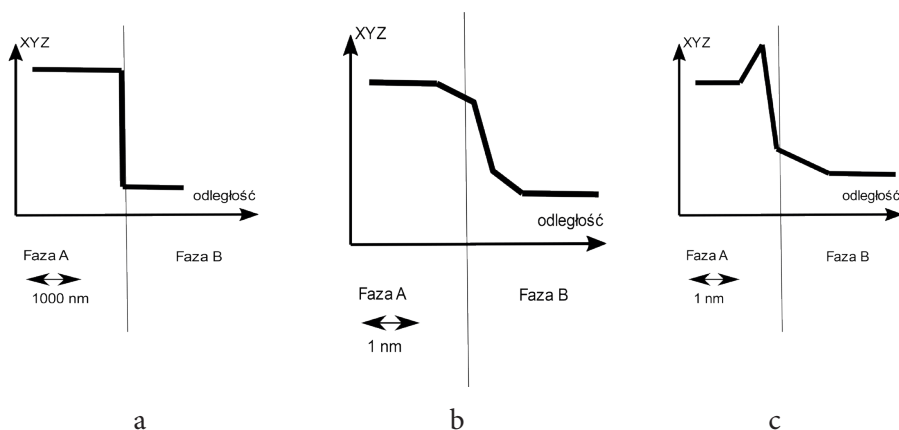
Tematyka tego skryptu została omówiona w wielu współczesnych podręcznikach w języku angielskim, z których korzystałem przy jego opracowaniu, natomiast odpowiednich podręczników i skryptów w języku polskim jest niewiele. Zakładam, że czytelnik dysponuje elementarną wiedzą w dziedzinie matematyki, fizyki i chemii, która jest konieczna do zrozumienia omawianych tu zagadnień, a w razie potrzeby potrafi tę wiedzę uzupełnić we własnym zakresie. Przyjmuję także, że czytelnik potrafi znaleźć wyjaśnienie trudniejszych terminów, np. w Wikipedii. Dlatego też, w odróżnieniu od typowych podręczników, skrypt ten nie jest systematycznym kursem, w którym kolejne zagadnienia wyjaśniane są na podstawie treści omówionych wcześniej w tym samym podręczniku. W skrypcie nie podaję spisu literatury, ponieważ te zagadnienia są znane od wielu lat i były omawiane w wielu podręcznikach, głównie obcojęzycznych. W porównaniu z większością podobnych podręczników, w tym skrypcie do minimum ograniczyłem liczbę równań matematycznych, zaś skupiłem się na szczegółowym omówieniu sensu fizycznego tych równań i ich praktycznych konsekwencji. Takie podejście wynika ze znanej mi awersji wielu studentów, również na Politechnice, do zaawansowanych zagadnień matematycznych.

Tytuł skryptu odpowiada nazwie zajęć, tu jednak pojawił się problem. W języku potocznym słowa cząstka i cząsteczka są traktowane jako synonimy, wskutek czego uczelniana administracja zmieniała mi uparcie nazwę przedmiotu z „cząstki” na „cząsteczki” i taka właśnie nazwa (Nanocząsteczki i nanotechnologie) znalazła się

w wielu oficjalnych dokumentach, pomimo moich protestów. W języku naukowym słowo „cząsteczka” zarezerwowane jest dla molekuł, natomiast „cząstka” jest (między innymi) obiektem złożonym z wielu molekuł. Kolejny interesujący problem semantyczny dotyczy przedrostka „nano-” i on właśnie stanowił inspirację dla podtytułu. W powszechnym obiegu znajdują się terminy „cząstki koloidalne” i „nanocząstki”, które w zasadzie oznaczają to samo, jednak „koloidy” to słowo stare i niemodne, zaś przedrostek „nano-” jest oznaką nowoczesności i sukcesu. Naturalne koloidy oraz technologie sztucznego wytwarzania koloidów były znane na długo zanim na przełomie XVIII i XIX wieku, powstała współczesna chemia jako odrębna dziedzina nauki. Obecnie chemię koloidów i chemię powierzchni zalicza się do chemii fizycznej. Na studiach chemicznych chemia koloidów omawiana jest na wykładach z chemii fizycznej lub oferowane są zajęcia z chemii koloidów (jako osobny przedmiot). W pierwszej połowie XX wieku chemia koloidów święciła triumfy, a nagrody Nobla otrzymali: Zsigmondy (1925), Svedberg (1926), Langmuir (1932), Tiselius (1948) i Flory (nagroda w 1973 za odkrycie sprzed ćwierci wieku), ale w drugiej połowie XX wieku nastąpił spadek zainteresowania koloidami. Pod koniec XX wieku rozpowszechniło się użycie terminu „nanocząstki” w stosunku do cząstek koloidalnych, a równocześnie nastąpiła eksplozja zainteresowania nanocząstkami. W ciągu paru lat powstało kilkadziesiąt nowych czasopism naukowych z „nano” w nazwie, a starsze czasopisma poświęcone koloidom kilkakrotnie powiększyły swoją objętość. Stary towar w nowym opakowaniu (podtytuł tego skryptu) okazał się bardzo atrakcyjny, a związki między koloidami i nanocząstkami są zatajane, jakby były czymś wstydlivym. Oto w 31-tomowej Wielkiej Encyklopedii PWN (2001-2005) są hasła: „koloidy” i „nanocząstki”, ale niepowiązane ze sobą odnośnikami. Również w Wikipedii, zarówno polskiej jak i w obcojęzycznych, podobne hasła są niepowiązane jakby chodziło o zagadnienia niemające ze sobą nic wspólnego. Z drugiej strony, w świecie nauki nie stawia się fikcyjnych granic między koloidami i nanocząstkami – ci sami naukowcy publikują na zmianę w *Journal of Colloid and Interface Science* i w *Colloids and Surfaces A* oraz w *Nanoscale* i w *Nanomaterials*. Oczywiście wielka aktywność publikacyjna w XXI wieku przełożyła się na ogromny postęp w chemii koloidów, ale to nie tłumaczy zmiany nazwy, tym bardziej, że z podobnym lub większym postępem mieliśmy do czynienia w wielu innych dziedzinach nauki, w których zachowano tradycyjne nazwy. W odróżnieniu od wspomnianych encyklopedii, w tym skrypcie nie będą budowane sztuczne bariery między nanocząstkami i koloidami.

1. Wielkość cząstek

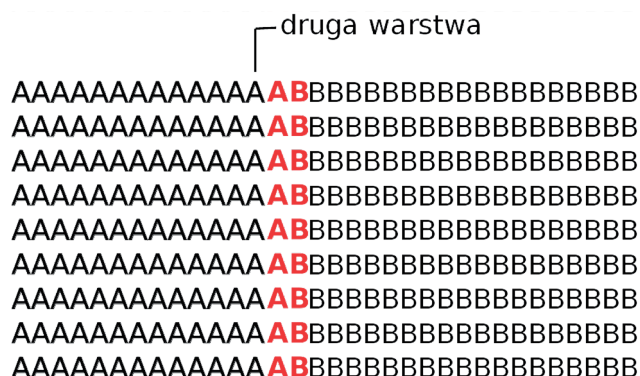
Nanocząstki zbudowane z molekuł o niskiej masie cząsteczkowej stanowią fazę, tzn. mają one jednorodny skład chemiczny i jednorodne właściwości fizyczne oraz oddzielone są od reszty rozpatrywanego układu wyraźną granicą, na której to granicy faz zachodzi skokowa zmiana właściwości fizycznych i chemicznych. Faza może się składać z dowolnej liczby składników, zaś ten sam składnik może znajdować się w danym układzie w wielu fazach. Taki opis fazy stanowi użyteczny model, zwłaszcza dla faz o rozmiarach makroskopowych, natomiast warto zwrócić uwagę na różnicę w znaczeniu słowa „skokowy” w zależności od skali, przedstawioną na rys. 1.



Rys. 1. Zmiana właściwości XYZ na granicy faz w zależności od skali: a) dystans rzędu $1\ \mu\text{m}$, b), c) dystans rzędu $1\ \text{nm}$.

XYZ na rys. 1 może oznaczać dowolną wielkość fizyczną (gęstość, współczynnik załamania światła) lub stężenie dowolnego składnika (jako średnią czasową). Jeżeli rozpatrujemy obszar o szerokości powyżej $1\ \mu\text{m}$, to zmiana właściwości na granicy faz jest praktycznie skokowa, jednak dla obszaru o szerokości rzędu kilku nm skokowa zmiana właściwości jest tylko grubym przybliżeniem rzeczywistości ze względu na ziarnistą naturę materii oraz na ruch atomów i molekuł. Istnieje zatem obszar międzyfazowy o grubości rzędu kilku średnic atomu, w którym właściwości fizyczne i chemiczne znacznie różnią się od własności w graniczących

ze sobą fazach. W podręcznikach pokazuje się najczęściej przebieg XYZ przedstawiony na rys. 2b, czyli w obszarze międzyfazowym XYZ przyjmuje wartości pośrednie w stosunku do wartości w graniczących ze sobą fazach, jednak nie można wykluczyć przebiegu XYZ przedstawionego na rys. 2c, tzn. XYZ może przyjmować w obszarze międzyfazowym wartości mniejsze lub większe, niż w każdej z graniczących faz. O ile w cząstkach makroskopowych (rys. 1 a) objętość obszaru międzyfazowego jest bardzo mała w stosunku do objętości graniczących ze sobą faz, to w nanocząstkach (rys. 1 b) objętości te są porównywalne. W tym skrypcie często będziemy posługiwali się modelem, w którym obszar międzyfazowy jest powierzchnią w sensie geometrycznym, o zerowej grubości i objętości, również w układach zawierających nanocząstki. Sam obszar międzyfazowy nie jest fazą – skład chemiczny i właściwości fizyczne nie są w nim jednorodne (rys. 1b), brak jest także wyraźnej granicy między nim a fazami oddzielonymi od siebie obszarem międzyfazowym. Nieco inny model granicy faz przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Molekuły na granicy faz. Pogrubiona czcionka oznacza molekuły znajdujące się na powierzchni. Granica faz jest prostopadła do powierzchni rysunku.

Właściwości molekuł zależą nie tylko od ich natury, ale także od tego, jakimi molekułami są one otoczone. Na przykład molekuły wody inaczej zachowują się w czystej wodzie, w której są otoczone innymi molekułami wody, inaczej w 96% kwasie siarkowym, gdzie są one otoczone głównie molekułami kwasu i jonami pochodzącymi z jego dysocjacji, a jeszcze inaczej w powietrzu, gdzie są otoczone głównie molekułami azotu i tlenu. Faza A składa się w przeważającej części z molekuł A, które są otoczone innymi molekułami A. Molekuły A znajdujące się w głębi fazy mają więc jednakowe właściwości. Natomiast na powierzchni (rys. 2) molekuły **A** (zaznaczone tłustym drukiem) otoczone są częściowo molekułami A (lub **A**) i częściowo molekułami **B**. W otoczeniu molekuł **A** znajdujących się na powierzchni są „normalne” lub „prawie normalne” molekuły A (granica faz

wpływa nie tylko na pierwszą warstwę molekuł znajdującą się najbliżej granicy), oraz molekuły **A** o zmienionych właściwościach, jak również molekuły **B**, których właściwości różnią się od „normalnych” molekuł **B**. Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla molekuł **B**.

Na granicy faz A-B znajdują się więc molekuły **A** i **B** o unikalnych właściwościach, które mają również potencjał aplikacyjny. O ile w fazach makroskopowych ułamek molekuł **A** w fazie A i ułamek molekuł **B** w fazie B jest niewielki, to w nanocząstkach ułamki te mogą być na tyle wielkie, że molekuły **A** będą miały znaczący wpływ na właściwości całej fazy A. Dzięki temu można otrzymać ogromną liczbę nowych materiałów o unikalnych właściwościach: dysponując tysiącem materiałów A1, A2, itd. i tysiącem niemieszających się z nimi materiałów B1, B2, itd., możemy potencjalnie wytworzyć milion nowych materiałów. Ich niezwykle własności wiążą się z energią powierzchniową. Całkowita energia Gibbsa (swobodna entalpia, pojęcie to jest wyjaśnione w podręcznikach chemii ogólnej i fizycznej) układu złożonego z faz A i B jest równa

$$G = G(A) + G(B) + \Delta G \quad (1)$$

gdzie $G(A)$ i $G(B)$ są energiami faz A i B, zaś energia powierzchniowa (międzyfazowa) ΔG jest równa

$$\Delta G = \gamma A \quad (2)$$

gdzie A jest powierzchnią granicy faz, zaś γ jest napięciem międzyfazowym, charakterystycznym dla danej pary materiałów A i B (rys. 2). Ponieważ A i γ są zawsze dodatnie, więc układ ma wysoką energię przy dużej powierzchni. W konsekwencji taki układ nie znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, może natomiast być w stanie metastabilnym o długim czasie życia. Układy o wysokiej powierzchni A są na ogół nietrwałe i samorzutnie dążą do zmniejszenia tej powierzchni i oddają energię otoczeniu. Najbardziej znanymi przejawami tego zjawiska jest przyjmowanie przez krople cieczy kształtu kuli (kula jest bryłą o najmniejszej powierzchni przy danej objętości), koagulacja (agregacja) małych cząstek oraz dojrzewanie kryształów (wzrost dużych kryształów kosztem mniejszych). Energia powierzchniowa jest przyczyną problemów z otrzymywaniem nanocząstek, a także z ich przechowywaniem i transportem – zanim materiał trafi do potencjalnego użytkownika, może on zmienić swoje właściwości z powodu samorzutnego zmniejszenia powierzchni A . Samorzutne przemiany zachodzące w układach zawierających nanocząstki stanowią poważną przeszkodę w ich komercyjnym wykorzystaniu.

Zauważmy, że energia powierzchniowa w równ. 2 jest związana z powierzchnią, czyli z obszarem o zerowej objętości. W równ. 2 stosuje się zatem model, w którym grubość obszaru międzyfazowego jest zerowa. Przydatność tego modelu można uzasadnić na podstawie rys. 2. Pogrubioną czcionką oznaczono tylko molekuły **A**, aby podkreślić, że ich właściwości znacznie się różnią od właściwości

molekuł A znajdujących się w głębi fazy A, gdyż znajdują się one w bezpośrednim kontakcie z molekułami B. Rozpatrzmy teraz „drugą warstwę” molekuł A (rys. 2), które co prawda nie stykają się bezpośrednio z molekułami B, ale stykają się z molekułami A, których właściwości różnią się od właściwości molekuł A. Skoro w otoczeniu molekuł A z „drugiej warstwy” są zarówno molekuły A jak i molekuły A z pierwszej warstwy (o właściwościach odmiennych od molekuł A z głębi fazy), to również właściwości molekuł A z „drugiej warstwy” są różne od właściwości molekuł A znajdujących się w głębi fazy A (ze względu na różne otoczenie tych molekuł), jakkolwiek ta różnica jest niewielka, gdyż molekuły A znajdujące się w otoczeniu molekuł A z drugiej warstwy mimo pewnej różnicy w stosunku do zwykłych molekuł A, są jednak do nich podobne. Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla trzeciej warstwy molekuł A, których właściwości też różnią się od właściwości molekuł A znajdujących się w głębi fazy A, ale już w bardzo niewielkim stopniu. Energia powierzchniowa w równ. 2 odnosi się zatem nie tylko do niezwykłych właściwości molekuł A i B, ale także do odmiennych właściwości molekuł znajdujących się w drugiej, a nawet trzeciej i kolejnych warstwach w fazach A i B, w stosunku do właściwości molekuł znajdujących się w głębi tych faz.

Z równaniem 1 wiąże się następujący paradoks: energia danej fazy (A lub B, rys. 2) jest sumą energii poszczególnych molekuł znajdujących się w tej fazie. Skoro zatem objętość powierzchni międzyfazowej jest zerowa, to nie ma w niej molekuł. Skąd więc niezerowa energia powierzchniowa bez molekuł (zero molekuł ma z definicji zerową energię)? Otóż energia powierzchniowa w równ. 1 nie jest sumą energii poszczególnych molekuł, lecz energią nadmiarową, czyli różnicą między rzeczywistą energią molekuł znajdujących się w pobliżu powierzchni (molekuł A i B, ale także molekuł w drugiej i kolejnych warstwach) a hipotetyczną ich energią przy założeniu, że wszystkie molekuły (w tym molekuły znajdujące się w pobliżu powierzchni) w danej fazie mają identyczne właściwości, takie jak molekuły w głębi fazy. Energie faz A i B w równ. 1 są zatem hipotetycznymi ich energiami przy założeniu, że wszystkie molekuły zachowują się „normalnie”, zaś ΔG jest różnicą, która bierze pod uwagę niezwykle właściwości molekuł A i B, jak również molekuł w drugiej i w kolejnych warstwach w obu fazach. Energie faz A i B w równ. 1 nie zależą zatem od A (równ. 2). Z kolei ΔG jest proporcjonalna do A (równ. 2), gdyż (pomijając krzywiznę powierzchni, o której będzie mowa w kolejnych rozdziałach) liczba atomów w pierwszej, drugiej i trzeciej warstwie (w obu fazach) jest proporcjonalna do A.

Na rys. 2 przedstawiono fazy złożone z jednego rodzaju molekuł, co w realnym świecie jest raczej wyjątkiem niż regułą. Znacznie bardziej złożone są zjawiska w obszarze międzyfazowym, gdy fazy złożone są z wielu składników.

```

AAACAAACAAACAABBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
AACAAACAAACAACBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
CAAACAAACAAACABBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
ACAAACAAACAAACBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
AAACAAACAAACAABBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
AACAAACAAACAACBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
CAAACAAACAAACABBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
ACAAACAAACAAACBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB
AAACAAACAAACAABBBBBBBBBBBBBBBBBBBB

```

Rys. 3. Molekuły na granicy faz. Faza A składa się z dwóch składników A i C. Granica faz jest prostopadła do powierzchni rysunku.

Na rys. 3 przedstawiono granicę między fazą B złożoną z jednego rodzaju molekuł B i fazą A złożoną z molekuł A i C. W głębi fazy A na jedną molekułę C przypadają trzy molekuły A, zaś w warstwie powierzchniowej molekuły A i C występują w jednakowych stężeniach. W układzie przedstawionym na rys. 3 niezwykle właściwości granicy faz spowodowane są nie tylko obecnością molekuł o niezwykłych właściwościach, ale też zmianą składu na powierzchni.

Taka zmiana składu prowadzi do obniżenia entropii układu, pomimo że układ samorzutnie dąży do maksymalizacji entropii, a więc do jednakowych stężeń A i C w całej fazie. Z drugiej strony, skład warstwy powierzchniowej jest uzależniony od oddziaływania molekuł A i C z molekułami B. Te oddziaływania będą szczegółowo omówione w rozdz. 3. Nadmiar C na powierzchni zmniejsza napięcie międzyfazowe (równ. 2), a przez to obniża energię całego układu.

Może się zdarzyć, że skład mieszaniny jest jednolity w całej objętości i nie zmienia się nawet w pierwszej warstwie przy granicy faz, ale są to sytuacje wyjątkowe, zaś zmiana składu (choćby niewielka) jest normą. Taka zmiana składu na powierzchni jest określana jako adsorpcja (uwaga: często spotyka się błędną pisownię „adsorbca”). W przykładzie przedstawionym na rys. 3 adsorpcja składnika A jest ujemna (jest go mniej na granicy faz, niż w głębi fazy), zaś adsorpcja składnika C jest dodatnia (jest go więcej na granicy faz, niż w głębi fazy). Model przedstawiony na rys. 3 jest bardzo uproszczony, gdyż zmiana składu ogranicza się do zmiany w pierwszej warstwie molekuł. W rzeczywistych układach, zmiana składu odpowiada raczej modelom przedstawionym na rys. 1 b i c, tzn. również w drugiej i kolejnych warstwach licząc od granicy faz skład może się różnić od składu w głębi fazy. Nasuwa się tu pytanie – skąd się biorą dodatkowe molekuły C w warstwie powierzchniowej i co się dzieje z molekułami A, których brakuje w tej warstwie? Te dodatkowe molekuły C pochodzą z głębi fazy A, zaś niedomiar molekuł A na powierzchni wynika z przejścia części tych molekuł z powierzchni do głębi fazy A. Na rys. 3 przedstawiono sytuację, gdy powierzchnia obszaru mię-

dzyfazowego jest stosunkowo niewielka (przeważająca większość molekuł znajduje się w głębi fazy), zaś stężenia C i A w fazie A są porównywalne. W takim przypadku zmiana składu w głębi fazy A spowodowana adsorpcją jest zanedbywalnie mała. Gdy jednak powierzchnia obszaru międzyfazowego jest wysoka, zaś stężenie C w fazie A niewielkie, to dodatnia adsorpcja składnika C może spowodować znaczącą zmianę jego stężenia w głębi fazy A lub wręcz jego spadek praktycznie do zera. Takie zjawisko jest powszechnie znane i może być wykorzystane z jednej strony do usuwania niepożądanych składników (oczyszczania A z C) a z drugiej do zagęszczania substancji występujących w wielkim rozcieńczeniu do celów analitycznych lub preparatywnych.

Na rys. 3 przedstawiono sytuację charakterystyczną dla faz skondensowanych, w których molekuły są gęsto upakowane (odległości między molekułami są mniejsze, niż rozmiary molekuł) i adsorpcja ma charakter konkurencyjny (warunkiem dodatniej adsorpcji C jest ujemna adsorpcja A). Inaczej zachowują się molekuły w gazie, w którym możliwa jest dodatnia adsorpcja obu składników dwuskładnikowej fazy gazowej, gdyż odległości między molekułami w gazie są znacznie większe, niż rozmiary molekuł.

Zarówno w fazie gazowej jak i w fazach skondensowanych, miernikiem dodatniej lub ujemnej adsorpcji jest nie tyle ilość A i C w pobliżu powierzchni, co nadmiar powierzchniowy, czyli różnica między rzeczywistą ilością składnika a hipotetyczną ilością, która znajdowałaby się w obszarze przypowierzchniowym, gdyby faza miała doskonale jednorodny skład w całej swojej objętości. Pojęcie nadmiaru powierzchniowego obejmuje nie tylko zmiany w pierwszej warstwie molekuł A i C graniczących bezpośrednio z fazą B, ale także odchylenia od uśrednionego składu fazy w warstwie drugiej i kolejnych.

Dotychczas rozpatrywaliśmy granicę dwóch faz, lecz w realnych układach występują także granice trzech lub więcej faz. Wyobraźmy sobie kroplę wody leżącą na płaskiej, poziomej, kwadratowej płycie z teflonu. W tym układzie występują trzy granice dwóch faz: woda-teflon o kształcie koła, powietrze-teflon o kształcie kwadratu z wyciętym z niego kołem i woda-powietrze o kształcie fragmentu sfery, oraz granica trzech faz teflon-woda-powietrze o kształcie okręgu. Generalnie granica trzech (lub większej liczby) faz jest linią (prostą lub krzywą), ale poza tym niewiele o niej wiadomo. Na przykład rozpatrywano równanie analogiczne do równ. 2, w którym występuje napięcie liniowe (analogiczne do napięcia powierzchniowego), ale nie ma pewności nawet co do jego znaku.

W tabeli 1 przedstawiono stosunek powierzchni do objętości sześcianów o różnych rozmiarach liniowych. Stosunek ten jest odwrotnie proporcjonalny do rozmiaru liniowego.

Tabela 1. *Stosunek powierzchni do objętości sześcianów o różnych rozmiarach liniowych*

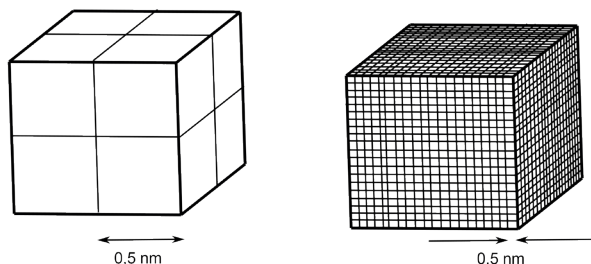
l	S	V	S/V	S/V
1 m	6 m ²	1 m ³	6 m ² /m ³	6 m ² /m ³
1 mm	6 mm ²	1 mm ³	6 mm ² /mm ³	6 000 m ² /m ³
1 μm	6 μm ²	1 μm ³	6 μm ² /μm ³	6 000 000 m ² /m ³
1 nm	6 nm ²	1 nm ³	6 nm ² /nm ³	6 000 000 000 m ² /m ³
nie rozpatrujemy sześcianów mniejszych od pojedynczych molekuł				

Z tabeli 1 wynika, że o stosunku powierzchni do objętości decydują przede wszystkim rozmiary liniowe cząstek (choć oczywiście zależy on także od kształtu). Aby więc uzyskać wysoką powierzchnię obszaru międzyfazowego, należy otrzymać cząstki o niewielkich rozmiarach liniowych. Możliwość uzyskania bardzo wysokiej powierzchni obszaru międzyfazowego jest ograniczona przez minimalną wielkość cząstek, które nie mogą być mniejsze, niż pojedyncze molekuły. W praktyce częściej, niż stosunek powierzchni do objętości, stosuje się powierzchnię właściwą, czyli stosunek powierzchni do masy. Zależy ona nie tylko od wielkości i kształtu cząstek, ale również od gęstości materiału (materiały o wysokiej gęstości mają niezbyt wielką powierzchnię właściwą nawet przy znacznym rozdrobnieniu). Można uzyskać materiały o powierzchni do ok. 10 000 m²/g, zaś powierzchnia większości materiałów stosowanych w praktyce, nie przekracza 2000 m²/g. W tabeli 2 przedstawiono oszacowanie ułamka molekuł znajdujących się na powierzchni sześcienniej kostki w zależności od jej rozmiarów liniowych. Do obliczeń zastosowano następujący układ modelowy: przyjmujemy, że cząstki złożone są z substancji o masie cząsteczkowej 150 i gęstości 2 g/cm³. Objętość molowa takiego materiału wynosi 75 cm³ zaś dzieląc tę liczbę przez liczbę Avogadra otrzymujemy objętość przypadającą na pojedynczą molekułę rzędu 1.2·10⁻²⁸ m³, co odpowiada objętości sześcienniej kostki o boku ok. 0,5 nm.

Tabela 2. *Ułamek molekuł znajdujących się na powierzchni sześcienniej kostki zbudowanej z substancji modelowej opisanej w tekście*

l	%
1 nm	100
10 nm	27
100 nm	3
1000 nm	0,3

Kostkę o boku 1 nm możemy przedstawić jako 8 molekuł tej substancji (rys. 4), z których każda znajduje się na powierzchni, a więc ma właściwości inne, niż molekuły tej samej substancji znajdujące się w głębi fazy zbudowanej z tej substancji. Kostkę o boku 10 nm możemy przedstawić jako 8000 molekuł tej substancji (rys. 4), z których 2168 znajduje się na powierzchni, a więc ma właściwości inne, niż molekuły tej samej substancji znajdujące się w głębi fazy. Spośród tych 2168 molekuł można jeszcze wyróżnić molekuły znajdujące się na krawędziach i w wierzchołkach cząstki, które różnią się od molekuł znajdujących się na środku ścian kostki, ale na tym etapie nie będziemy się zajmowali takimi subtelnościami.



Rys. 4. Sześcienne cząstki o bokach 1 i 10 nm zbudowane z substancji modelowej opisanej w tekście. Uwaga: cząstki są przedstawione w różnej skali.

Rzeczywiste nanocząstki ani molekuły, które je tworzą, nie są na ogół sześcienne, jak również mają inną gęstość i masę cząsteczkową, niż substancja modelowa opisana powyżej, a tabela 1 oddaje jedynie rząd wielkości, a nie dokładne wartości, jednak można z niej wyciągnąć bardzo ogólne wnioski. W cząstkach większych niż 1 μm ułamek molekuł znajdujących się na powierzchni jest bardzo mały i dlatego materiały złożone z takich cząstek mają właściwości praktycznie niezależne od wielkości cząstek. Hipotetyczne cząstki mniejsze, niż 1 nm są pojedynczymi molekułami lub agregatami złożonymi z kilku molekuł i nie stanowią one faz, lecz raczej należy je traktować jako składniki fazy rozpraszającej. Bardzo interesujący jest natomiast obszar między 1 nm i 1 μm . Taka cząstka jest już na tyle duża, że można ją traktować jako odrębną fazę, a z drugiej strony ułamek molekuł znajdujących się na powierzchni jest na tyle duży, że materiały złożone z takich cząstek mają właściwości fizyczne i chemiczne zależne od wielkości cząstek i znacznie różniące się od właściwości cząstek większych, niż 1 μm . Takie cząstki będziemy nazywali cząstkami koloidalnymi lub nanocząstkami i im właśnie poświęcona jest ta książka. Ze względu na specyfikę poszczególnych substancji, zakres wielkości, w którym cząstki już nie są pojedynczymi molekułami lub ich agregatami, a jeszcze nie są cząstkami makroskopowymi, może być różny. Za nanocząstki będziemy uważali cząstki o wymiarach liniowych od 10 do 100 nm (zawsze) zaś poniżej 10

nm i /lub powyżej 100 nm (do 1 μm) – dla wybranych układów. Poza cząstkami, których wszystkie trzy wymiary znajdują się w powyższym przedziale możemy także rozpatrywać nanowłókna i nanorurki (dwa wymiary od 10 do 100 nm i jeden makroskopowy), nanobłony (jeden wymiar od 10 do 100 nm i dwa makroskopowe), jak również materiały porowate, których rozmiary zewnętrzne mogą być makroskopowe, natomiast znajdujące się w nich pory mają jeden (szczeliny) lub dwa (np. pory cylindryczne) wymiary od 10 do 100 nm. Nanorurki węglowe omówiono w rozdz. 8, zaś otrzymywanie materiału o kontrolowanej nanoporowości opisano w rozdziale poświęconym ćwiczeniom laboratoryjnym.

O ile rozmiary cząstek o wysokiej symetrii (sześcián, kula, włókno w kształcie walca) można wyrazić za pomocą jednej liczby, to dla cząstek o nieco niższej symetrii (elipsoida) lub o nieregularnym kształcie, wskazanie jednej liczby reprezentującej wielkość cząstki nie jest oczywiste. Może to być:

- średnica kuli o tej samej objętości,
- średnica kuli o tej samej powierzchni,
- średnica kuli o tym samym stosunku powierzchni do objętości,
- średnica kuli stawiającej taki sam opór przy sedymentacji lub mającej tę samą prędkość sedymentacji (zależy od orientacji cząstki),
- średnica koła o tej samej powierzchni co rzut pionowy cząstki na płaszczyznę (zależy od orientacji cząstki),
- minimalny rozmiar sita o kwadratowych oczkach, przez które cząstka przechodzi.

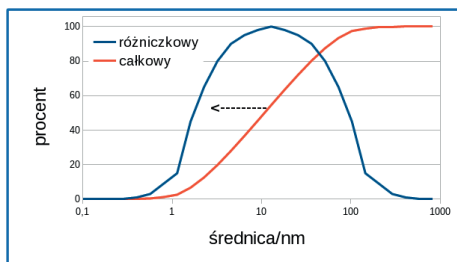
Dla tej samej cząstki są to na ogół różne liczby. Wybór jednej z tych wielkości jest podyktowany względami praktycznymi. Cząstki o „efektywnym” rozmiarze powyżej ustalonej granicy można usunąć z dyspersji przez sedymentację lub przepuszczając dyspersję przez odpowiedni filtr. Z kolei średnicę koła o tej samej powierzchni co rzut pionowy cząstki na płaszczyznę można ustalić na podstawie obrazu z mikroskopu elektronowego.

Powyższe rozważania dotyczyły pojedynczej cząstki, zaś w praktyce mamy prawie zawsze do czynienia z dużą liczbą cząstek. O ile wszystkie molekuly danej substancji mają jednakowe rozmiary, to cząstki mają różne rozmiary. W wielu aplikacjach pożądané jest, by cząstki były jednakowe i opracowano wiele metod syntezy monodispersyjnych cząstek, tzn. cząstek o jednakowych kształtach i rozmiarach. Cząstki takie są jednakowe tylko w przybliżeniu, czyli monodispersyjność nie jest idealna. W koloidach naturalnych i syntetycznych, jeżeli nie są zachowane specjalne warunki syntezy, otrzymujemy układy polidispersyjne, tzn. cząstki o zróżnicowanych rozmiarach i kształtach.

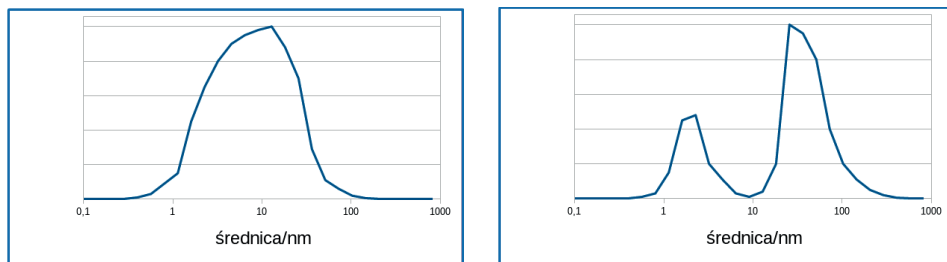
Wielkość cząstek w układach polidispersyjnych można scharakteryzować poprzez podanie rozkładu wielkości cząstek lub tylko wartości uśrednionej, przy czym podany rozkład wielkości cząstek jest często rozkładem fikcyjnym, tzn. wynikiem dopasowania parametrów modelowego rozkładu, np. log-normalnego do wyników eksperymentalnych. Przy analizie obrazów mikroskopowych otrzy-

muje się rzeczywisty rozkład wielkości cząstek. Z drugiej strony, analiza danych otrzymanych przez badanie sedymentacji (ważenie osadu, absorpcja promieniowania) lub dynamicznego rozpraszania światła przez koloidy (DLS, *dynamic light scattering*) polega na dopasowaniu do wyników eksperymentalnych pewnego rozkładu modelowego modelowych cząstek, na ogół mono- lub bimodalnego rozkładu log-normalnego cząstek kulistych, który może znacznie się różnić od rzeczywistego rozkładu (pomijając już to, że cząstki na ogół nie są kuliste). Warto to podkreślić, gdyż rozpowszechnione jest błędne przekonanie, że rozkłady otrzymane przez DLS są rzeczywistymi rozkładami wielkości cząstek.

Przykładowy rozkład wielkości cząstek został przedstawiony na rys. 5. Bardzo często wielkość cząstek przedstawiana jest na skali logarytmicznej, tak jak na rysunku 5, ale nie ma przeszkód, by ją przedstawić na skali liniowej. Rozkład całkowity to ułamek liczby cząstek, których rozmiar jest mniejszy, niż liczba na osi poziomej. Oczywiście ułamek ten wynosi zero dla cząstek dostatecznie małych i 100% dla cząstek dostatecznie dużych. Rozkład różniczkowy to ułamek liczby cząstek w poszczególnych przedziałach (wszystkie ułamki sumują się do 100%). Krzywa różniczkowa na rys. 5 jest symetryczna, ale w rzeczywistych układach wcale symetryczna być nie musi. Rys. 6 przedstawia rozkłady mono- i bimodalny z niesymetrycznymi krzywymi. Warto także dodać, że krzywa symetryczna na skali logarytmicznej nie jest symetryczna na skali liniowej i odwrotnie.



Rys. 5. Wielkość cząstek: rozkład w postaci całkowitej i różniczkowej.



Rys. 6. Rozkłady różniczkowe wielkości cząstek: mono- i bimodalny.

Podając zamiast rozkładu wielkości cząstek jedną uśrednioną wartość należy wyjaśnić, w jaki sposób wyniki zostały uśrednione. W tabeli 3 przedstawiono średnią wielkość cząstek w układach złożonych z równych liczb sześciennych kostek o bokach 1 i 2 lub 1 i 10 w zależności od sposobu uśrednienia. Liczby cząstek i jednostki (nm, μm) nie mają wpływu na wynik – średnią otrzymuje się w takich jednostkach, w jakich podano rozmiary poszczególnych cząstek. Gwoli prostoty opisu i obliczeń został podany niezbyt realistyczny przykład – zwykle średnią oblicza się dla układów bardziej złożonych – z więcej niż 2 różnymi wielkościami cząstek, w dodatku o różnych kształtach.

Tabela 3. Średnia wielkość cząstek w układzie złożonym z równych liczb sześciennych kostek o bokach odpowiednio 1 i 2 oraz 1 i 10 w zależności od sposobu uśrednienia

sposób uśrednienia	średnia (1 i 2)	średnia (1 i 10)
Średni rozmiar liniowy	1.5	5.5
1/6 pierwiastka ze średniej powierzchni	1.58	7.11
Pierwiastek sześcienny ze średniej objętości	1.65	7.94
1/6 stosunku sumy powierzchni do sumy rozmiarów liniowych	1.67	9.18
6 * Stosunek sumy objętości do sumy powierzchni	1.8	9.91
Pierwiastek ze stosunku sumy objętości do sumy rozmiarów liniowych	1.73	9.54

Tabela 3 pokazuje, że średnie wielkości cząstek otrzymane różnymi sposobami mogą się znacząco różnić, przy czym wszystkie wartości podane w tabeli za wyjątkiem średniej rozmiarów liniowych leżą bliżej rozmiaru większych cząstek. Rozbieżności między średnimi otrzymanymi różnymi sposobami są tym większe, im bardziej różnią się od siebie poszczególne cząstki. Średnia wielkość cząstek nie zależy od sposobu jej obliczenia tylko wówczas, gdy wszystkie cząstki są jednakowej wielkości. Tę zależność można wykorzystać do ilościowego określenia stopnia polidispersyjności układu. Można go zdefiniować na przykład jako stosunek m_w do m_n , gdzie m_w , średnia ważona masa cząstek z wagą m jest równa:

$$m_w = \Sigma m^2 / \Sigma m \quad (3),$$

(sumowanie po wszystkich cząstkach) zaś m_n jest średnią masą cząstek (każda cząstka liczy się do średniej z wagą 1). Dla materiału o jednostkowej gęstości złożonego z równych liczb sześciennych kostek o bokach 1 i 2 (tabela 3), m_w i m_n , wynoszą odpowiednio 7.22 i 4.5, a więc stopień polidispersyjności układu jest równy 1.6, zaś dla kostek o bokach 1 i 10, m_w i m_n , wynoszą odpowiednio 999 i 500.5, a więc stopień polidispersyjności układu jest równy 2. W idealnie monodispersyjnym materiale stopień polidispersyjności jest równy 1, zaś w syntetycznym materiale można w najlepszym wypadku osiągnąć stopień polidispersyjności ok. 1.05. Stopień polidispersyjności stosuje się nie tylko do cząstek, ale również do

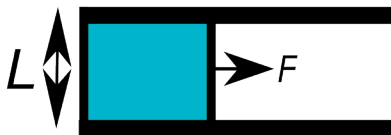
makromolekuł, np. do polimerów. W typowym polimerze poszczególne molekuly różnią się masą cząsteczkową i uzyskanie materiału o niskim stopniu polidyspersyjności jest bardzo trudne.

2. Równania Laplace’a i Thomsona-Kelvina

Mówiąc o nanocząstkach mamy najczęściej na myśli cząstki ciała stałego otoczone gazem lub cieczą. Badanie powierzchni małych cząstek ciał stałych jest obarczone teoretycznymi i eksperymentalnymi problemami, które zostaną omówione w dalszej części książki. Koncepcje omawiane w tym rozdziale mają również zastosowanie do granicy faz ciało stałe-gaz i ciało stałe-ciecz, ale zostaną omówione dla przykładowych granic faz ciecz-gaz. Wróćmy do równ. 2. Można je także zapisać w postaci:

$$\gamma = (d\Delta G/dA)_{T,p} \quad (4),$$

które definiuje napięcie międzyfazowe jako nadmiarową energię przypadającą na jednostkę powierzchni.



Rys. 7. Ramka z ruchomą poprzeczką z rozpiętą na niej bańką mydlaną, widok z góry.

Wyobraźmy sobie poziomą metalową ramkę z ruchomą poprzeczką (stanowiącą prawy bok prostokąta) z rozpiętą na niej bańką mydlaną (rys. 7). Ta bańka mydlana powoduje ruch poprzeczki w lewo, gdyż powierzchnia międzyfazowa samorzutnie się zmniejsza. Do utrzymania poprzeczki w miejscu potrzebna jest siła F skierowana w prawo, która jest proporcjonalna do długości poprzeczki L (gdyby ramka była dwukrotnie szersza, to ta siła musiałaby być dwukrotnie większa). W tym układzie $\gamma = F/2L$. Współczynnik liczbowy 2 wynika stąd, że bańka ma dwie powierzchnie (nad i pod bańką). Jednostką napięcia międzyfazowego jest J/m² lub N/m. Jest to jednostka bardzo duża, tzn. napięcia powierzchniowe popularnych cieczy wynoszą od kilkunastu do kilkudziesięciu mJ/m². Z kolei z punktu widzenia człowieka dżul jest małą jednostką energii – moc większości małych sprzętów używanych w gospodarstwie domowym to dziesiątki lub setki watów, czyli 1 J jest energią pobieraną przez te sprzęty w niewielkim ułamku sekundy.

Oznacza to, że aby energia związana z napięciem międzyfazowym (równ. 2) osiągnęła wartość, która może mieć znaczenie praktyczne (co najmniej kilka kJ), potrzebna jest powierzchnia kilku tysięcy m². Większość powierzchni, z którymi się spotykamy w praktyce jest dużo mniejsza i wtedy energia związana z napięciem międzyfazowym jest zanedbywalnie mała w porównaniu z całkowitą energią układu. O ile pomiar napięcia powierzchniowego cieczy jest łatwy i precyzyjny, to napięcie powierzchniowe ciał stałych można jedynie z grubsza oszacować. Napięcia powierzchniowe ciał stałych są rzędu paru J/m², czyli są one kilkadziesiąt razy wyższe, niż napięcia powierzchniowe cieczy. Jedną z trudności w pomiarze napięcia powierzchniowego ciał stałych jest chropowatość powierzchni – pozornie gładka powierzchnia w 1000-krotnym powiększeniu może wyglądać jak główny grzbiet Himalajów. Dlatego też rzeczywista powierzchnia ciała może być wielokrotnie wyższa, niż powierzchnia wynikająca z jego rozmiarów geometrycznych. Do problemu chropowatości pozornie gładkich powierzchni wrócimy w rozdz. 6. Napięcie międzyfazowe cieczy maleje przy wzroście temperatury i może się zmniejszyć pod wpływem nawet bardzo małej ilości substancji rozpuszczonych. Ta ostatnia właściwość jest wykorzystywana do badania czystości wody – wartość napięcia powierzchniowego niższa od wartości książkowej świadczy o obecności powierzchniowo aktywnych zanieczyszczeń. Ta metoda badania czystości wody ma wyższą czułość niż standardowe metody analityczne. Są dostępne tensjometry – komercyjne przyrządy do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy. Mogą być one oparte na różnych zasadach – pomiar ciśnienia gazu w kapilarze zanurzonej w badanej cieczy, od której odrywają się pęcherzyki lub pomiar siły potrzebnej do oderwania płytki lub pierścienia od powierzchni cieczy. Inną grupą przyrządów do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy są stalagmometry, w których mierzy się ciężar kropli odrywających się od kapilary. Napięcie powierzchniowe cieczy można także obliczyć na podstawie kształtu kropli leżącej na słabo zwilżalnej powierzchni oraz z wysokości słupa cieczy w kapilarze.

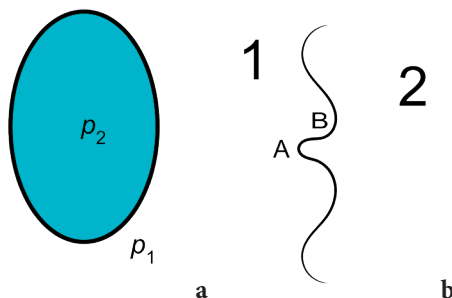
Równanie Laplace'a mówi o różnicy ciśnień po dwóch stronach zakrzywionej powierzchni, która wynosi:

$$\Delta p = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (5).$$

Jeżeli powierzchnia jest płaska, to ciśnienia po obu jej stronach są jednakowe.

Zanim przejdziemy do obliczania wartości liczbowej Δp z równ. 5, najpierw określmy, gdzie panuje wyższe ciśnienie. Na rysunku 8a przedstawiono granicę faz 1 i 2. Patrząc na granicę faz z fazy 1, postrzegamy powierzchnię jako wypukłą, zaś patrząc na nią z fazy 2, postrzegamy powierzchnię jako wklęsłą. Po tej stronie, od której zakrzywiona powierzchnia jest postrzegana jako wklęsła, panuje wyższe ciśnienie, czyli w omawianym przykładzie $p_2 > p_1$. Nie ma przy tym znaczenia skład faz 1 i 2, a nawet ich stan skupienia, tzn. zarówno w kropli wody panuje wyższe ciśnienie, niż w otaczającym ją powietrzu, jak i w pęcherzyku powietrza panuje

wyższe ciśnienie, niż w otaczającej go wodzie. Dociekliwy czytelnik zapyta, jak zrobić użytek z równ. 5 w przypadku pofalowanej powierzchni przedstawionej na rys. 8b. Obserwator znajdujący się w fazie 1 w punkcie A postrzega tę powierzchnię jako wypukłą, ale obserwator znajdujący się w punkcie B postrzega ją jako wklęsłą. W której zatem fazie panuje wyższe ciśnienie? Układ przedstawiony na rys. 8b jest niestabilny, a gdy fazy 1 i 2 są płynne, to kształt powierzchni samorzutnie się zmieni, aby zminimalizować A (równ. 2). Jeżeli jednak faza 1 jest ciałem stałym, to przy pofalowanej powierzchni przedstawionej na rys. 8b, wystąpią w tej fazie naprężenia spowodowane zmiennym ciśnieniem. Te naprężenia są jedną z przyczyn wspomnianych wyżej trudności w pomiarze napięcia powierzchniowego ciał stałych. Dlatego też omawiając równ. 5 skoncentrujemy się na granicy faz ciecz-gaz.

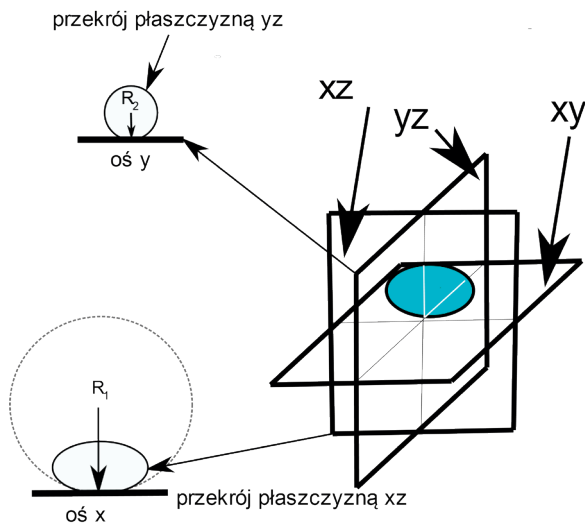


Rys. 8. a) Przekrój przez zakrzywioną powierzchnię, $p_2 > p_1$ (dolne indeksy oznaczają numer fazy).
b) Pofalowana granica faz 1 i 2.

R_1 i R_2 w równ. 5 są dwoma promieniami krzywizny określonymi w sposób przedstawiony na rys. 9. Aby określić R_1 i R_2 w danym punkcie, umieszczamy badaną powierzchnię w układzie współrzędnych kartezjańskich w ten sposób, że powierzchnia ta jest styczna do płaszczyzny xy w punkcie $0,0,0$ i badamy przekroje tej powierzchni płaszczyznami xz i yz . Te przekroje są liniami leżącymi w płaszczyznach odpowiednio xz i yz i stycznymi odpowiednio do osi x i y w punkcie $0,0,0$. Rysujemy okręgi styczne do tych linii w punkcie $0,0,0$ i promienie tych okręgów są właśnie poszukiwanymi promieniami krzywizny. Dociekliwy czytelnik zauważy, że obracając powierzchnię wokół osi z , otrzymamy wyżej opisanym sposobem różne wartości R_1 i R_2 . Nie musi to jednak stanowić problemu z jednoznacznym określeniem Δp z równania (5), gdyż R_1 i R_2 mogą się zmieniać przy obrocie wokół osi z w ten sposób, że suma $1/R_1 + 1/R_2$ pozostaje stała.

Jeżeli badana powierzchnia jest sferą to $R_1 = R_2 =$ promień sfery i $1/R_1 + 1/R_2 = 2/\text{promień sfery}$. Jeżeli badana powierzchnia jest powierzchnią boczną walca, to najwygodniej jest zorientować walec w ten sposób, aby stykał się z płaszczyzną xy wzdłuż osi x lub wzdłuż osi y i wtedy jeden z promieni krzywizny jest nieskończenie wielki (linię prostą można przedstawić jako okrąg o nieskończenie wielkim

promieniu), a drugi z nich jest równy promieniowi walca i $1/R_1 + 1/R_2 = 1/\text{promień walca}$. Jeżeli badana powierzchnia jest płaszczyzną, to oba promienie krzywizny są nieskończenie wielkie i $1/R_1 + 1/R_2 = 0$.



Rys. 9. Dwa promienie krzywizny.

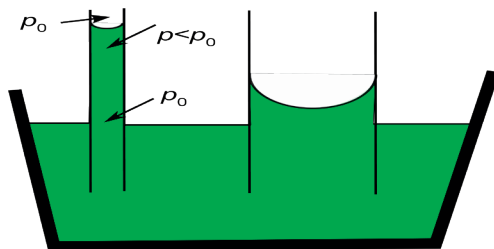
Typowe wartości Δp dla różnych wartości R_1 i R_2 ($R_1 = R_2$) zestawiono w tabeli 4. Przyjęto $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$, co w przybliżeniu odpowiada napięciu powierzchniowemu wody.

Tabela 4. Różnica ciśnień po dwóch stronach zakrzywionej powierzchni obliczona z równ. (5)

R_1/m	$\Delta p/\text{Pa}$
0,01	14,4
0,001	144
0,0001	1440
10^{-5}	14400
10^{-6}	144000
10^{-7}	1440000
10^{-8}	14400000

Z tabeli 4 wynika, że promieniowi krzywizny rzędu 1 cm odpowiada różnica ciśnień rzędu 1.5 mm słupa wody, zaś promieniowi krzywizny rzędu 1 μm odpowiada różnica ciśnień rzędu 1.5 atmosfery.

Aby zaobserwować różnicę ciśnień wynikającą z równania 5 nie musimy budować skomplikowanych przyrządów: wystarczy zanurzyć do wody szklaną kapilarę (rys. 10). W kapilarze powstanie menisk wklęsły czyli zakrzywiona powierzchnia.



Rys. 10. Woda w szklanych kapilarach, schematycznie – proporcje nie są zachowane, ponadto pominięto meniski przy zewnętrznych ścianach kapilar i przy ścianach naczynia.

Im węższa szklana kapilara tym bardziej podniesie się w niej woda. Gdyby jednak zamiast wody umieścić w tym samym naczyniu rtęć, która nie zwilża szkła, to w szklanych kapilarach powstałby menisk wypukły, a poziom rtęci w kapilarach byłby niższy, niż w naczyniu – tym niższy im węższa kapilara. Zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 8, w kapilarach przedstawionych na rys. 10, wyższe ciśnienie panuje w powietrzu (granica faz dla obserwatora nad kapilarą jest wklęsła) niż w wodzie tuż pod poziomem cieczy w kapilarze (granica faz dla obserwatora pod meniskiem jest wypukła). Ciśnienie w cieczy znajdującej się w górnej części kapilary jest zatem niższe, niż ciśnienie atmosferyczne. Różnicę ciśnień kompensuje słup cieczy w kapilarze tzn. ciśnienie w kapilarze na poziomie cieczy w naczyniu jest równe ciśnieniu atmosferycznemu. Na podstawie poziomu cieczy w kapilarze można oszacować jej napięcie powierzchniowe. Zakładając, że menisk jest połową sfery

$$2\gamma/r = \Delta\rho gh \quad (6),$$

gdzie r jest promieniem kapilary, $\Delta\rho$ jest różnicą gęstości między cieczą a powietrzem, g jest przyspieszeniem ziemskim, zaś h jest wysokością słupa cieczy. Wszystkie wielkości w równaniu (6) poza γ są znane lub można je łatwo zmierzyć. Równanie (6) nie nadaje się jednak do precyzyjnego określenia γ ponieważ menisk na ogół nie jest dokładnie połową sfery, kapilara nie zawsze ma jednakową szerokość na całej wysokości, a ponadto słup cieczy nie jest walcem ze względu na menisk. Zależność wysokości słupa cieczy od szerokości kapilary jest przykładem, gdzie zjawiska powierzchniowe możemy zaobserwować gołym okiem.

Zależność ciśnienia pary nad kulistą kroplą cieczy od promienia kropli r wyraża równanie Thomsona-Kelvina:

$$RT \ln (p/p_0) = 2M\gamma/pr \quad (7),$$

gdzie R jest stałą gazową, T temperaturą bezwzględną, p ciśnieniem pary nad kulistą kroplą cieczy o promieniu r , p_0 ciśnieniem pary nad płaską powierzchnią,

M masą cząsteczkową, zaś ρ gęstością w stanie ciekłym. Warto zwrócić uwagę, że symbol p w równaniu (7) ma inne znaczenie, niż w równaniu (5), tzn. prężność pary jednego ze składników i całkowite ciśnienie to dwie różne wielkości. Ponieważ prawa strona równania (7) jest dodatnia, to $p > p_0$ czyli ciśnienie pary nad kroplą jest większe, niż nad płaską powierzchnią. W literaturze można spotkać wiele równoważnych form równania (7), m.in. takie, w których stosunek M/ρ zastąpiono V_m , objętością molową w stanie ciekłym lub stosunek $2/r$ zastąpiono sumą odwrotności dwóch promieni krzywizny (patrz równ. 5). Płaską powierzchnię traktuje się jako kulę o nieskończenie wielkim promieniu i wówczas prawa strona równ. 7 jest równa zero i $p = p_0$. Równ. 7 stosuje się także do pęcherzyków gazu otoczonych cieczą. Takie pęcherzyki są traktowane jako krople o ujemnym promieniu i wówczas prawa strona równania 7 jest ujemna i $p < p_0$ czyli ciśnienie pary wewnątrz pęcherzyka gazu jest mniejsze, niż nad płaską powierzchnią. Aby oszacować wielkość efektów wynikających z równ. 7 wykonano obliczenia dla benzenu w 80 °C. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Ciśnienie pary benzenu nad kroplą i wewnątrz pęcherzyka w 80 °C obliczone z równ. 7

r/m	p/p_0 (kropla)	p/p_0 (pęcherzyk)
10^{-6}	1.001	0.999
10^{-7}	1.014	0.9896
10^{-8}	1.147	0.872
10^{-9}	3.936	0.254

Wartości przedstawione w tabeli 5 dotyczą jednej konkretnej substancji, ale zależność ciśnienia pary od wielkości kropli ma podobny przebieg dla wielu cieczy o temperaturach wrzenia od 20-120 °C (w tym dla wody). Ciśnienie pary nad kroplą i wewnątrz pęcherzyka o promieniach powyżej 1 μm są praktycznie równe ciśnieniu pary nad płaską powierzchnią. Wpływ wielkości kropli/pęcherzyka w zakresie 10-1000 nm na ciśnienie pary jest zauważalny, ale różnica w stosunku do płaskiej powierzchni nie przekracza kilkunastu %. Dopiero nad kroplą lub w pęcherzyku o promieniu poniżej 10 nm, ciśnienie pary może być wielokrotnie wyższe lub niższe, niż nad płaską powierzchnią.

Wyżej opisane zjawisko ma wpływ na przebieg skraplania gazów i wrzenia cieczy. Jeżeli gaz znajdujący się pod ciśnieniem atmosferycznym tuż powyżej temperatury skraplania oziębimy przy stałym ciśnieniu, to można oczekiwać, że ulegnie on skropleniu, gdy temperatura spadnie poniżej temperatury skraplania. Również, gdy zwiększymy ciśnienie tego gazu przy stałej temperaturze, oczekujemy, że gaz się skropi. W rzeczywistości możliwe jest przechłodzenie gazu tzn. substancja utrzymuje się w stanie gazowym poniżej temperatury skraplania pod danym ciśnieniem. Aby powstała duża kropla cieczy musi najpierw powstać hipotetyczna

kropelka o promieniu rzędu 1 nm, jednak na mocy równ. 7 ciśnienie pary nasyconej nad tą hipotetyczną kropelką jest wyższe, niż nad dużą kroplą. Para przesycona w stosunku do dużej kropli jest zatem nadal parą nienasyconą w stosunku do hipotetycznych kroteł małych, które nie powstają, uniemożliwiając w ten sposób powstanie kroteł dużych. Kiedy jednak taka mała kropla już powstanie, to rośnie ona bardzo szybko, gdyż im większa kropla tym większy stopień przesylenia pary. W analogiczny sposób można opisać przegrzanie cieczy, czyli utrzymywanie się substancji w stanie ciekłym powyżej temperatury wrzenia pod danym ciśnieniem. Ciecz przegrzaną można otrzymać podgrzewając ciecz pod stałym ciśnieniem lub zmniejszając ciśnienie przy stałej temperaturze. Aby powstał duży pęcherzyk pary w cieczy musi najpierw powstać hipotetyczny pęcherzyk o promieniu rzędu 1 nm, jednak na mocy równ. 7 ciśnienie pary w tym pęcherzyku jest niższe, niż ciśnienie w dużym pęcherzyku. Para nienasycona w stosunku do dużego pęcherzyka jest zatem nadal parą przesyconą w stosunku do hipotetycznych pęcherzyków małych, które nie powstają, uniemożliwiając w ten sposób powstanie pęcherzyków dużych. Kiedy jednak taki mały pęcherzyk już powstanie, to rośnie on bardzo szybko, gdyż im większy pęcherzyk tym większy stopień nienasycenia pary. Do przegrzania cieczy o 10 °C lub więcej może dojść przypadkowo i jest to zjawisko niebezpieczne, gdyż gwałtowne wrzenie przegrzanej cieczy może doprowadzić do kilkusetkrotnego zwiększenia objętości w krótkim czasie i do eksplozji. Takim eksplozjom można zapobiec, np. w laboratorium do cieczy podgrzewanej do wrzenia (zwłaszcza toksycznej lub tworzącej z powietrzem mieszaninę wybuchową) wrzuca się małe kawałki porcelany. W miarę podgrzewania cieczy, powietrze znajdujące się w porach porcelany rozszerza się i stale wytwarza pęcherzyki powietrza w cieczy, w których gromadzi się para ogrzewanej cieczy.

Jest wiele podobieństw między gazami i rozcieńczonymi roztworami. Przez analogię do równania 7 można również zapisać:

$$RT \ln (c/c_0) = 2M\gamma/pr \quad (8),$$

gdzie c i c_0 są stężeniami roztworów nasyconych w kontakcie z kulistymi kryształami o promieniu r i z dużymi kryształami. Jakościowo oznacza to, że małe kryształy wykazują wyższą rozpuszczalność, niż duże, co jest faktem potwierdzonym doświadczalnie. Na przykład analogicznie do przechłodzonych gazów, można otrzymać roztwory przesycone. Aby otrzymać duże kryształy trzeba najpierw otrzymać małe, a te nie powstają, gdy roztwór jest przesycony względem dużych kryształów, lecz nadal nienasycony względem kryształów małych. Ilościowe określenie stosunku c/c_0 z równ. 8 w sposób podobny do wyników przedstawionych w tabeli 5 jest trudne, gdyż kryształy rzadko przyjmują kształt kulisty (nawet w przybliżeniu), oraz trudno jest określić napięcie międzyfazowe na granicy ciała stałe-roztwór. Równ. 8 można uogólnić na cząstki o dowolnym kształcie zastępując $2/r$ inną liczbą wyrażającą wielkość cząstek, np. sumą odwrotności promieni

krzywizny jak w równ. 5 lub inną wielkością (np. z listy przedstawionej na str. 23). Ze względu na polidispersyjność cząstek stałych (równ. 3) w równ. 8 najbardziej adekwatna jest uśredniona wielkość wyrażająca wielkość i kształt cząstek, np. powierzchnia właściwa, której dodatkową zaletą w stosunku do innych sposobów uśredniania (tabela 3) jest łatwość jej bezpośredniego pomiaru. Zakładając, że objętości molowe cieczy i ciał stałych są zbliżone, zaś typowe napięcia międzyfazowe na granicy ciało stałe-roztwór są o dwa rzędy większe, niż napięcia międzyfazowe na granicy ciecz-gaz, na podstawie danych z tabeli 5 należy oczekiwać, że znaczący wpływ wielkości cząstek na rozpuszczalność wystąpi dla cząstek o rozmiarach liniowych poniżej 1 μm . Wpływ wielkości cząstek na rozpuszczalność wykorzystuje się przy tzw. dojrzewaniu kryształów. Bardzo małe cząstki jest trudno oddzielić od roztworu, gdyż sedimentują powoli i przechodzą przez filtry. Stanowi to problem zarówno wtedy, gdy stałe cząstki stanowią cenny produkt jak i wtedy, gdy stanowią one kłopotliwe zanieczyszczenie (np. w wodach odpadowych). Kiedy osad składa się z cząstek o różnych wielkościach, wystarczy taką dyspersję przetrzymać przez dłuższy czas, by większe cząstki urosły kosztem mniejszych aż do momentu, kiedy cząstki będzie można wydzielić przez sedimentację lub filtrację. W realnych układach dojrzewaniu kryształów towarzyszy koagulacja cząstek.

Na podstawie równania 8 można także wytłumaczyć zjawisko przechłodzenia cieczy. Jeżeli ochłodzimy ciecz poniżej jej temperatury krzepnięcia to, aby otrzymać duże kryształy musimy najpierw otrzymać małe, które jednak mają obniżoną temperaturę krzepnięcia, gdyż zgodnie z równaniem (8) wykazują one wyższą, niż duże kryształy „rozpuszczalność” w tej samej substancji w stanie ciekłym. Ponieważ zaś małe kryształy nie powstają, więc tym bardziej nie mogą powstać duże i substancja utrzymuje się w stanie ciekłym kilka lub nawet kilkadziesiąt $^{\circ}\text{C}$ poniżej swojej normalnej temperatury krzepnięcia. Analogiczny mechanizm jest odpowiedzialny za przegrzanie i przechłodzenie przy przemianach jednych faz stałych w inne fazy stałe.

Na zakończenie rozdziału proponuję następującą zagadkę: mała i duża bańka mydlana są połączone szklaną rurką z zaworem. Co się stanie, kiedy otworzymy zawór? Wielu studentów, przyzwyczajanych do „egalitaryzmu” odpowiada spontanicznie, że wielkości baniek się wyrównają. W rzeczywistości, duża bańka będzie rosła kosztem małej aż mała całkiem zniknie. W małej bańce panuje wyższe ciśnienie (równ. 5), a gaz płynie ze zbiornika, gdzie panuje wysokie ciśnienie do zbiornika, gdzie panuje niskie ciśnienie, a nie odwrotnie. Energia powierzchniowa (przy założeniu, że napięcie powierzchniowe jest stałe) jest tym niższa im mniejsza jest powierzchnia, zaś jedna duża kula ma mniejszą powierzchnię, niż dwie mniejsze o tej samej łącznej objętości. Układ dąży samorzutnie do obniżenia swojej

energii, a więc do utworzenia jednej dużej kuli. Jest też wyjaśnienie teologiczne (z przymrużeniem oka) – Mat25:29, Biblia ks. Wujka: Albowiem wszelkiemu mającemu będzie dane, i obfitować będzie, a temu, który nie ma, i to, co się zda mieć, będzie wzięte od niego.

3. Adsorpcja

Zdolność adsorbowania różnych substancji jest jedną z najważniejszych cech nanocząstek i została ona schematycznie przedstawiona na rys. 3. Siłą napędową adsorpcji są oddziaływania pomiędzy molekułami znajdującymi się w różnych fazach. Największe praktyczne znaczenie ma adsorpcja na powierzchni ciał stałych z roztworu i z fazy gazowej. Ze względu na ich specyfikę, adsorpcję z roztworu i z fazy gazowej omówimy w osobnych podrozdziałach, jakkolwiek występuje między nimi wiele podobieństw. Adsorpcja i absorpcja często występują wspólnie i nie zawsze łatwo je odróżnić. Warto podkreślić, że pojęcia te nie są synonimami, zaś termin sorpcja może oznaczać adsorpcję lub absorpcję.

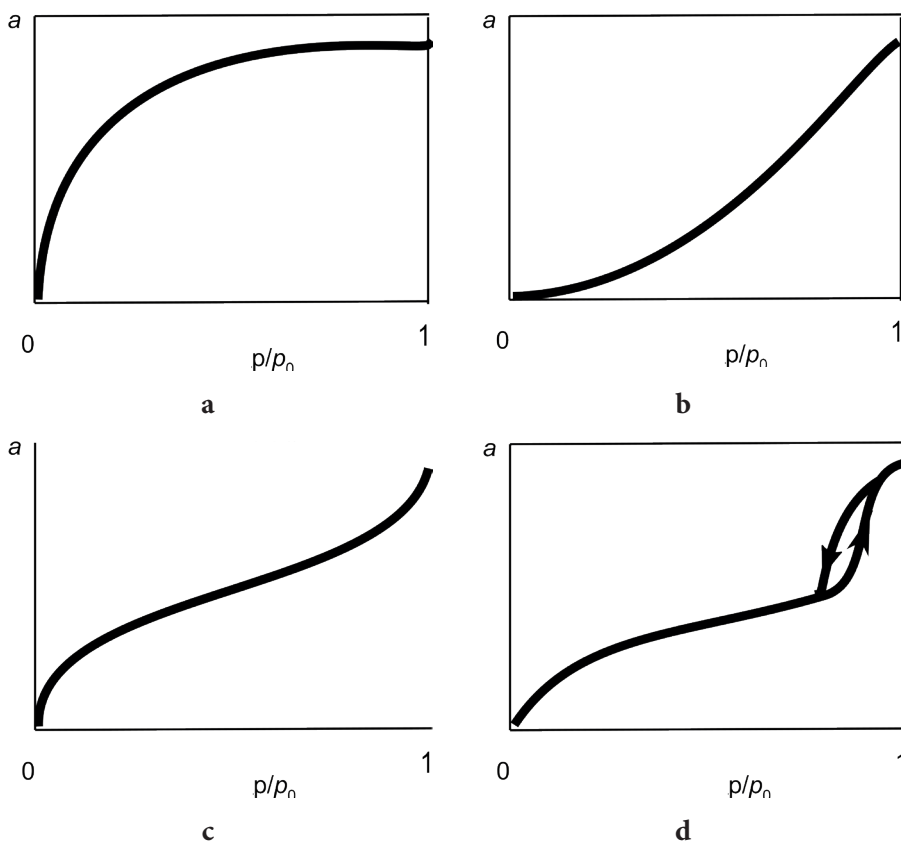
3.1. Adsorpcja gazów

Rozróżniamy adsorpcję fizyczną i chemiczną, przy czym nie jest to zero-jedynkowy podział, lecz użyteczny model. Za adsorpcję fizyczną odpowiadają siły dyspersyjne i jest ona mało specyficzna, tzn. dana substancja jest dobrym lub złym adsorbentem bez względu na adsorbat, zaś substancja łatwo adsorbująca się na jednym adsorbencie, adsorbuje się łatwo na innych. W odróżnieniu od niej adsorpcja chemiczna jest bardziej specyficzna tzn. dany adsorbent może wykazywać wielkie powinowactwo do jednego adsorbentu i małe powinowactwo do innego. W adsorpcji fizycznej struktura elektronowa adsorbentu niewiele się zmienia i właściwości molekuł zaadsorbowanych mają zbliżone właściwości do molekuł znajdujących się w głębi fazy. W adsorpcji chemicznej struktura elektronowa adsorbentu zmienia się znacznie, czego dowodzą badania spektroskopowe. Energia adsorpcji fizycznej nie przekracza 40 kJ/mol, zaś energia adsorpcji chemicznej może być znacznie wyższa i porównywalna z energią reakcji chemicznych. Adsorpcji fizycznej nie towarzyszy energia aktywacji (lub jest ona bardzo mała) i równowaga adsorpcyjna ustala się szybko, natomiast adsorpcji chemicznej towarzyszy energia aktywacji porównywalna z energią aktywacji reakcji chemicznych (kilkadziesiąt kJ/mol). Adsorpcja fizyczna jest zawsze odwracalna, co oznacza, że zmieniając warunki można spowodować desorpcję wcześniej zaadsorbowanych molekuł w przeciwieństwie do adsorpcji chemicznej, która może być odwracalna, ale nie musi. Adsorpcja fizyczna może być wielowarstwowa tzn. na wcześniej zaadsorbowanych

molekułach mogą się adsorbować kolejne, zaś adsorpcja chemiczna zachodzi tylko w jednej warstwie.

Izoterma adsorpcji to zależność ilości substancji zaadsorbowanej od jej stężenia w fazie gazowej. Ponieważ ilość zaadsorbowana silnie zależy od T , więc kontrola temperatury jest w badaniach adsorpcji bardzo ważna. Zarówno ilość substancji zaadsorbowanej, jak jej stężenie w fazie gazowej wyraża się w bardzo różnych jednostkach. Miarą stężenia składnika w fazie gazowej jest jego ciśnienie cząstkowe mierzone w Pa, jednak często stosuje się inne jednostki np. zamiast ciśnienia p podaje się p/p_0 , gdzie p_0 jest ciśnieniem pary nasyconej (w danej temperaturze). Rzadziej stosuje się jako miarę stężenia liczbę moli lub masę adsorbentu na jednostkę objętości. Zamiast ciśnienia cząstkowego składnika można też posłużyć się jego lotnością. Miarą ilości substancji zaadsorbowanej jest liczba moli lub masa adsorbentu przypadająca na jednostkę powierzchni adsorbentu. Ponieważ jednak nie zawsze znana jest powierzchnia właściwa adsorbentu, stosuje się także liczbę moli lub masę adsorbentu przypadającą na jednostkę masy adsorbentu. Są również stosowane jednostki niestandardowe, np. $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$, czyli objętość, jaką zajęłaby zaadsorbowana substancja w stanie gazowym w warunkach standardowych (STP=*standard temperature and pressure*). Termin „izoterma adsorpcji” zakłada, że badany układ znajduje się w stanie równowagi. Kilka typowych kształtów izoterm adsorpcji przedstawiono na rys. 11. Kształt izoterm adsorpcji zależy od adsorbentu (jego składu chemicznego i morfologii) i od adsorbentu. Na rys. 11a przedstawiono izotermę charakterystyczną dla adsorpcji jednowarstwowej. Przy małych ciśnieniach ilość zaadsorbowana wzrasta szybko, a następnie krzywa osiąga plateau tzn. wzrost ciśnienia powoduje jedynie nieznaczny wzrost ilości substancji zaadsorbowanej. Plateau interpretuje się jako osiągnięcie stanu nasycenia – na powierzchni nie ma już miejsca na kolejne molekuly adsorbentu.

Na rys. 11b przedstawiono izotermę charakterystyczną dla adsorpcji wielowarstwowej. Przy niewielkim ciśnieniu adsorpcja wzrasta bardzo powoli. Im wyższy stopień pokrycia powierzchni, tym szybciej wzrasta adsorpcja. W przedstawionym układzie molekuly adsorbentu łatwiej się adsorbują na innych molekułach adsorbentu, niż na „nagiej” powierzchni niepokrytej adsorbentem. Izoterma adsorpcji przedstawiona na rys. 11c jest połączaniem izoterm przedstawionych na rys. 11a i 11b. Przy niewielkim ciśnieniu mamy do czynienia z lokalnym plateau podobnym do plateau na rys. 11a, jednak przy większym ciśnieniu znów następuje wzrost adsorpcji. Ten wzrost tłumaczy się adsorpcją wielowarstwową, jednak w odróżnieniu od izoterm przedstawionych na rys. 11b, powinowactwo molekuł adsorbentu do „nagiej” powierzchni jest wyższe, niż do zaadsorbowanych molekuł tej samej substancji.



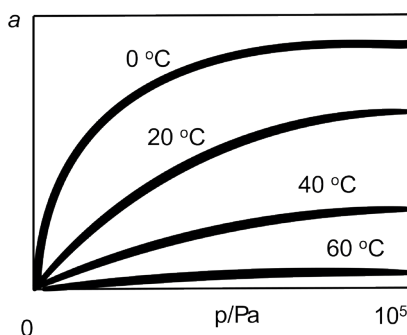
Rys. 11. *Izotermy adsorpcji gazu.*

Na rys. 11d przedstawiono podobną izotermę adsorpcji jak na rysunku 11c, z tą różnicą, że krzywa desorpcji różni się od krzywej adsorpcji. Oznacza to, że ilość zaadsorbowana zależy nie tylko od stanu układu, ale również od tego, na jakiej drodze ten stan został osiągnięty. Zjawisko histerezy adsorpcji jest bardzo powszechne i zostanie omówione później. Rys. 11 nie wyczerpuje wszystkich możliwych kształtów izoterm adsorpcji. Dotyczy on adsorpcji gazów, jednak podobne kształty izoterm adsorpcji występują przy adsorpcji z roztworu.

Zależność izoterm adsorpcji od temperatury przedstawiono na rys. 12. Wszystkie krzywe otrzymano dla tej samej pary adsorbent-adsorbat. Spadek ilości zaadsorbowanego gazu ze wzrostem temperatury jest ogólną regułą i świadczy o tym, że adsorpcja gazów jest egzotermiczna. Egzotermiczny charakter adsorpcji gazów wynika z następującej zależności:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9).$$

Ponieważ adsorpcja gazów jest procesem samorzutnym, więc jej energia Gibbsa ΔG jest ujemna, zaś entropia układu maleje wskutek adsorpcji, więc składnik $-T\Delta S$ po prawej stronie równ. 9 jest dodatni. Aby zatem prawa strona równ. 9 była ujemna, entalpia adsorpcji ΔH musi być ujemna. Należy podkreślić, że rys. 12 dotyczy fizycznej adsorpcji gazów, natomiast adsorpcja z roztworu może przy wzroście temperatury rosnąć lub maleć. Zależność przedstawiona na rys. 12 ma duże znaczenie praktyczne: przez podgrzanie adsorbenta do odpowiedniej temperatury można doprowadzić do praktycznie całkowitej desorpcji wcześniej zaadsorbowanego gazu.



Rys. 12. Izotermy fizycznej adsorpcji gazu w zależności od temperatury.

Zaproponowano wiele równań izoterm adsorpcji. Najprostszym z nich jest równanie Henry'ego, w którym ilość zaadsorbowana jest proporcjonalna do p . Analogiczna zależność (prawo Henry'ego) opisuje rozpuszczalność gazów w cieczach i podział substancji między dwie fazy ciekłe (prawo podziału Nernsta). Izotermy adsorpcji przedstawione na rys. 11 a, c i d można opisać równaniem Henry'ego w obszarze małych ciśnień ($p/p_0 < 0.1$), jednak w obszarze wysokich ciśnień równanie Henry'ego jest bardzo słabym przybliżeniem.

Najbardziej znanym równaniem izoterm adsorpcji jest równanie Langmuira. Izotermy adsorpcji na rys. 11a i 12 w przybliżeniu odpowiadają równaniu Langmuira. Przy małych ciśnieniach ilość zaadsorbowana wzrasta liniowo (równanie Henry'ego), a następnie izoterma adsorpcji dąży asymptotycznie do prostej poziomej. Taki przebieg izoterm adsorpcji można uzasadnić traktując adsorpcję jako następującą reakcję chemiczną:



gdzie S oznacza wolne miejsce na powierzchni, A – molekułę adsorbentu w fazie gazowej, zaś SA – miejsce aktywne z zaadsorbowaną na nim molekułą adsorbentu. Stała równowagi tej reakcji jest równa

$$K = [SA]/([S][A]) \quad (11)$$

(symbol substancji wzięty w nawias kwadratowy oznacza stężenie tej substancji). Duża wartość K świadczy o dużym powinowactwie molekuł adsorbentu do powierzchni adsorbenta. Biorąc pod uwagę, że

$$[S] + [SA] = a_m \quad (12)$$

(łączna liczba miejsc wolnych i zajętych na powierzchni jest stała), otrzymujemy następujące równanie izotermy adsorpcji:

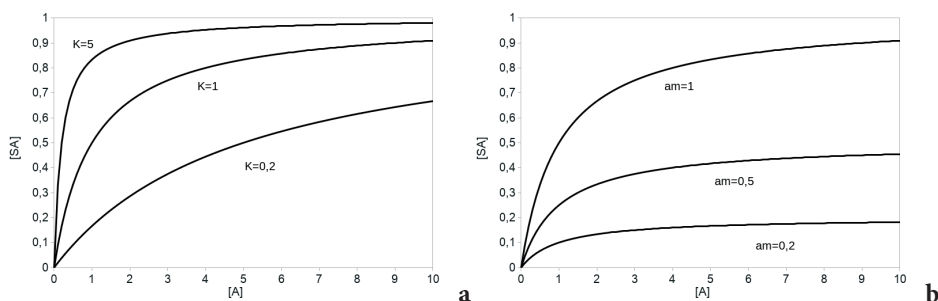
$$[SA] = a_m K[A]/(1+K[A]) \quad (13).$$

Jeżeli ciśnienie równowagowe adsorbentu jest małe ($[A] \ll 1/K$) to mianownik ułamka po prawej stronie równ. 13 jest bliski 1 i $[SA] = a_m K[A]$, a więc ilość zaadsorbowana jest proporcjonalna do ciśnienia równowagowego adsorbentu, czyli równ. Langmuira redukuje się do równania Henry'ego. Jeżeli ciśnienie równowagowe adsorbentu jest wysokie ($[A] \gg 1/K$) to mianownik ułamka po prawej stronie równania jest praktycznie równy $K[A]$ i $[SA] = a_m$, czyli ilość zaadsorbowana nie zależy od ciśnienia równowagowego adsorbentu (plateau na rys. 11a i 12). Ta zależność pozwala na eksperymentalne wyznaczenie a_m . Jeżeli $[SA] = 1/2 a_m$ (a_m wyznaczyliśmy wcześniej na podstawie plateau), to $K[A]=1$, a więc znając $[A]$ (ciśnienie równowagowe adsorbentu), obliczymy K . Jest to jeden ze sposobów wyznaczania parametrów równ. Langmuira z danych doświadczalnych. Ta metoda wymaga dużej liczby punktów doświadczalnych dla $[A] \gg 1/K$ i dla $[A] \approx 1/K$.

Równanie Langmuira można zapisać w alternatywnej postaci:

$$\theta = K[A]/(1+K[A]) \quad (14),$$

gdzie $\theta = [SA]/a_m$ jest stopniem pokrycia powierzchni ($0 < \theta < 1$). Rys. 13 przedstawia izotermy Langmuira przy stałej a_m i różnych K oraz przy stałej K i różnych a_m . Zauważmy, że w zakresie $[A]$ przedstawionym na rysunku, $[SA]$ na żadnej z krzywych nie zbliża się do plateau na tyle, aby można było wyznaczyć a_m bezpośrednio z przebiegu tych krzywych. Natomiast jeżeli znamy a_m , to prowadząc na rys. 13a prostą poziomą $[SA]=1/2 a_m$ otrzymamy punkty przecięcia tej prostej z izotermami Langmuira przy $[A]=1/K$.

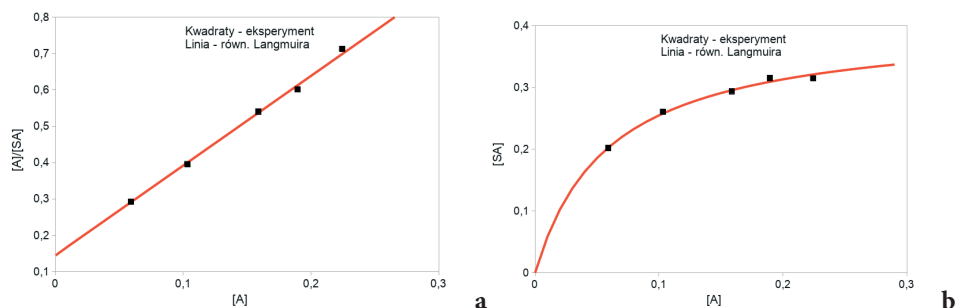


Rys. 13. Izotermy Langmuira: a) $a_m=1$, b) $K=1$.

Dysponując niewielką liczbą punktów doświadczalnych można wyznaczyć parametry równ. Langmuira korzystając z jego postaci liniowej np.

$$[A]/[SA] = 1/(a_m K) + 1/a_m [A] \quad (15).$$

Na rys. 14 przedstawiono procedurę dopasowania parametrów równania Langmuira na podstawie punktów doświadczalnych. Celowo dobrano punkty doświadczalne, które tylko w przybliżeniu odpowiadają równaniu Langmuira.



Rys. 14. Dopasowanie parametrów izoterm Langmuira do punktów doświadczalnych: a postać liniowa, b postać standardowa.

Punkty doświadczalne przedstawiamy w układzie współrzędnych $[A]/[SA] = f([A])$ i na podstawie dopasowanych parametrów równania liniowego wyznaczamy a_m i K . Przy okazji obliczamy współczynnik korelacji liniowej między $[A]/[SA]$ i $[A]$ (w przedstawionym przykładzie jest on >0.99) i na jego podstawie oceniamy, na ile zbiór punktów doświadczalnych faktycznie odpowiada równaniu Langmuira. Jest kilka różnych form liniowych równania Langmuira, np. $1/[SA]$ jest liniową funkcją $1/[A]$ i jeżeli punkty doświadczalne nie leżą dokładnie na linii odpowiadającej równ. 13, to każda z tych postaci liniowych może prowadzić do nieco innych wartości parametrów a_m i K .

Parametry a_m i K mogą się wyrażać w różnych jednostkach, zależnie od tego, w jakich jednostkach wyrażają się $[A]$ i $[SA]$. Parametr a_m wyraża się w takich jednostkach jak $[SA]$, zaś K wyraża się w takich jednostkach jak $1/[A]$.

Założenia poczynione przy wyprowadzeniu równ. Langmuira podsumowano w tabeli 6.

Tabela 6. Założenia poczynione przy wyprowadzeniu równ. Langmuira

cecha	opis
powierzchnia homogeniczna	na całej powierzchni stała K w równ. 13 jest jednakowa
adsorpcja zlokalizowana	zaadsorbowana molekula A jest związana z konkretnym miejscem na powierzchni. Może się zdesorbować, ale nie porusza się po powierzchni.

cecha	opis
adsorpcja bez bocznych oddziaływań	stała K nie zmienia się pod wpływem molekuł zaadsorbowanych wcześniej na powierzchni
adsorpcja w monowarstwie	zaadsorbowana molekula A blokuje miejsce na powierzchni i nie może się na nim zaadsorbować kolejna molekula A
adsorpcja jednego składnika	w praktyce zazwyczaj mamy do czynienia z mieszaninami różnych gazów

Model Langmuira wykorzystujemy w jednym z ćwiczeń laboratoryjnych (rozdz. 9). Izotermę Langmuira stosuje się także do interpretacji adsorpcji z roztworu.

Wbrew jednemu z założeń zaprezentowanych w tabeli 6, rzeczywiste powierzchnie ciał stałych są heterogeniczne. Kryształ można przedstawić jako wielościan, którego ściany leżą w płaszczyznach o różnych wskaźnikach Millera, a więc różnią się składem chemicznym (różne liczby atomów poszczególnych pierwiastków na jednostkę powierzchni). Nawet w pojedynczym, niezdefektowanym, makroskopowym kryształ, poszczególne ściany mają zatem różne liczby miejsc (S w równ. 10), na których mogą się adsorbować molekuly adsorbentu na jednostkę powierzchni, a w dodatku atomy poszczególnych pierwiastków mają różne otoczenie (atomy tego samego pierwiastka znajdujące się na powierzchni i w głębi fazy mają różne własności, a przez to różny wpływ na otaczające je atomy), a więc różne właściwości fizykochemiczne, w tym różne stałe K (równ. 11).

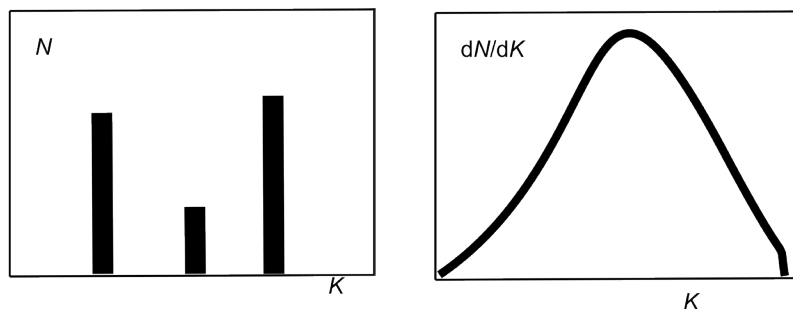


Rys. 15. Molekuly na powierzchni ścian kryształu o różnych indeksach Millera. Granica faz jest prostopadła do powierzchni rysunku.

W przykładzie przedstawionym na rys. 15 odległości między molekułami A znajdującymi się na powierzchni na rysunku b są większe, niż na rysunku a, a więc liczba molekuł A na jednostkę powierzchni na rysunku a jest większa, niż na rysunku b. Ponadto w najbliższym otoczeniu molekuły A na rysunku a jest 1 molekuła A, 2 molekuły A i 1 molekuła B, zaś w najbliższym otoczeniu molekuły A na rysunku b są 2 molekuły A i 2 molekuły B. Z drugiej strony molekuły A z drugiej warstwy wyróżnione kursywą na rysunku 15b, znajdują się bliżej powierzchni, niż molekuły A z drugiej warstwy na rysunku 15a. Dlatego też molekuły A z drugiej warstwy na rysunku 15 b, bardziej się różnią pod względem właściwości od molekuł w głębi fazy, niż molekuły A z drugiej warstwy na rysunku 15 a.

W małych kryształach, znaczna część atomów na poszczególnych ścianach kryształu leży na jego krawędziach i w narożach, przez co ich otoczenie jest inne, niż otoczenie innych atomów należących do tych ścian. Te miejsca powierzchniowe mają inną stałą K , niż reszta ściany. W realnych kryształach występują zanieczyszczenia (głównie na ich powierzchni), które także wpływają na stałą K bez względu na to, czy same atomy zanieczyszczeń są miejscami S w równ. 10, czy tymi miejscami są atomy innych pierwiastków znajdujące się w ich pobliżu. W kryształach występują defekty: wakanse, luki, atomy międzywęzłowe oraz dyslokacje i atomy na powierzchni położone w pobliżu tych defektów mają inne właściwości fizykochemiczne, niż pozostałe atomy.

Zamiast jednej wartości parametru K (równ. 11) dla całej powierzchni mamy więc pewną funkcję opisującą rozkład tego parametru. Abstrahując od zjawisk fizycznych, które odpowiadają za zmienność parametru K można rozpatrywać rozkłady ciągłe i dyskretne. Podobnie jak przy rozkładach wielkości cząstek (rys. 5) ten sam rozkład można przedstawić w postaci różniczkowej lub całkowej.



Rys. 16. Przykłady rozkładu parametru K w postaci różniczkowej: a) dyskretnego, b) ciągłego.

Dla rozkładu dyskretnego równanie izotermy adsorpcji można wyprowadzić podobnie jak dla powierzchni jednorodnej (równ. 10-13) z tą różnicą, że liczba parametrów (K i a_m) będzie większa, niż w równaniu Langmuira i np. w rozkładzie przedstawionym na rys. 16a wyniesie ona 6 (po 2 parametry dla każdego z 3 rodza-

jów miejsc adsorpcyjnych). O ile jednak wyprowadzenie teoretycznego równania dla znanych 6 parametrów jest proste, to określenie nieznanymi wartości 6 parametrów na podstawie danych doświadczalnych (rys. 14) jest praktycznie niemożliwe, zwłaszcza gdy wyniki doświadczalne odbiegają od modelu teoretycznego. Także rozkłady ciągłe (rys. 16 b) dają możliwość wyprowadzenia równania izotermy adsorpcji, o ile są one dane w postaci prostych równań z niewielką liczbą parametrów.

Właściwości adsorpcyjne powierzchni zależą nie tylko od funkcji rozkładu parametru K (rys. 16), ale też od topografii miejsc adsorpcyjnych. Trzy przykłady topografii przedstawiono na rys. 17.

```

AAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCCAAAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCC
AAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCCAAAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCC
AAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCCAAAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCC
AAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCCAAAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCC
AAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCCAAAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCC
AAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCCAAAAAABBBBBBBBBBCCCCCCCC a

ABABABABABABABABABAB      AABCBCBCACCACBCBCACC
BABABABABABABABABABAB      BBBBCACACABBBACACAA
ABABABABABABABABABAB      CBCBAAAACBCBBCCBBB
BABABABABABABABABABAB      AABCBCBAAACBCBBAAACA
ABABABABABABABABABAB      BCBACACABBBAAAACBCB
BABABABABABABABABABAB      BCBBAACBCBCCCCCCCC
ABABABABABABABABABAB      AAACBCBAAACBCBCCBCB
BABABABABABABABABABAB b   ACBCBAAAACCCBBBABABA c

```

Rys. 17. Topografia: a) płatowa, b) regularna, c) przypadkowa. A, B i C oznaczają różne rodzaje miejsc adsorpcyjnych. Granica faz w płaszczyźnie rysunku.

W topografii płatowej (rys. 17 a), można wyróżnić obszary, w których znajdują się wyłącznie miejsca adsorpcyjne jednego typu (A, B lub C). W topografii regularnej miejsca adsorpcyjne poszczególnych typów rozłożone są na całej powierzchni według pewnego wzoru, np. na rys. 17 b każde miejsce typu A jest otoczone czterema miejscami typu B, zaś każde miejsce typu B jest otoczone czterema miejscami typu A. W topografii przypadkowej (rys. 17 c) miejsca adsorpcyjne poszczególnych typów rozłożone są na całej powierzchni, ale brak jest takiej regularności.

Równanie izotermy adsorpcji Freundlicha ma charakter empiryczny:

$$x/m = K p^{1/n} \quad (16)$$

gdzie x jest masą zaadsorbowanego gazu, m masą adsorbenta, zaś K i n ($n > 1$) są parametrami, które można wyznaczyć przedstawiając równanie (16) w postaci liniowej:

$$\log x/m = \log K + 1/n \log p \quad (17).$$

Warto podkreślić, że jakkolwiek parametry opisujące powinowactwo między adsorbentem i adsorbentem w różnych izotermach adsorpcji oznaczamy tym samym symbolem K , to ich sens fizyczny jest różny i wyrażają się one w różnych jednostkach. Dotyczy to także innych parametrów występujących w równaniach izoterm adsorpcji. Oznaczanie różnych wielkości fizycznych tym samym symbolem może budzić słuszny niepokój dociekliwych czytelników. Może także prowadzić do nieporozumień, jednak w tym skrypcie uszanujemy długoletnią (choć trudną do zaakceptowania) tradycję.

W odróżnieniu od równania Langmuira (13), w równaniu Freundlicha (16) nie występuje plateau przy wysokich wartościach p ani fragment liniowy (równanie Henry'ego) przy niskich wartościach p . Ponieważ w równaniu Freundlicha występują tylko dwa parametry, można je jednoznacznie wyznaczyć nawet gdy dysponujemy tylko niewielką liczbą punktów doświadczalnych.

Rzeczywiste (oparte na danych empirycznych) izoterm adsorpcji wykazują często brak odcinka liniowego przy niskich wartościach p (jak w izotermie Freundlicha) oraz plateau przy wysokich wartościach p (jak w izotermie Langmuira), a w związku z tym, żadne z tych równań nie opisuje prawidłowo adsorpcji w całym zakresie p . W takich układach można zastosować empiryczne równanie izoterm adsorpcji Langmuira-Freundlicha (LF):

$$\theta = (Kp)^n / [1 + (Kp)^n] \quad (18).$$

W równaniu LF występują trzy parametry empiryczne (K , n i maksymalna ilość zaadsorbowanego gazu). W równaniu (18) pogodzono brak odcinka liniowego przy niskich wartościach p oraz plateau przy wysokich wartościach p . Równania (16-18) mają charakter empiryczny, jednak istnieje uzasadnienie teoretyczne: taki przebieg izoterm adsorpcji świadczy o heterogeniczności powierzchni, a im bardziej parametr n różni się od 1 tym bardziej heterogeniczna jest powierzchnia. Przy $n=1$ powierzchnia jest homogeniczna, zaś równanie 18 redukuje się do równ. 13.

W tabeli 6 przedstawiono założenia poczynione przy wyprowadzeniu równ. Langmuira, natomiast w tabeli 7 przedstawiono przykłady izoterm adsorpcji niespełniających tych warunków.

Tabela 7. Izoterm adsorpcji niespełniające założeń równ. Langmuira

adsorpcja	w odróżnieniu od	izoterma
mobilna	zlokalizowanej	Volmera, $Kp = \theta / (1 - \theta) \exp [\theta / (1 - \theta)]$
z bocznymi oddziaływaniami	bez bocznych oddziaływań	Frumkina, Fowlera-Guggenheima, $\theta = Kp \exp (\alpha \theta) / [1 + Kp \exp (\alpha \theta)]$
mobilna, z bocznymi oddziaływaniami	zlokalizowanej, bez bocznych oddziaływań	Hilla-de Boera, $Kp = \theta / (1 - \theta) \exp [\theta / (1 - \theta) - \alpha \theta]$
wielowarstwowa	w monowarstwie	Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)

W równaniach przedstawionych w tabeli 7, α jest parametrem związanym z energią bocznych oddziaływań, zaś znaczenia pozostałych symboli są podobne jak w równaniu Langmuira. Przy $\alpha=0$, równanie Frumkina redukuje się do równania Langmuira zaś równanie Hilla-de Boera redukuje się do równania Volmera.

Spśród izoterm adsorpcji wymienionych w tabeli 7, największe znaczenie ma izoterma BET (i jej warianty), która jest stosowana w standardowej metodzie wyznaczania powierzchni właściwej materiałów. W modelu BET zakłada się, że na zaadsorbowanych wcześniej molekułach gazu mogą się adsorbować kolejne molekuły, przy czym energia adsorpcji w warstwie drugiej i w warstwach kolejnych jest równa energii skraplania gazu. Taki model dobrze opisuje adsorpcję gazu w zakresie ciśnień od 0 do p_0 w jego temperaturze skraplania przy ciśnieniu atmosferycznym p_0 . W odróżnieniu od modeli zakładających adsorpcję w monowarstwie, pokrycie powierzchni θ w modelu BET może być wyższe niż 1, przy czym θ_{BET} (równe a/a_m , gdzie a oznacza ilość zaadsorbowanego gazu, a indeks dolny m oznacza monowarstwę) ma charakter uśredniony, tzn. przy danej wartości θ_{BET} pokrycie nie musi być równe na całej powierzchni. Podobnie jak w poprzednio omawianych modelach, a i a_m można wyrazić w różnych jednostkach, jednak w równaniach izoterm adsorpcji występuje ich stosunek θ będący liczbą bezwymiarową (tabela 7), więc parametry równania izoterm adsorpcji nie zależą od tego, w jakich jednostkach wyraża się a . Zmienną niezależną w równaniu izoterm adsorpcji BET jest p/p_0 , która to wielkość jest bezwymiarowa i przyjmuje wartości od 0 do 1 (przy $p/p_0=1$ gaz się skrapla i nie można odróżnić molekuł zaadsorbowanych od niezaadsorbowanych). Równanie izoterm adsorpcji BET:

$$\theta_{\text{BET}} = a/a_m = (1-p/p_0)^{-1} (K p/p_0) / [1 + (K-1) p/p_0] \quad (19)$$

ma dwa parametry (K i a_m), które można oszacować na podstawie danych doświadczalnych. W odróżnieniu od równania Langmuira i równań przedstawionych w Tabeli 7, stała K w równaniu BET jest bezwymiarowa. Przy małych wartościach p/p_0 równanie BET redukuje się do równania Henry'ego. Parametry równania BET wyznacza się w analogiczny sposób jak parametry równania Langmuira, tzn. korzystając z jego postaci liniowej:

$$(p/p_0)/[a(1-p/p_0)] = (a_m K)^{-1} + (K-1)(a_m K)^{-1} p/p_0 \quad (20).$$

W rzeczywistych układach, tylko dla niewielkich wartości p/p_0 (do ok. 0.3) $(p/p_0)/[a(1-p/p_0)]$ jest liniową funkcją p/p_0 . Dlatego też parametry równania BET oblicza się jedynie na podstawie początkowego odcinka izoterm adsorpcji (gdzie punkty doświadczalne faktycznie dają zależność liniową), a nie z danych otrzymanych w całym zakresie p/p_0 . Pojemność monowarstwy a_m wyznaczoną z parametrów równania liniowego (20) wykorzystuje się do wyznaczenia powierzchni właściwej adsorbentu. W tym celu należy pomnożyć a_m wyrażoną jako liczba molekuł adsorbentu przypadająca na 1 g adsorbentu przez „powierzchnię siadania”, czyli

powierzchnię, jaką zajmuje jedna zaadsorbowana molekula. Powierzchnia siadania zależy od rodzaju adsorbentu i od temperatury, np. dla azotu w temperaturze 77 K przyjmuje się 0.162 nm² na jedną molekulę N₂. W klasycznym równaniu BET nie ma ograniczenia liczby warstw adsorbentu, jakie mogą powstać na powierzchni, zaś wiele materiałów zawdzięcza swoją wysoką powierzchnię właściwą wąskim porom. W takich wąskich porach liczba warstw adsorbentu jest ograniczona przez rozmiary porów tzn. przy pewnej liczbie warstw pory są całkowicie wypełnione adsorbentem i brakuje miejsca na kolejne warstwy. Zaproponowano wariant równania BET, w którym liczba warstw adsorbentu jest ograniczona do n :

$$\theta = (1-p/p_0)^{-1} (K p/p_0) [1-(n+1)(p/p_0)^n + n (p/p_0)^{n+1}] / [1 + (K-1) p/p_0 - K(p/p_0)^{n+1}] \quad (21)$$

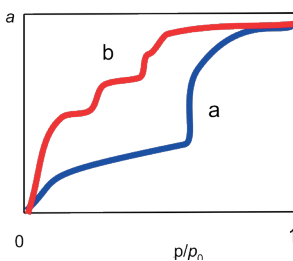
Równanie 21 jest zgodne z danymi doświadczalnymi w szerszym zakresie p/p_0 , niż klasyczne równanie BET (19) natomiast zawiera ono dodatkowy parametr n . Mamy więc do czynienia z typowym problemem występującym przy dopasowaniu parametrów równania do danych empirycznych: dodatkowy parametr w równaniu zmniejsza błąd dopasowania, natomiast zbyt wielka liczba parametrów uniemożliwia znalezienie parametrów tego równania jako jednoznacznego i stabilnego rozwiązania problemu odwrotnego. Dlatego też, pomimo swoich niedoskonałości, klasyczne równanie BET jest bardziej popularne, niż jego „ulepszona” wersja. Ograniczona liczba warstw adsorbentu na powierzchni ma istotny wpływ na przebieg izoterm adsorpcji jedynie wówczas, gdy n jest niewielką liczbą. Dla dużych wartości, np. $n=100$, równanie 21 redukuje się do równania 19 nawet przy stosunku p/p_0 bliskim jedności. Jeżeli więc pory w adsorbencie są dostatecznie szerokie (co najmniej kilkadziesiąt średnic molekuli adsorbentu), to nie ma potrzeby wprowadzania do równania BET poprawki na ograniczoną liczbę warstw adsorbentu na powierzchni.



Rys. 18. Wypełnienie długich, cylindrycznych, obustronnie otwartych porów adsorbentem przy adsorpcji (wzrost p) i desorpcji (spadek p).

Zarówno w równaniu BET (19) jak i w jego zmodyfikowanej wersji (21) zakłada się, że ilość zaadsorbowana zależy jedynie od p/p_0 , zaś nie zależy od drogi procesu. Adsorpcja gazu w wielu warstwach na porowatych adsorbentach przypomina skraplanie gazu w kapilarze, co zilustrowano na rys. 18. W miarę zapełniania powierzchni porów kolejnymi warstwami adsorbentu, efektywny promień porów

maleje, gdy zaś osiągnie kilka nm, to prężność pary nasyconej (ciśnienie gazowego adsorbentu w równowadze z adsorbentem na powierzchni) gwałtownie maleje, gdyż im więcej adsorbentu jest już na powierzchni (a więc im mniejszy jest efektywny promień kapilary) tym bardziej przesycona jest jego para przy danym ciśnieniu (Tabela 5), a więc tym większa jest siła napędowa adsorpcji. Przy rosnącym p/p_0 (krzywa adsorpcji) na ścianach porów powstaje więc coraz grubsza warstwa adsorbentu (rys. 18, $p \uparrow$) aż do całkowitego ich wypełnienia, przy czym wypełnienie ostatnich kilku nm następuje bez wzrostu p/p_0 . Kiedy jednak po całkowitym wypełnieniu porów adsorbentem, p/p_0 się obniża (krzywa desorpcji), to nie ma już powrotu do pokrycia całej powierzchni porów warstwą adsorbentu o równej grubości (rys. 18, $p \uparrow$). Układ przedstawiony na rys. 18, $p \uparrow$ ma większą powierzchnię ciecz-pary, niż układ na rys. 18, $p \downarrow$, a więc zmniejszenie ciśnienia w całkowicie zapełnionych porach prowadzi do wypełnienia porów przedstawionego na rys. 18, $p \downarrow$ wymagającego mniejszego nakładu energii. W hipotetycznej sytuacji, gdyby przy zmniejszeniu ciśnienia w całkowicie zapełnionych porach nieco poniżej p_0 powstała warstwa adsorbentu przedstawiona na rys. 18, $p \uparrow$, to równowagowa prężność pary adsorbentu nad tą warstwą byłaby znacznie niższa, niż p_0 i pory uległyby samorzutnie całkowitemu zapełnieniu. Inny rozkład adsorbentu w porach przy desorpcji, niż przy adsorpcji, można też wytłumaczyć na podstawie równ. 2 – dwa meniski na końcach dostatecznie długiej kapilary (rys. 18, $p \downarrow$) mają mniejszą powierzchnię (a więc mniejszą energię), niż cylindryczny kanał (rys. 18, $p \uparrow$). Różnica w sposobie wypełnienia porów przez adsorbent w zależności od tego, czy p/p_0 rośnie czy maleje skutkuje różnym przebiegiem krzywych adsorpcji i desorpcji. Zjawisko to nosi nazwę histerezy adsorpcji i zostało zilustrowane na rysunku 11 d, zaś gwałtowny wzrost θ przy niewielkim wzroście p/p_0 jest związany z kondensacją kapilarną. Aby jednak kondensacja kapilarna miała znaczny wpływ na przebieg izotermy adsorpcji, konieczna jest obecność w adsorbencie dużej liczby porów o jednakowej średnicy. W przeciwnym razie (pory o zróżnicowanych średnicach) kondensacja kapilarna spowoduje wzrosty i spadki w nachyleniu izotermy adsorpcji w szerokim zakresie p/p_0 zamiast jednego wyraźnego stromego odcinka w wąskim zakresie p/p_0 (rys. 19). Położenie stromego odcinka na osi p/p_0 zależy od średnicy porów: im węższe pory tym niższa wartość p/p_0 .



Rys. 19. Izoterma adsorpcji gazu na porowatych adsorbentach: a) pory o jednakowych średnicach, b) pory o zróżnicowanych średnicach.

W materiałach posiadających pory o jednakowych średnicach i kształtach można na podstawie położenia i kształtu pętli histerezy (rys. 11 d) określić nie tylko wielkość porów, ale też ich kształt (pory cylindryczne, płasko-równoległe, butelkowe itd.). W materiałach posiadających pory o zróżnicowanych średnicach można na podstawie izotermy adsorpcji (rys. 19, krzywa b) otrzymać histogram wielkości porów.

W izotermie adsorpcji Harkinsa-Jury (HJ) zaadsorbowana substancja traktowana jest jako warstwa cieczy na powierzchni ciała stałego. Zależność ilości substancji zaadsorbowanej od p/p_0 przedstawia równanie empiryczne:

$$\ln(p/p_0) = B - A/a^2 \quad (22),$$

gdzie A i B są stałymi, zaś równanie stosuje się w obszarze wysokich pokryć (powyżej 1 monowarstwy). Po przekształceniu otrzymujemy:

$$t = \{A'/[B' - \log(p/p_0)]\}^{1/2} \quad (23),$$

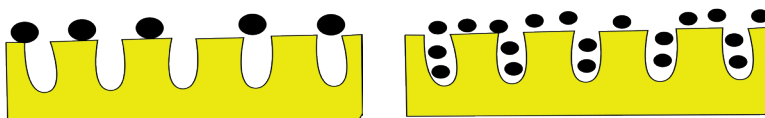
gdzie A' i B' są stałymi zależnymi wyłącznie od adsorbentu zaś niezależnymi od adsorbentu, natomiast t jest statystyczną grubością warstwy adsorbentu. Dla azotu w temperaturze 77 K, $A'=13.99 \text{ \AA}^2$ i $B'=0.034$. Na podstawie wykresu $a(t)$ można oszacować powierzchnię związaną z mikroporami. Szczegółowy opis metody (t-plot) znajduje się w rozdziale poświęconym ćwiczeniom laboratoryjnym. Podobny charakter i podobny zakres zastosowań jak izoterma HJ ma izoterma Frenkela-Halseya-Hilla:

$$\ln(p/p_0) = -A/a^r \quad (24),$$

gdzie A i r są stałymi, zaś typowa wartość r wynosi 3.

3.2. Fraktalny charakter adsorbentów

Adsorbenty o dużej powierzchni są często materiałami porowatymi. W rozdziale 3.1 przedstawiono uproszczone modele, w których pory są na tyle szerokie, że molekuły adsorbentu mogą je bez przeszkód penetrować. Takie szerokie pory określa się jako makropory (>50 nm średnicy) zaś nieco węższe – jako mezopory (2-50 nm). Natomiast mikropory (<2 nm średnicy) są na tyle wąskie, że duże molekuły się do tych porów nie zmieszczają. Zjawisko to zilustrowano na rys. 20.



Rys. 20. Adsorpcja molekuł o różnej wielkości na mikroporowatym adsorbencie.

Duże molekuly nie mieszczą się w porach i dla nich zewnętrzna powierzchnia adsorbenta jest jego całą dostępną powierzchnią zaś wewnętrzna powierzchnia porów jest niedostępna. Mniejsze molekuly adsorbują się także w porach i dla nich powierzchnią adsorbenta jest zarówno jego zewnętrzna powierzchnia, jak i wewnętrzna powierzchnia porów. Zjawisko zilustrowane na rys. 20 jest odpowiedzialne za różnice powierzchni właściwej materiałów mikroporowatych oznaczonej za pomocą różnych adsorbatów np. azotu i argonu. Dla adsorbentów makro- i mezoporowatych oznaczenie powierzchni właściwej za pomocą azotu i argonu daje zbliżone wyniki, natomiast dla adsorbentów mikroporowatych powierzchnia właściwa oznaczona za pomocą argonu (którego molekuly są mniejsze, niż molekuly azotu) jest znacznie większa.

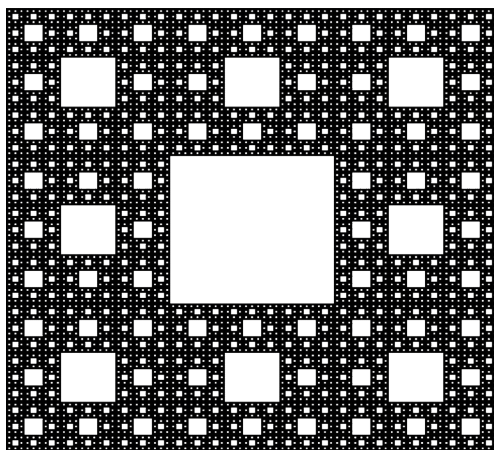
Bardziej wyrafinowanym modelem wyjaśniającym zależność powierzchni adsorbenta od wielkości molekuł adsorbentu jest przedstawienie adsorbentów jako fraktali.



Rys. 21. 20-letni orzech.

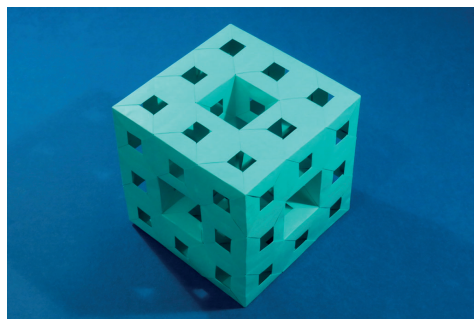
Fraktale są konstrukcjami matematycznymi inspirowanymi często spotykanym w przyrodzie zjawiskiem samopowtarzalności. Rys. 21 przedstawia drzewo: od głównego pnia odchodzą konary, z których każdy wygląda jak pomniejszone drzewo. Od konarów odchodzą gałęzie, które też są miniaturami całego drzewa, od gałęzi, boczne gałązki itd. Na rys. 21 można wyróżnić co najmniej 5 poziomów samopowtarzalności. W realnym świecie liczba poziomów jest ograniczona (np. przez wielkość molekuł) natomiast we fraktalach (konstrukcjach matematycznych) te poziomy można mnożyć w nieskończoność. Na rys. 22 przedstawiono dywan Sierpińskiego, który może być modelem zewnętrznej powierzchni porowatego adsorbenta. Kolorem czarnym oznaczono materiał adsorbenta, zaś białym – wejścia do porów. Dywan Sierpińskiego jest skonstruowany następująco: kwadrat

dzielimy na 9 małych kwadratów, środkowy usuwamy, a każdy z pozostałych 8 małych kwadratów dzielimy na 9 mniejszych. Z każdego z 8 podzielonych małych kwadratów usuwamy środkowy mniejszy kwadrat i tak dalej. Po każdym kroku tej procedury pole figury zmniejsza się o $1/9$ (usuwamy co dziewiąty najmniejszy kwadrat), więc po n krokach pole figury wynosi $(8/9)^n$ pola początkowego dużego kwadratu. Jeżeli więc podziały i usuwanie mniejszych kwadratów będziemy prowadzili w nieskończoność ($n \rightarrow \infty$), to przedstawiona figura będzie miała zerowe pole. Obwód figury otrzymanej z kwadratu o boku 1 po n krokach jest równy $4 + 1/2 \sum (8/3)^i$, gdzie sumowanie odbywa się od $i=1$ do n . Jeżeli więc podziały i usuwanie mniejszych kwadratów będziemy prowadzili w nieskończoność ($n \rightarrow \infty$), to przedstawiona figura będzie miała nieskończenie wielki obwód. Z drugiej strony można przyjąć, że po nieskończonej liczbie kroków figura o rozmiarze liniowym trzy razy większym ma miarę 8 razy większą (duży kwadrat składa się z 8 małych o identycznym kształcie). Odcinek, którego miara przy rozmiarze liniowym 3 razy większym jest 3 razy większa jest $\log_3 3 = 1$ -wymiarowy, kwadrat, którego miara przy rozmiarze liniowym 3 razy większym jest 9 razy większa jest $\log_3 9 = 2$ -wymiarowy, a sześcián, którego miara przy rozmiarze liniowym 3 razy większym jest 27 razy większa jest $\log_3 27 = 3$ -wymiarowy. Przez analogię, dywan Sierpińskiego jest $\log_3 8 = 1.89$ -wymiarowy. Ułamkowe liczby wymiarów otrzymane dla dywanu Sierpińskiego i podobnych figur były powodem nadania im nazwy „fraktale”.



Rys. 22. Dywan Sierpińskiego po 5 krokach.

Rys. 22 jest rozszerzeniem modelu przedstawionego na rys. 20 – im mniejsza molekuła adsorbatu tym więcej porów, wewnątrz których mogą się te molekuły adsorbować. W odróżnieniu od rys. 20, gdzie dostępna powierzchnia przyjmuje tylko dwie wartości (większa powierzchnia dla molekuł adsorbatu o średnicy poniżej progu i mniejsza dla większych molekuł), w modelu przedstawionym na rys. 22 dostępna powierzchnia może przyjmować wiele różnych wartości.



Rys. 23. *Gąbka Mengera po 2 krokach. Origami wykonał Michał Kosmulski.*

Trójwymiarowym analogiem dywanu Sierpińskiego jest gąbka Mengera przedstawiona na rys. 23. W pierwszym kroku sześciąt dzieli się na 27 małych sześciątów, z których usuwa się siedem (ze środka dużego sześciąt i ze środków jego ścian), po czym zostaje 20 małych sześciątów. W kolejnych krokach w analogiczny sposób dzieli się małe sześciąty otrzymane w poprzednim kroku i usuwa z każdego z małych sześciątów siedem mniejszych sześciątów. Po nieskończeniu wielkiej liczby kroków otrzymuje się figurę o nieskończenie wielkiej powierzchni i zerowej objętości, której wymiar fraktalny jest równy $\log_3 20 = 2.73$. Każda ściana gąbki przedstawionej na rys. 23 jest dywanem Sierpińskiego. Jeżeli adsorbent ma hierarchiczną strukturę porów podobną do kanałów w gąbce Mengera, to co prawda całkowita powierzchnia porów jest nieskończenie wielka, ale tylko część tej powierzchni jest dostępna. Im mniejsza molekula tym węższe pory może ona penetrować i tym większa powierzchnia i objętość porów może być zajmowana przez takie molekuly. W modelu fraktalnym powierzchnia porowatego adsorbenta nie jest więc stałą liczbą charakteryzującą dany adsorbent, lecz zmienną zależną od wielkości molekuł adsorbentu.

3.3. Adsorpcja z roztworu

Można rozpatrywać zjawisko adsorpcji z roztworu w dowolnym rozpuszczalniku (np. etanolu, benzenie), jednak ze względów praktycznych w tej książce najwięcej miejsca poświęcono roztworom wodnym. Woda jest najważniejszym rozpuszczalnikiem i adsorpcja z roztworów wodnych odgrywa wielką rolę zarówno w przyrodzie nieożywionej, w organizmach żywych, jak i w technice. Woda jest również niezwykłym rozpuszczalnikiem, tzn. jej właściwości znacznie się różnią od właściwości innych rozpuszczalników. Dlatego też wyniki badań adsorpcji z roztworów wodnych nie można bezpośrednio przenosić na adsorpcję z innych rozpuszczalników.

Molekuły w roztworze zachowują się podobnie jak molekuły gazu i modele stosowane w badaniach adsorpcji z roztworu wykorzystują to podobieństwo. Na przykład izotermy adsorpcji Langmuira (równ. 14) i Freundlicha (równ. 16) są często stosowane do opisu adsorpcji z roztworu. Z drugiej strony, między adsorpcją z roztworu wodnego i adsorpcją z fazy gazowej występują zasadnicze różnice:

- Adsorpcja z roztworu ma zawsze charakter konkurencyjny, tzn. aby zaadsorbowała się jedna molekula, inna musi się zdesorbować.
- W roztworze znajdują się jony. Ich adsorpcja prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej (dokładnie omówionej w następnym rozdziale), która wpływa na adsorpcję innych jonów i molekuł oraz na właściwości całego układu.
- Woda jest nie tylko rozpuszczalnikiem, ale może być też reagentem. Wiele adsorbentów wykazuje pewien stopień rozpuszczalności w wodzie lub z nią reaguje.
- W badaniach adsorpcji z roztworu stosuje się inne metody pomiarowe, niż w badaniach adsorpcji gazów.

O ile w opisie adsorpcji gazów posługiwaliśmy się ilością zaadsorbowanego gazu a (patrz np. rys. 11) lub pokryciem powierzchni θ (patrz np. tabela 7), to do opisu adsorpcji z roztworu bardziej odpowiedni jest nadmiar powierzchniowy Γ (patrz rys. 3 i tekst pod nim). Adsorpcja na granicy faz roztwór-powietrze powoduje zmianę napięcia międzyfazowego, zgodnie z równaniem:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (25),$$

gdzie μ_i jest potencjałem chemicznym składnika i . Sumowanie po prawej stronie równ. 25 dotyczy substancji w roztworze, zaś napięcie międzyfazowe można łatwo zmierzyć. Na granicy faz między rozcieńczonym roztworem zawierającym jedną substancję rozpuszczoną i powietrzem zgodnie z równaniem Gibbsa:

$$\Gamma = -1/RT [d\gamma/d \ln(c/c_0)]_T \quad (26),$$

gdzie c jest stężeniem substancji rozpuszczonej, zaś $c_0=1$ mol/L. Nadmiar powierzchniowy Γ substancji rozpuszczonej na granicy faz roztwór-powietrze jest dodatni, gdy pochodna po prawej stronie jest ujemna, tzn. gdy dana substancja obniża napięcie powierzchniowe zaś ujemny – gdy dana substancja podwyższa napięcie powierzchniowe. Wiele związków organicznych obniża napięcie powierzchniowe wody (co jest związane z ich dodatnią adsorpcją na granicy faz roztwór-powietrze), zaś sole nieorganiczne podwyższają napięcie powierzchniowe wody (co jest związane z ujemną adsorpcją jonów na granicy faz roztwór-powietrze). Są również substancje, np. cukry, które mają bardzo mały wpływ na napięcie powierzchniowe wody nawet przy wysokich stężeniach rzędu kilku % wagowych. Adsorpcja jest zjawiskiem bardzo powszechnym i może wystąpić nawet w czystym rozpuszczalniku. Na przykład w czystej wodzie znajdują się jony wodorowe, których adsorpcja na granicy faz woda-powietrze jest ujemna.

Sytuacja komplikuje się w układzie wieloskładnikowym, w którym poszczególne substancje rozpuszczone mogą ulegać dodatniej lub ujemnej adsorpcji, a więc ich wpływ na napięcie powierzchniowe (równ. 25) może się wzajemnie kompensować.

Równania 25 i 26 są związane ze spontaniczną minimalizacją energii powierzchniowej układu (równ. 2), która może nastąpić przez obniżenie A , ale również poprzez obniżenie γ dzięki adsorpcji.

4. Podwójna warstwa elektryczna (PWE)

Zjawiska omówione w tym rozdziale są bardzo powszechne i występują na granicach faz roztwór-powietrze, ciecz-ciecz oraz roztwór-ciało stałe, przy czym ciało stałe może być zarówno przewodnikiem jak i izolatorem prądu.

4.1. Granica faz Hg-roztwór elektrolitu

Ze względu na ograniczone możliwości pomiarowe w układach zawierających nanocząstki, omówimy teraz układ modelowy Hg-roztwór elektrolitu. Układ ten nie zawiera nanocząstek (które stanowią główny temat tego skryptu), natomiast dzięki wynikom uzyskanym w układzie modelowym, opracowano modele PWE, które z powodzeniem można stosować w innych układach. Rtęć jest metalem, a więc przewodnikiem prądu, dzięki czemu za pomocą analizatora elektrochemicznego można zmierzyć prąd ładowania elektrody rtęciowej i zmiany jej potencjału. Hg jest również cieczą, a więc można równocześnie zmierzyć napięcie międzyfazowe rtęć-roztwór. Kropla rtęci przyjmuje kształt gładkiej kuli i w odróżnieniu od stałych elektrod metalicznych (które charakteryzują się na ogół mniejszą lub większą chropowatością), znając jej rozmiary geometryczne można obliczyć jej powierzchnię. Ponadto jest metalem na tyle szlachetnym, że w zakresie okna elektrochemicznego wody praktycznie nie zachodzi roztwarzanie rtęci i nie ma ono wpływu na mierzony przepływ prądu. Ze względu na wysoki nadpotencjał wydzielania gazów na rtęci, woda nie ulega elektrolizie w szerszym zakresie potencjałów, niż teoretyczne okno elektrochemiczne wody. Dzięki tym niezwykłym właściwościom granica faz Hg-roztwór elektrolitu była pierwszym układem, w którym szczegółowo zbadano właściwości podwójnej warstwy elektrycznej, zaś otrzymane wyniki rozszerzono później na inne układy.

W naładowanej elektrodzie rtęciowej, ładunek elektryczny znajduje się przy powierzchni elektrody, a nie w głębi fazy. Ładunki jednoimienne wzajemnie się odpychają, więc takie właśnie położenie ładunku elektrycznego zapewnia minimalizację energii układu. Z tego samego powodu ładunek elektryczny jest równomiernie rozłożony na całej powierzchni. Oczywiście ładunki elektryczne w metalach związane są z obecnością elektronów, a więc mają charakter ziarnisty, jednak

ze względu na ruchliwość elektronów, wygodnym przybliżeniem jest przyjęcie, że ładunek elektryczny rtęci ma charakter ciągły. Ładunek elektryczny znajdujący się w rtęci przyciąga przeciwnie naładowane jony z roztworu (przeciwjony) zaś odpycha jony jednoimienne (kojony). Jest to zjawisko bardzo złożone:

- Jony są nie tylko przyciągane i odpychane przez naładowaną rtęć, ale też przyciągają i odpychają się wzajemnie.
- Naładowana elektroda wpływa na orientację dipolowych molekuł wody, a przez to pośrednio na adsorpcję jonów.
- Maksymalne stężenie jonów w pobliżu elektrody i minimalna odległość, na jaką jony mogą się zbliżyć do elektrody zależą od rozmiarów poszczególnych jonów.
- Obok przyciągania i odpychania elektrostatycznego, występuje także specyficzna adsorpcja (chemisorpcja) jonów, dzięki której na naładowanej powierzchni mogą adsorbować się (w ograniczonym zakresie potencjałów) także jony o tym samym znaku.
- Skoro przy powierzchni Hg znajduje się nadmiar przeciwjonów, to ze względu na warunek elektroneutralności, w roztworze pozostaje nadmiar kojonów. Nie są one równomiernie rozłożone w całej objętości roztworu, lecz gromadzą się one blisko powierzchni Hg (choć dalej od powierzchni, niż przeciwjony). Warstwa podwójna jest więc raczej warstwą potrójną: ładunek w rtęci, przeciwjony w roztworze przy powierzchni i kojony nieco dalej od powierzchni.

Związek między polem elektrycznym i napięciem międzyfazowym na granicy faz metal-roztwór elektrolitu wyraża równanie Lippmana (uwaga – było paru znanych naukowców o tym samym lub podobnym nazwisku):

$$(d\gamma/dE)_{\mu} = -\sigma_0 \quad (27),$$

gdzie γ jest napięciem międzyfazowym na granicy faz metal-roztwór, E jest potencjałem elektrycznym metalu zaś σ_0 jest jego powierzchniową gęstością ładunku (wyrażoną w C/m²). Równanie 27 wynika bezpośrednio z równ. 25, gdyż potencjały (elektro)chemiczne jonów zależą od potencjału elektrycznego, zaś σ_0 jest proporcjonalna do nadmiaru powierzchniowego jonów. Równanie 27 można zróżniczkować stronami:

$$(d^2\gamma/dE^2)_{\mu} = \Xi \quad (28).$$

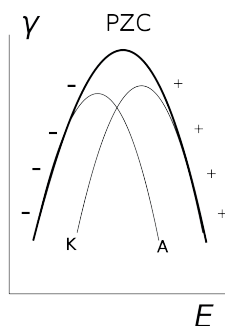
Dociekliwy czytelnik zauważył zapewne, że w równaniu 28 pojemność przypadającą na jednostkę powierzchni oznaczono symbolem Ξ , zaś w wielu podręcznikach używa się symbolu C . Dzięki oznaczeniu innemu, niż „tradycyjne” unikniemy niefortunnej sytuacji, w której ten sam symbol (C) oznacza dwie różne wielkości, tzn. pojemność (w F) i pojemność przypadającą na jednostkę powierzchni (w F/m²).

Jeżeli pojemność podwójnej warstwy elektrycznej przypadająca na jednostkę powierzchni Ξ jest stała, to

$$\gamma = \gamma_{\max} - 1/2 \Xi (E - E_{\max})^2, \quad (29),$$

gdzie indeks dolny max oznacza położenie maksimum krzywej elektrokapilarnej na osi E oraz wartość γ w maksimum tej krzywej.

Krzywa elektrokapilarna przedstawiająca zależność napięcia międzyfazowego roztwór elektrolitu-rtęć od potencjału elektrody rtęciowej przybiera więc kształt odwróconej paraboli przedstawionej na rys. 24.



Rys. 24. Zależność napięcia międzyfazowego Hg-roztwór od potencjału Hg. Pogrubiona krzywa: elektrolit obojętny, krzywa K – specyficzna adsorpcja kationów, krzywa A – specyficzna adsorpcja anionów.

Wierzchołek paraboli, czyli maksimum elektrokapilarne odpowiada punktowi zerowego ładunku (PZC, *point of zero charge*) rtęci. Kiedy Hg nie jest naładowana, nie przyciąga ona ani anionów, ani kationów. Prawa gałąź krzywej elektrokapilarnej to dodatnio naładowana powierzchnia Hg, na której adsorbują się aniony. Im dalej od PZC tym większy nadmiar powierzchniowy anionów, a więc tym mniejsze napięcie międzyfazowe (równ. 25). Lewa gałąź krzywej elektrokapilarnej na rys. 24 to ujemnie naładowana powierzchnia Hg, na której adsorbują się kationy. Im dalej od PZC tym większy nadmiar powierzchniowy kationów, a więc tym mniejsze napięcie międzyfazowe. Wiele elektrolitów daje bardzo zbliżone krzywe elektrokapilarne, a w szczególności zgodne wartości $\gamma_{\max}$ i $E_{\max}$ (równ. 29). Takie elektrolity nazywamy elektrolitami obojętnymi, zaś adsorpcja jonów tych elektrolitów nosi nazwę adsorpcji niespecyficznej. Kationy i aniony elektrolitu obojętnego adsorbują się dzięki ich przyciąganiu elektrostatycznemu przez przeciwnie naładowaną powierzchnię Hg. W odróżnieniu od niespecyficznej, występuje także adsorpcja specyficzna, czyli chemisorpcja jonów. Niektóre kationy i aniony mogą adsorbować się na elektrycznie obojętnej powierzchni rtęci, a nawet (w ograniczonym zakresie

potencjałów) na powierzchni o jednoimiennym ładunku. Na rys. 24 porównano krzywe elektrokapilarne Hg przy adsorpcji niespecyficznej (krzywa pogrubiona) oraz przy specyficznej adsorpcji anionów (krzywa A). Jeżeli potencjał elektryczny Hg jest dostatecznie niski (ujemny), to pomimo zdolności anionów do chemisorpcji, ich odpychanie elektrostatyczne od powierzchni jest na tyle silne, że aniony się nie adsorbują, a o napięciu międzyfazowym decyduje niespecyficzna adsorpcja kationów. Dlatego też w obszarze bardzo niskich potencjałów, krzywa A pokrywa się z krzywą elektrokapilarną elektrolitu obojętnego. Jeżeli potencjał elektryczny Hg jest lekko ujemny (zbliżony do zera), to obok dodatniej niespecyficznej adsorpcji kationów zachodzi także dodatnia specyficzna adsorpcja anionów. Zgodnie z równaniem 25 napięcie międzyfazowe przy jednoczesnej dodatniej adsorpcji kationów i anionów jest więc niższe od napięcia międzyfazowego przy tym samym stężeniu elektrolitu obojętnego. Gdy potencjał elektryczny Hg jest dodatni, oddziaływania specyficzne zwiększają adsorpcję anionów i nadmiar powierzchniowy anionów adsorbujących się specyficznie jest wyższy, niż nadmiar powierzchniowy anionów adsorbujących się niespecyficznie. Dlatego też specyficzna adsorpcja bardziej obniża napięcie międzyfazowe, niż niespecyficzna. Obniżenie napięcia międzyfazowego w zakresie średnich i wysokich potencjałów skutkuje przesunięciem maksimum elektrokapilarnego w kierunku niskich potencjałów i obniżeniem $\gamma_{\max}$ (równ. 29). Innymi słowy, specyficzna adsorpcja anionów powoduje przesunięcie PZC w kierunku niższych potencjałów. Ponieważ specyficzna adsorpcja danego anionu może być silniejsza lub słabsza, więc też przesunięcia PZC są różne dla różnych anionów: im silniejsza specyficzna adsorpcja anionu tym większe przesunięcie (przy stałym stężeniu anionów). Analogicznie, specyficzna adsorpcja kationów (rys.24) powoduje przesunięcie PZC w kierunku wyższych potencjałów, tym większe im silniejsza jest specyficzna adsorpcja kationów.

4.2. Granica faz izolator-roztwór elektrolitu

W rozdziale 4.1 przedstawiono podwójną warstwę elektryczną w układzie Hg-roztwór elektrolitu. W podobny sposób ładunek elektryczny jest rozłożony w układach, w których zamiast rtęci występują metale szlachetne, np. Au i Pt. Różnica polega na tym, że nie można bezpośrednio zmierzyć napięcia międzyfazowego stały metal-roztwór. Przewodnictwo elektryczne ciała stałego nie jest warunkiem koniecznym do tego, by na jego powierzchni powstał ładunek elektryczny. Również powierzchnie ciał stałych – izolatorów prądu są naładowane elektrycznie. Różnica w stosunku do elektrody Hg polega na tym, że nie można bezpośrednio zmierzyć napięcia międzyfazowego ciała stałe-roztwór, prądu ładowania izolatora ani zmiany jego potencjału elektrycznego. Dysponujemy natomiast innymi meto-

dami pomiaru, które potwierdzają, że podwójna warstwa elektryczna na granicy faz izolator-roztwór elektrolitu jest zbudowana podobnie do PWE w układzie Hg-roztwór tzn.

- Ładunek elektryczny znajduje się na powierzchni (a nie w głębi fazy).
- W roztworze w pobliżu naładowanej powierzchni gromadzą się przeciwjony – tym więcej przeciwjonów im wyższa wartość bezwzględna potencjału powierzchni. Potencjał powierzchni zależy od aktywności jonów potencjałotwórczych w roztworze i w ten sposób możemy go regulować (w odróżnieniu od Hg, której ładunek powierzchniowy reguluje się za pomocą zewnętrznego źródła prądu).
- W roztworze elektrolitu obojętnego PZC nie zależy od rodzaju i stężenia elektrolitu.
- Specyficzna adsorpcja jonów prowadzi do przesunięcia PZC. Jednakże w odróżnieniu od rtęci, na granicy faz izolator-roztwór elektrolitu:
- Nośnikami ładunku nie są elektrony, lecz jony.
- Nośniki ładunku mogą przechodzić z fazy stałej do roztworu i odwrotnie.
- Powierzchnie ciał stałych nie są gładkie, lecz chropowate i wymiary geometryczne nie wystarczają do określenia wielkości ich powierzchni.
- Powierzchnie ciał stałych są na ogół heterogeniczne i ładunek jest na nich rozłożony bardziej lub mniej nierównomiernie.
- Wiele ciał stałych, w tym tzw. substancje nierozpuszczalne, wykazuje niewielką, ale mierzalną rozpuszczalność.

4.3. Modele PWE

Pojemność makroskopowego płaskiego kondensatora przypadająca na jednostkę powierzchni jest równa

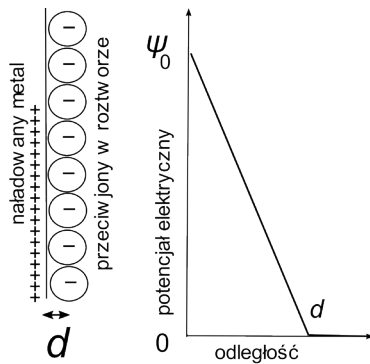
$$\Xi = \varepsilon_0 \varepsilon_r / d \quad (30),$$

gdzie ε_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, ε_r jest względną przenikalnością elektryczną materiału znajdującego się między okładkami kondensatora, zaś d jest odległością między okładkami.

Podwójną warstwę elektryczną można przedstawić jako molekularny kondensator (rys. 25), którego okładki stanowią ładunek powierzchniowy (np. rtęci) i ładunek przeciwjonów w przypowierzchniowej warstwie roztworu. Jony mają rozmiary porównywalne z grubością kondensatora molekularnego, lecz ich ładunki będziemy na ogół traktowali jako ładunki punktowe znajdujące się w geometrycznym środku danego jonu. Wartość Ξ tego kondensatora obliczona z równ. 30 jest równa wartości zmierzonej, gdy jako d użyjemy promienia uwodnionego przeciwjonu, i przyjmiemy (w obrębie PWE) wartość ε_r od 2 do 20,

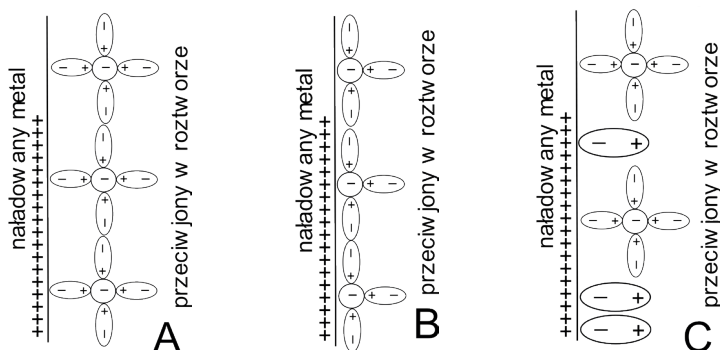
a więc niższą, niż ϵ_r wody (80). Niską wartość ϵ_r wody w pobliżu naładowanej powierzchni tłumaczy się orientacją dipolowych molekuł wody wymuszoną przez pole elektryczne. Płyn złożony ze zorientowanych molekuł wody zachowuje się w polu elektrycznym inaczej, niż „normalna” woda, w której orientacja poszczególnych molekuł jest przypadkowa i szybkozmienna. Przenikalność elektryczna jest w zasadzie wielkością charakteryzującą makroskopowe ilości substancji, a nie poszczególne molekuły lub warstwy o grubości molekularnej. O ile więc pomiar i interpretacja ϵ_r w makroskopowym kondensatorze wypełnionym substancją izotropową nie budzą wątpliwości, to w przypadku warstw o grubości rzędu 1 nm, otrzymuje się różne wartości ϵ_r zależnie od metody doświadczalnej i sposobu interpretacji wyników, a także od gęstości ładunku powierzchniowego (im większy ładunek tym większy stopień uporządkowania molekuł wody). Ponadto, przejście między warstwą powierzchniową wody a „normalną” wodą w głębi fazy nie jest skokowe, lecz ma ono charakter ciągły – im dalej od naładowanej powierzchni tym mniej właściwości wody odbiegają od właściwości wody w głębi fazy. Przy takiej interpretacji zamiast stosowania (np. w równ. 30) jednej wartości ϵ_r wody w pobliżu naładowanej powierzchni powinniśmy raczej przedstawić ϵ_r wody jako ciągłą funkcję odległości od powierzchni. Po tym wyjaśnieniu nie powinny dziwić różne wartości ϵ_r wody w pobliżu naładowanej powierzchni podawane w literaturze. Warto też pamiętać, że zastosowanie pojęcia „przenikalność elektryczna” w badaniach PWE wykracza poza jego normalne znaczenie.

Najprostszy model PWE przedstawiono na rys. 25. W modelu Helmholtza wszystkie przeciwjony znajdują się w jednakowej odległości d od powierzchni. W modelu tym nie bierze się pod uwagę różnicy w rozmiarach ładunków elektrycznych w rtęci (przenoszonych przez elektrony) i w roztworze (przenoszonych przez jony), wskutek której na jednostce powierzchni po stronie rtęci może zmieścić się większy ładunek, niż po stronie roztworu. Efekt ten pokazano schematycznie na rys. 25. Nie wzięto także pod uwagę kjonów, których stężenie w roztworze zależy od odległości od powierzchni. Potencjał elektryczny spada liniowo od ψ_0 przy samej powierzchni do 0 w odległości d od powierzchni, przy czym naturalnym punktem odniesienia ($\psi=0$) jest potencjał elektryczny w głębi roztworu. Potencjały elektryczne, o których jest mowa w tym rozdziale są potencjałami Volty mierzonymi pomiędzy punktami znajdującymi się w tej samej fazie (w tym wypadku w roztworze). Skok potencjału na granicy faz (w tym wypadku Hg-roztwór) i potencjał Galvaniego (ϕ) są odrębnymi zagadnieniami i nie będą tu omawiane. Biorąc pod uwagę, że wartości ψ_0 często przekraczają 100 mV zaś promienie zaadsorbowanych jonów są na ogół mniejsze niż 1 nm, w pobliżu naładowanej powierzchni metalu panuje natężenie pola elektrycznego rzędu 10^8 - 10^9 V/m. Są to bardzo wysokie wartości, przekraczające wytrzymałość elektryczną (odporność na przebicie) większości dielektryków stosowanych w produkcji makroskopowych kondensatorów.



Rys. 25. Model Helmholtza.

Pomimo szeregu upraszczających założeń, obliczenia oparte na modelu Helmholtza dają wyniki zgodne z doświadczeniem, gdy stężenie elektrolitu jest dostatecznie wysokie. Rys. 25 pomija molekuły wody, które mają duży wpływ na właściwości PWE. Wpływ ten zilustrowano na rys. 26. Jony w roztworze są uwodnione, a orientacja molekuł wody w powłoce hydratacyjnej jonu zależy od znaku ładunku jonu. Na rys. 26 przedstawiono tylko jedną warstwę molekuł wody wokół jonów natomiast w rzeczywistości orientacja molekuł wody wokół jonów nie ogranicza się do jednej warstwy. W modelu przedstawionym na rys. 26a, zaadsorbowane przeciwjony zachowują swoje powłoki hydratacyjne, a więc ich środki znajdują się stosunkowo daleko od powierzchni. W modelu przedstawionym na rys. 26b, przeciwjony w procesie adsorpcji częściowo tracą swoje powłoki hydratacyjne (od strony powierzchni), a więc środki przeciwjonów znajdują się bliżej powierzchni, niż na rys. 26a. W modelach przedstawionych na rys. 26a i 26b, zaadsorbowane przeciwjony zajmują całą powierzchnię. W modelu przedstawionym na rys. 26c, molekuły wody konkurują z przeciwjonami o miejsce na powierzchni.

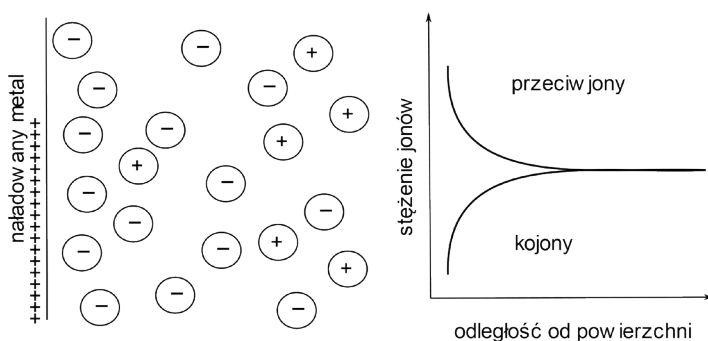


Rys. 26. Rola molekuł wody w adsorpcji przeciwjonów: A – cała powierzchnia zajęta przez uwodnione przeciwjony; B – cała powierzchnia zajęta przez częściowo uwodnione przeciwjony; C – konkurencja między uwodnionymi przeciwjonami i molekułami wody.

Modele przedstawione na rys. 26 nie wyczerpują wszystkich możliwości i nie wykluczają się wzajemnie, np. część zaadsorbowanych przeciwjonów może być zhydratyzowana (rys. 26a), a pozostałe – częściowo zdehydratyzowane (rys. 26b). Efektywna grubość kondensatora molekularnego przyjmuje wówczas wartość pośrednią pomiędzy promieniem jonu zhydratyzowanego i zdehydratyzowanego. Również konkurencyjna adsorpcja molekuł wody może zachodzić w połączeniu z adsorpcją przeciwjonów zhydratyzowanych (rys. 26c) lub częściowo zdehydratyzowanych.

Czytelnicy mogą być zaskoczeni, że „swobodne” molekuly wody przedstawiono na rys. 26c jako większe, niż molekuly wody w warstwach hydratacyjnych przeciwjonów. Jest to celowy zabieg przypominający, że woda hydratacyjna ma większą gęstość (a więc mniejszą objętość molekularną), niż „zwykła” woda. Zagadnienie to wykracza poza ramy tego skryptu i nie będzie to szczegółowo omawiane. Ze względu na wielowarstwowy charakter powłok hydratacyjnych jonów, trudno jednoznacznie odróżnić „swobodne” molekuly wody zaadsorbowane na powierzchni od molekuł wchodzących w skład powłok hydratacyjnych zaadsorbowanych jonów. Na ogół stosuje się uproszczony model przedstawiony na rys. 25 i rola molekuł wody w procesie adsorpcji przeciwjonów jest pomijana.

Stosowalność modelu przedstawionego na rys. 25 jest ograniczona ze względu na wzmiankowane w rozdz. 4.1 wzajemne odpychanie przeciwjonów oraz przyciąganie kocationów przez zaadsorbowane na powierzchni przeciwjony. Oddziaływania te prowadzą do powstania warstwy dyfuzyjnej przedstawionej na rys. 27, w której zarówno stężenie przeciwjonów, jak i kocationów jako funkcja odległości od powierzchni zmienia się w sposób ciągły tzn. od wartości średniej w głębi roztworu do maksymalnej (dla przeciwjonów) lub minimalnej, ale niekoniecznie zerowej w odległości d od powierzchni. Obszar w odległości mniejszej niż d od powierzchni jest wolny od jonów (ze względu na ich rozmiary).

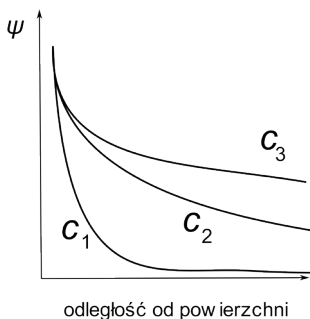


Rys. 27. Warstwa dyfuzyjna.

Podobnie jak w modelu Helmholtza, także w modelu warstwy dyfuzyjnej można potraktować naładowaną powierzchnię metalu w kontakcie z roztworem jako kondensator molekularny. Od strony roztworu okładką tego kondensatora

jest sumaryczny ładunek wynikający z dodatniego nadmiaru powierzchniowego przeciwjonów i ujemnego nadmiaru powierzchniowego kocationów zwany ładunkiem dyfuzyjnym. Jeżeli znamy funkcje opisujące rozkłady stężeń jonów w pobliżu naładowanej powierzchni przedstawione na rys. 27, to potrafimy również określić, w jakiej odległości od powierzchni znajduje się środek ciężkości ładunku dyfuzyjnego. Wygodnym modelem warstwy dyfuzyjnej jest kondensator zastępczy, w którym cały ładunek dyfuzyjny jest umieszczony w swoim środku ciężkości (w stałej odległości od powierzchni).

Rozkład potencjału elektrycznego w pobliżu naładowanej powierzchni wynikający z modelu warstwy dyfuzyjnej przedstawia rys. 28. Różni się on od odpowiedniego rozkładu w modelu Helmholtza (rys. 25), jednak przy dostatecznie wysokim stężeniu elektrolitu, zastosowanie modelu warstwy dyfuzyjnej prowadzi do gwałtownego spadku potencjału i obniżenia go praktycznie do zera w odległości od powierzchni rzędu promienia przeciwjonu, podobnie jak w modelu Helmholtza.



Rys. 28. Rozkład potencjału elektrycznego w pobliżu naładowanej powierzchni w zależności od stężenia elektrolitu c , $c_1 > c_2 > c_3$.

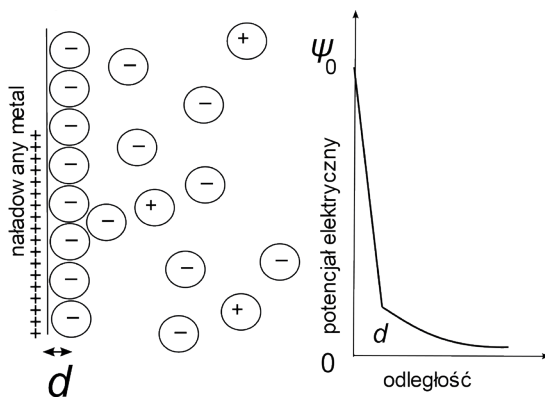
Im większe stężenie elektrolitu, tym bliżej naładowanej powierzchni znajduje się środek ciężkości przeciwaładunku w roztworze. W tym sensie mówimy o cienkiej warstwie podwójnej, gdy stężenie elektrolitu jest wysokie lub grubej warstwie podwójnej, gdy stężenie elektrolitu jest niskie. W modelu warstwy dyfuzyjnej Gouya-Chapmana przyjęto, że jony są ładunkami punktowymi, a ich stężenia c w zależności od potencjału elektrycznego ψ opisuje równ. Boltzmanna (uwaga! – jest wiele równań o tej nazwie):

$$c = c_0 \exp(-ze_0\psi/kT), \quad (31),$$

gdzie c_0 jest stężeniem jonów w głębi roztworu ($\psi=0$), z jest ładunkiem jonu, e_0 jest ładunkiem elementarnym, zaś k ($=R/N_A$) jest stałą Boltzmanna. Przy tych upraszczających założeniach można otrzymać równanie analityczne opisujące rozkład ładunków i potencjałów w pobliżu naładowanej powierzchni, a także obliczyć pojemność elektryczną PWE (która zależy od stężenia elektrolitu). Dla niskich

wartości ψ_0 i niskiego stężenia elektrolitu, model Gouya-Chapmana daje wyniki zgodne w danymi eksperymentalnymi.

Model Sterna łączy model Helmholtza z modelem warstwy dyfuzyjnej (rys. 29). W modelu Sterna podwójną warstwę elektryczną stanowią dwa kondensatory molekularne połączone szeregowo. Jeden z kondensatorów składa się z naładowanej powierzchni metalu i warstwy przeciwjonów znajdujących się w stałej odległości od tej powierzchni, podobnie jak w modelu Helmholtza (rys. 25). W tym obszarze spadek potencjału jako funkcji odległości jest liniowy i stromy. Drugi z kondensatorów składa się z tejże warstwy przeciwjonów (zwanej warstwą wewnętrzną lub warstwą Sterna) i warstwy dyfuzyjnej (zewnętrznej), w której stężenia przeciwjonów i kationów są ciągłymi funkcjami odległości od powierzchni (rys. 29). Również w modelu Sterna można przyjąć założenia stosowane w modelu Gouya-Chapmana (np. równ. 31), a następnie obliczyć pojemność warstwy dyfuzyjnej.



Rys. 29. Model Sterna.

Wyżej przedstawione modele dotyczą w zasadzie elektrolitów obojętnych, tzn. układów, w których za rozkład stężeń jonów w pobliżu naładowanej powierzchni odpowiada przyciąganie lub odpychanie elektrostatyczne (pogrubiona krzywa na rys. 24). Gdy jony adsorbują się specyficznie (rys. 24), potrzebne są bardziej skomplikowane modele, które zostaną przedstawione w dalszej części skryptu.

4.4. Powierzchnia AgI

Modele PWE opisane w rozdz. 4.3 stosują się także do PWE na granicy faz dielektryk-roztwór, pomimo innego mechanizmu powstawania ładunku powierzchniowego i innych metod badawczych stosowanych w tych układach. Jako układ modelowy omówimy granicę faz AgI-roztwór, zaś przedstawione tu rozważania stosują się do wielu innych układów, w których (trudno rozpuszczalne) ciało

stałe kontaktuje się z roztworem. W odróżnieniu od powierzchni makroskopowej kropli rtęci (rozdz. 4.2), AgI może tworzyć nanocząstki. Typowe średnice cząstek koloidalnego AgI są rzędu 20-50 nm, ale można także uzyskać cząstki o średnicy poniżej 10 nm.

AgI jest solą trudno rozpuszczalną w wodzie, zaś jego iloczyn rozpuszczalności

$$K_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \quad (32)$$

jest stały w danej temperaturze, tzn. nie zależy od stężeń Ag^+ , I^- i innych jonów w roztworze, ani od ilości stałego AgI. Uwaga! W tym skrypcie pomijamy różnicę między iloczynem rozpuszczalności wyrażonym za pomocą stężeń (równ. 32) i za pomocą aktywności jonów. Posługując się stężeniami unikamy wprowadzania trudnych pojęć, które są tylko pośrednio związane z głównym tematem skryptu, natomiast aby uzyskać w pełni poprawne wyniki należy się posługiwać raczej aktywnościami niż stężeniami.

Stała wartość K_{AgI} oznacza, że wystarczy zmierzyć $[\text{Ag}^+]$, zaś $[\text{I}^-]$ można obliczyć z równ. 32 lub odwrotnie. Do pomiaru $[\text{Ag}^+]$ i $[\text{I}^-]$ w bardzo szerokim zakresie stężeń służy elektroda jonoselektywna.

Zacznijmy od dyspersji AgI w czystej wodzie lub w roztworze elektrolitu, np. KNO_3 , którego jony nie tworzą trudno rozpuszczalnych soli z jonami Ag^+ i I^- . Mogłoby się wydawać, że zgodnie z równaniem reakcji:



w roztworze nasyconym znajdzie się jednakowa ilość jonów Ag^+ i I^- , zaś cząstki AgI będą elektrycznie obojętne. W rzeczywistości nasycony roztwór AgI zawiera więcej jonów Ag^+ niż jonów I^- . Wynika to z preferencyjnej hydratacji jonów Ag^+ w roztworze w stosunku do jonów I^- – kationy metali są na ogół mniejsze niż aniony i wytwarzają wokół siebie silniejsze pole elektryczne, a więc są także silniej hydratowane. W konkretnym przypadku AgI promienie jonowe wynoszą odpowiednio 206 pm dla anionu I^- i 129 pm dla kationu Ag^+ . W roztworze nasyconym znajduje się więc nadmiar jonów Ag^+ , zaś nadmiar jonów I^- pozostaje na powierzchni, która jest naładowana ujemnie. „A co z warunkiem elektroobojętności i ze stechiometrią?” – spyta uważny czytelnik. Nadmiar jonów I^- na powierzchni jest bardzo mały w stosunku do łącznej liczby jonów w nanocząstce, a tym bardziej w cząstce o wymiarach makroskopowych – odpowiada paru ładunkom elementarnym na jedną nanocząstkę AgI złożoną z miliona jonów i kilkudziesięciu ładunkom elementarnym na jedną cząstkę złożoną z miliarda jonów. W takich naładowanych cząstkach stosunek atomowy $\text{Ag}:\text{I}$ wynosi więc 1,0000... z dokładnością do kilku miejsc po przecinku. Gdy cząstki AgI są w kontakcie z roztworem, warunek elektroobojętności jest zachowany, gdyż ujemny ładunek cząstek jest zrównoważony przez nadmiar kationów znajdujących się w przypowierzchniowej warstwie roztworu. Jeżeli rozpatrujemy cząstki AgI w kontakcie z czystą wodą (teoretycznie

możliwe, lecz w praktyce trudne do realizacji), to nadmiarowe kationy w powierzchniowej warstwie roztworu są głównie jonami Ag^+ . Jeżeli rozpatrujemy cząstki AgI w kontakcie z roztworem KNO_3 , to nadmiarowe kationy w powierzchniowej warstwie roztworu są głównie jonami K^+ , których stężenie jest o kilka rzędów wyższe, niż stężenie jonów Ag^+ w nasyconym roztworze AgI . Kiedy taką naładowaną ujemnie cząstkę AgI próbujemy oddzielić od roztworu to, bez względu na zastosowaną technikę (sączenie, dekantacja), w kontakcie z cząstką pozostaje zawsze cienka warstewka roztworu zawierająca nadmiar kationów, których ładunek równoważy ujemny ładunek powierzchni. W czasie suszenia kationy te tworzą z jonami I^- sól (AgI lub KI). Podsumowując – nie ma sprzeczności pomiędzy obecnością ładunku na powierzchni AgI a stechiometrycznym składem cząstek AgI i warunkiem elektroobojętności. Podobnie jak w przypadku ładunku elektronowego rtęci, nadmiarowe jony odpowiedzialne za ładunek cząstek AgI znajdują się na ich powierzchni, a nie w głębi kryształów.

Równowaga pomiędzy krystalicznym AgI i jonami w roztworze ma charakter dynamiczny – w roztworze znajduje się stała liczba jonów Ag^+ i I^- , ale nie są to stale te same jony. Jony z kryształów przechodzą do roztworu, a w tym czasie inne jony z roztworu osadzają się na powierzchni. Dlatego też nadmiar jonów I^- na powierzchni można interpretować jako wyższą adsorpcję jonów I^- , niż jonów Ag^+ na powierzchni AgI lub jako selektywne ługowanie jonów Ag^+ (w stosunku do jonów I^-) z kryształów AgI . Te dwa mechanizmy tworzenia ładunku powierzchniowego AgI są nierozróżnialne.

Dotychczas rozpatrywaliśmy cząstki AgI w kontakcie z jego nasyconym roztworem w wodzie lub w roztworze KNO_3 i ładunek powierzchniowy był ujemny. Ponieważ AgI jest izolatorem prądu, więc nie możemy wpływać na jego ładunek powierzchniowy poprzez zewnętrzne źródło prądu, jak to czyniliśmy w przypadku elektrod metalicznych (rys. 24). Możemy natomiast wpływać na ładunek powierzchni AgI dodając do roztworu AgNO_3 lub KI (obie sole dobrze rozpuszczają się w wodzie). W zasadzie chodzi o dodanie jonów Ag^+ lub I^- , ale musimy wprowadzić te jony w postaci elektroobojętnych soli. Ze względu na stałość iloczynu rozpuszczalności AgI (równ. 32), zwiększenie stężenia jonów Ag^+ w roztworze poprzez dodatek AgNO_3 prowadzi do zmniejszenia stężenia jonów I^- , zaś zwiększenie stężenia jonów I^- w roztworze poprzez dodatek KI prowadzi do zmniejszenia stężenia jonów Ag^+ . Uwaga – w tym skrypcie pomijamy wpływ rozpuszczalnych anionowych kompleksów jodkowych srebra oraz jonów powstających wskutek dysocjacji wody na ładunek elektryczny w układzie AgI -roztwór. W rzeczywistości opisywane zjawiska są bardziej skomplikowane niż tu przedstawiono, jednak przy pH bliskim 5 i stężeniach AgNO_3 lub KI poniżej 10^{-3} M, wpływ zjawisk innych niż adsorpcja jonów Ag^+ lub I^- na potencjał powierzchniowy AgI jest zaniedbywalnie mały.

W nasyconym roztworze AgI zawierającym także KNO_3 , do którego dodano AgNO_3 jest nadmiar jonów Ag^+ w stosunku do jonów I^- . We wszystkich typach izoterm adsorpcji (rys. 11), wzrost stężenia adsorbentu prowadzi do wyższej jego adsorpcji. Dlatego też, im wyższe stężenie AgNO_3 (a przez to niższe stężenie jonów I^-) w roztworze, tym większy nadmiar jonów Ag^+ , a mniejszy nadmiar jonów I^- na powierzchni AgI, a powierzchnia uzyskuje ładunek dodatni (wskutek dodatniej adsorpcji kationów), tym większy im wyższe jest stężenie AgNO_3 . Z kolei, im wyższe stężenie KI (a przez to niższe stężenie jonów Ag^+) w roztworze, tym większy jest nadmiar jonów I^- , a mniejszy nadmiar jonów Ag^+ na powierzchni AgI i powierzchnia uzyskuje ładunek ujemny (wskutek dodatniej adsorpcji anionów), tym większy im wyższe jest stężenie KI.

Można także dobrać pewne (niewielkie) stężenie AgNO_3 , przy którym nadmiarowe stężenie jonów Ag^+ (w stosunku do jonów I^-) „zrównoważy” większe powinowactwo jonów I^- , niż jonów Ag^+ do powierzchni AgI i dzięki temu adsorpcja anionów i kationów będzie jednakowa, a ładunek powierzchni AgI – zerowy. Takie stężenie AgNO_3 (ściślej – jonów Ag^+ , gdyż anion ma tu drugorzędne znaczenie), nosi nazwę PZC (punkt zerowego ładunku). Zauważmy, że na rys. 24 przedstawiającym naładowaną powierzchnię Hg, PZC jest określony jako odpowiedni potencjał elektryczny.

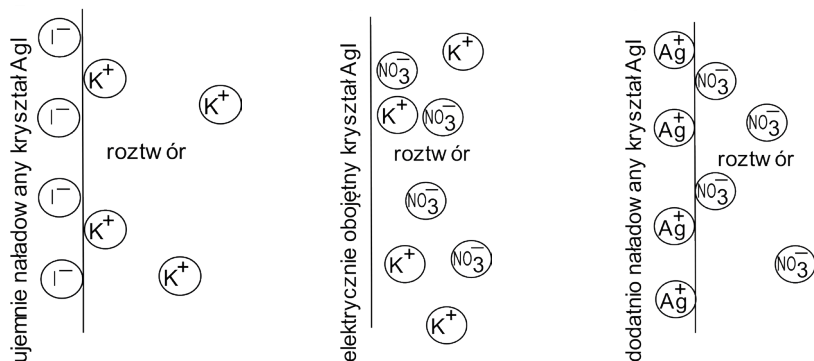
Ze względu na wyżej opisaną szczególną rolę jonów Ag^+ i I^- w stosunku do ładunku powierzchni AgI, jony te nazywamy jonami potencjałotwórczymi. Para jonów potencjałotwórczych jest przypisana do konkretnej powierzchni, np. jony jodkowe są jonami potencjałotwórczymi w stosunku do powierzchni AgI, ale nie są nimi w stosunku do powierzchni TiO_2 . W odróżnieniu od jonów potencjałotwórczych inne jony, np. K^+ i NO_3^- , nie wpływają bezpośrednio na potencjał powierzchni AgI, lecz gromadzą się w pobliżu przeciwnie naładowanej powierzchni dzięki przyciąganiu elektrostatycznemu. Elektrolit złożony z takich jonów, np. KNO_3 , nazywamy elektrolitem obojętnym, analogicznie do elektrolitów obojętnych omawianych wyżej w związku z granicą faz Hg-roztwór.

W badaniach ładunku powierzchni AgI nie możemy się posłużyć metodami badawczymi, jakie się stosuje w badaniach ładunku powierzchni Hg (rys. 24), natomiast dysponujemy zupełnie innymi narzędziami. Równowagowe stężenie jonów potencjałotwórczych w roztworze można zmierzyć za pomocą elektrody jonoselektywnej. Jeżeli badamy koloidalny AgI posiadający dużą powierzchnię właściwą (patrz tab. 1), to nawet niewielka zmiana ilości zaadsorbowanych jonów potencjałotwórczych na jednostkę powierzchni spowoduje dużą zmianę ich stężenia w roztworze. Z różnicy pomiędzy ilością dodanego do roztworu AgNO_3 lub KI a ilością obliczoną na podstawie stężenia równowagowego jonów Ag^+ lub I^- w roztworze można obliczyć ilość jonów zaadsorbowanych na powierzchni AgI, a więc także jego powierzchniową gęstość ładunku σ_0 .

Rys. 1 pokazuje, że właściwości fizykochemiczne przy przejściu przez granicę faz (gdy spojrzymy na nią w skali mikro) nie zmieniają się skokowo lecz istnieje obszar o grubości paru molekuł, który znacząco różni się od obu sąsiadujących faz. Dlatego też dopuszcza się pewną dowolność w zdefiniowaniu płaszczyzny wyznaczającej granicę faz. W przypadku granicy AgI-roztwór, „nadmiarowe” jony I^- na powierzchni AgI, powodujące jej ujemny ładunek, można potraktować jako część fazy AgI (jony Ag^+ uległy selektywnemu wylugowaniu) lub jako część roztworu, podobnie jak na rys. 25 (jony I^- zostały zaadsorbowane). Przyjmijmy tę pierwszą konwencję, tzn. fazę stałą stanowi AgI łącznie z nadmiarowymi jonami Ag^+ lub I^- znajdującymi się na jego powierzchni. Konwencja ta znacząco odróżnia powierzchnię AgI od wcześniej omawianej powierzchni Hg:

- Ładunki elektryczne (jony) przechodzą granicę faz AgI-roztwór, w odróżnieniu od granicy Hg-roztwór (gdzie nośnikiem ładunku są elektrony, które nie przechodzą przez granice faz).
- Granica faz AgI-roztwór jest ruchoma: adsorpcja jonów przesuwają ją w kierunku roztworu, zaś ich desorpcja lub selektywne ługowanie jonów – w kierunku kryształu.

Elektrycznie obojętną i naładowaną powierzchnię AgI w kontakcie z roztworem KNO_3 przedstawia rys. 30. Zastosowano model PWE zbliżony do modelu Sterna, tzn. nadmiar przeciwjonów w stosunku do stężenia w głębi roztworu występuje zarówno w warstwie zwartej, jak i dyfuzyjnej. W obrębie kryształu przedstawiono tylko te jony, które są „nadmiarowe” w stosunku do stechiometrycznego stosunku Ag:I równego 1:1, i które odpowiadają za ładunek powierzchniowy, zaś pozostałe jony pominięto dla większej przejrzystości. Te „nadmiarowe” jony stanowią niewielki ułamek wszystkich jonów na powierzchni AgI i jeszcze mniejszy ułamek wszystkich jonów w całym kryształ. W elektrycznie obojętnym kryształ AgI stosunek Ag:I wynosi dokładnie 1:1 i na rysunku nie zaznaczono żadnych jonów w obrębie kryształu. W roztworze w sąsiedztwie naładowanych powierzchni także przedstawiono tylko te jony, które występują w nadmiarze w porównaniu z głębią roztworu. Dla ujemnie naładowanej powierzchni są to głównie jony K^+ . W pobliżu ujemnie naładowanej powierzchni AgI jest też nadmiar jonów Ag^+ (w stosunku do ich stężenia w głębi roztworu), ale ze względu na małą rozpuszczalność AgI, stężenie jonów Ag^+ w całym roztworze, w tym w jego przypowierzchniowej warstwie, jest znikomo małe w porównaniu ze stężeniem jonów K^+ , a nawet w porównaniu ze stężeniem kocationów (anionów NO_3^-). Podobnie, w pobliżu dodatnio naładowanej powierzchni AgI jest nadmiar przeciwjonów, w tym głównie anionów NO_3^- . W pobliżu elektrycznie obojętnej powierzchni, stężenia jonów K^+ i NO_3^- są sobie równe, ale nie muszą być one równe stężeniom tych jonów w głębi roztworu.



Rys. 30. Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz AgI-roztwór KNO_3 .

Równanie Nernsta łączy stężenie równowagowe jonów potencjałotwórczych z potencjałem powierzchniowym:

$$\psi_0 = (p_{\text{Ag}} - p_{\text{Ag}}^{\text{PZC}}) \ln(10) RT/F \quad (34),$$

gdzie p_{Ag} oznacza minus logarytm dziesiętny z równowagowego stężenia jonów Ag^+ w roztworze, $p_{\text{Ag}}^{\text{PZC}}$ oznacza minus logarytm dziesiętny z równowagowego stężenia jonów Ag^+ w roztworze, przy którym ładunek powierzchni AgI jest zerowy, R jest stałą gazową, a F – stałą Faradaya. Równanie (34) można zapisać w równoważnej postaci:

$$\psi_0 = (p_{\text{I}} - p_{\text{I}}^{\text{PZC}}) \ln(10) RT/F \quad (35).$$

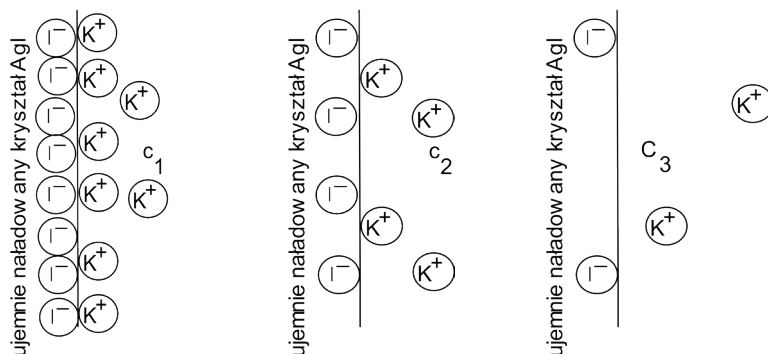
Ponieważ $\ln(10)$, R i F są stałe, wyrażenie $\ln(10) RT/F$ występujące w równ. 34 i 35 zastępuje się często jego wartością liczbową, która dla temperatury 25 °C wynosi 59 mV, $p_{\text{Ag}}^{\text{PZC}}$ dla AgI wynosi 5.6, zaś $p_{\text{I}}^{\text{PZC}}$ jest związany z $p_{\text{Ag}}^{\text{PZC}}$ równaniem 32.

Powierzchniowa gęstość ładunku AgI jest związana z nadmiarami powierzchniowymi jonów potencjałotwórczych:

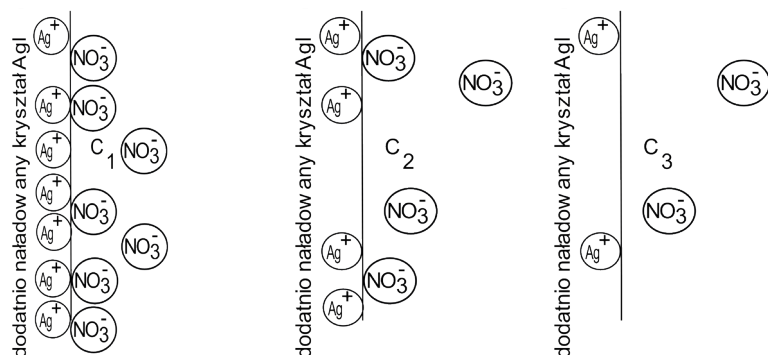
$$\sigma_0 = F (\Gamma_{\text{Ag}^+} - \Gamma_{\text{I}^-}) \quad (36).$$

Dzięki równaniom 34-36 możemy na podstawie wielkości mierzalnych (stężenia równowagowe jonów potencjałotwórczych w roztworze i ich nadmiary powierzchniowe) obliczyć ψ_0 i σ_0 jodku srebra, a więc wielkości elektryczne, którymi posłużyliśmy się do opisu granicy faz Hg-roztwór. Stosując wielkości elektryczne dla układu AgI-roztwór (lub bardziej ogólnie – dielektryk-roztwór) możemy porównać te układy z układem Hg-roztwór, jak również zaadaptować dla układów dielektryk-roztwór nomenklaturę, symbole i modele PWE, które wprowadziliśmy wcześniej dla układu Hg-roztwór, posługując się odmiennymi metodami eksperymentalnymi.

Powierzchniowa gęstość ładunku zależy nie tylko od stężenia jonów potencjałotwórczych, ale też od stężenia elektrolitu obojętnego. Zjawisko to zilustrowano na rys. 31 i 32.



Rys. 31. Ujemnie naładowana powierzchnia AgI przy stałym stężeniu równowagowym jonów I^- i zmiennym stężeniu KNO_3 , $c_1 > c_2 > c_3$.



Rys. 32. Dodatnio naładowana powierzchnia AgI przy stałym stężeniu równowagowym jonów Ag^+ i zmiennym stężeniu KNO_3 , $c_1 > c_2 > c_3$.

Rysunki 31 i 32 pokazują, że przeciwjony w roztworze stabilizują ładunek powierzchniowy, tzn. przy wysokim stężeniu KNO_3 zarówno dodatni ładunek AgI spowodowany adsorpcją jonów Ag^+ , jak i ujemny ładunek AgI spowodowany adsorpcją jonów I^- jest wysoki (przy stałym stężeniu jonów potencjałotwórczych). Wynik ten można interpretować w ten sposób, że przy wyższym stężeniu KNO_3 mamy więcej przeciwjonów wokół jonów potencjałotwórczych zaadsorbowanych na powierzchni, co powoduje, że aktywność tych zaadsorbowanych jonów (w tym ich skłonność do przechodzenia do roztworu) jest mniejsza. Można też powiedzieć, że obecne przy powierzchni przeciwjony przyciągają „nadmiarowe” jony potencjałotwórcze znajdujące się na powierzchni i w ten sposób zapobiegają

przechodzeniu tych jonów do roztworu wskutek ich odpychania przez inne „nadmiarowe” jony potencjałotwórcze.

Innymi słowy, gdy stężenie elektrolitu obojętnego (np. KNO_3) maleje ($c_1 > c_2 > c_3$), to:

- na dodatnio naładowanej powierzchni $\sigma_0(c_1) > \sigma_0(c_2) > \sigma_0(c_3)$ przy stałym pAg,
- na ujemnie naładowanej powierzchni $|\sigma_0(c_1)| > |\sigma_0(c_2)| > |\sigma_0(c_3)|$ przy stałym pI.

Jedynie w PZC ($\sigma_0 = 0$), σ_0 nie zależy od stężenia elektrolitu obojętnego. O ile wartość bezwzględna σ_0 przy stałym pAg rośnie ze stężeniem KNO_3 , to ψ_0 nie zależy od stężenia KNO_3 (równ. 34). Potencjał elektryczny AgI jako funkcja odległości od powierzchni zachowuje się podobnie jak dla Hg (rys. 28), tzn. dla wysokich stężeń KNO_3 potencjał spada do zera w niewielkiej odległości od powierzchni, zaś dla niskich stężeń KNO_3 potencjał spada powoli z odległością od powierzchni.

4.5. Tlenki metali i inne powierzchnie amfoteryczne

Dla powierzchni tlenków metali jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ i OH^- . Są one zawsze obecne w wodzie jako produkty jej dysocjacji, i analogicznie do równ. 34 możemy obliczyć potencjał powierzchniowy tlenków metali w temp. 25 °C:

$$\psi_0 = (\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}) \cdot 59 \text{ mV}, \quad (37),$$

gdzie pH_{PZC} jest wielkością charakterystyczną dla danego tlenku. Stężenia jonów H^+ i OH^- są związane poprzez iloczyn jonowy wody:

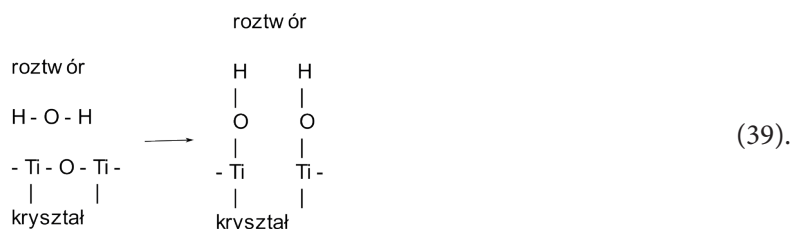
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14 \text{ (w temp. 25 °C)}, \quad (38),$$

toteż znając pH można obliczyć pOH i odwrotnie. Z równania 37 wynika, że przy wysokim pH powierzchnie tlenków metali są naładowane ujemnie, a przy niskim pH są one naładowane dodatnio.

Jako modelowy układ omówimy powierzchnię TiO_2 . Inne trudno rozpuszczalne tlenki metali (oraz wiele innych materiałów) zachowują się podobnie.

Nadmiarowe jony Ag^+ i I^- mogą się wbudowywać do kryształu AgI, gdyż takie właśnie jony wchodzi w skład kryształu. Potencjałotwórczy charakter tych jonów łatwo jest więc wytłumaczyć. Potencjałotwórczy charakter jonów H^+ i OH^- w stosunku do TiO_2 jest mniej oczywisty, gdyż kryształy TiO_2 są zbudowane z jonów Ti^{4+} i O^{2-} zaś jony H^+ i OH^- nie wchodzi w skład tych kryształów (przynajmniej formalnie). Za zastosowaniem równ. 37 w stosunku do TiO_2 przemawiają następujące argumenty:

- eksperyment potwierdza równ. 37 i wiele innych podobieństw między wpływem jonów H^+ i OH^- na TiO_2 a wpływem jonów Ag^+ i I^- na AgI,
- dysocjacyjna chemisorpcja wody na TiO_2 prowadzi do powstania powierzchniowych grup hydroksylowych wg równania:



Te powierzchniowe grupy hydroksylowe mają charakter amfoteryczny, tzn. mogą ulegać dysocjacji wg reakcji:



Reakcja (40) prowadzi do dodatniego, zaś reakcja (41) – do ujemnego ładunku powierzchni TiO_2 . Reakcja (40) zachodzi przy niskim pH, zaś reakcja (41) – przy wysokim pH. Amfoteryczny charakter powierzchniowych grup $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ nie jest zjawiskiem nadzwyczajnym – również większość monomerycznych i oligomerycznych jonów metali w wodzie ma charakter amfoteryczny.

- Jony tlenu znajdujące się na powierzchni TiO_2 mogą być traktowane jako zasada Brønsteda, która reaguje z protonami znajdującymi się w roztworze tworząc sprzężony kwas:



gdzie $0 < x < 1$ jest cząstkowym ładunkiem ujemnym znajdującym się na jonie tlenu wchodzącym w skład kryształu TiO_2 . Reakcja 42 zachodzi w prawo, w kierunku powstawania dodatnio naładowanych grup powierzchniowych przy niskim pH i w lewo, w kierunku powstawania ujemnie naładowanych grup powierzchniowych przy wysokim pH.

- Co prawda jony Ti^{4+} i O^{2-} nie występują w roztworze w mierzalnych stężeniach, ale formalnie można zapisać:



Z równań 43 i 44 wynika, że (formalne) stężenie jonów Ti^{4+} jest skorelowane ze stężeniem jonów H^+ zaś (formalne) stężenie jonów O^{2-} jest skorelowane ze stężeniem jonów OH^- . Skoro zatem jony Ti^{4+} i O^{2-} są jonami potencjałotwórczymi, to są nimi też jony H^+ i OH^- .

Do badania powierzchni tlenków metali stosuje się te same metody, co do badania powierzchni AgI i otrzymuje się podobne wyniki, a w szczególności:

- Powierzchnia jest dodatnio naładowana przy $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ i ujemnie naładowana przy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$.
 - Jednakowe wartości pH_{PZC} otrzymuje się dla różnych elektrolitów obojętnych bez względu na rodzaj i stężenie elektrolitu.
 - Elektrolitami obojętnymi w stosunku do tlenków metali są azotany (V), chlorki (VII) oraz chlorki, bromki i jodki metali alkalicznych.
 - ψ_0 zależy od pH, lecz nie zależy od rodzaju i stężenia elektrolitu obojętnego.
 - $|\sigma_0|$ przy danym pH rośnie wraz ze stężeniem elektrolitu obojętnego.
- Wartości pH_{PZC} wybranych tlenków zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. pH_{PZC} wybranych tlenków

związek chemiczny	pH_{PZC}
Al_2O_3	9
CeO_2	7.5
Cr_2O_3	8.3
CuO	9
Fe_2O_3	9.1
MgO	12
SiO_2	2
SnO_2	4.5
TiO_2	6
ZnO	9.2
ZrO_2	6.5

4.6. Zjawiska elektrokinetyczne i potencjał ζ

Bezpośrednim dowodem istnienia PWE w układzie dielektryk-roztwór są następujące zjawiska:

- Ruch cząstek koloidalnych w jednorodnym polu elektrycznym. Odwrócenie polaryzacji elektrod powoduje ruch w przeciwnym kierunku z tą samą prędkością.
- Przepływ cieczy przez kapilarę pod wpływem pola elektrycznego. Odwrócenie polaryzacji elektrod powoduje przepływ w przeciwnym kierunku z tą samą prędkością. Podobny przepływ obserwuje się, gdy ciecz wypełnia pory porowatego materiału lub przestrzenie między ziarnami w złożu.
- Wymuszony przepływ cieczy przez kapilarę (pod wpływem różnicy ciśnień na jej końcach) powoduje powstanie na jej końcach różnicy potencjałów.

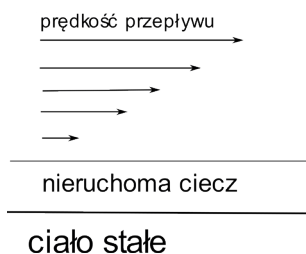
Odwroćenie kierunku przepływu cieczy powoduje odwróćenie polaryzacji wytwarzanego pola elektrycznego. Podobne zjawisko obserwuje się przy wymuszonym przepływie cieczy przez porowaty materiał lub przez złoże.

- Różnica potencjałów powstaje także w roztworze między górną i dolną częścią naczynia, w którym zachodzi sedimentacja dyspersji.

Zjawiska te określa się jako zjawiska elektrokinetyczne i mogą one posłużyć do badania PWE na granicy faz dielektryk-roztwór. Nie nadają się one natomiast do badania granicy faz Hg-roztwór. W zjawiskach elektrokinetycznych obserwuje się ruch cieczy względem naładowanej powierzchni wymuszony przez pole elektryczne lub pole elektryczne spowodowane przez ruch cieczy względem naładowanej powierzchni. Powierzchnia może być nieruchoma, i wtedy porusza się ciecz (kapilara, ciało porowate), lub ruchoma (cząstki koloidalne poruszają się względem naczynia z cieczą). Czasami mówi się o ruchu cząstek względem nieruchomej cieczy, jednak takie sformułowanie w odniesieniu do zjawisk elektrokinetycznych uważam za dość niefortunne.

Zjawiska elektrokinetyczne są przykładem zasady wzajemności Onsagera w termodynamice procesów nieodwracalnych. Aby wyjaśnić zależność między bodźcem a przepływem w zjawiskach elektrokinetycznych wprowadzimy pojęcie potencjału ζ . Jest go trudno zdefiniować i jeszcze trudniej zmierzyć, ale dzięki niemu można wyjaśnić i ilościowo opisać wiele zjawisk zachodzących w układach koloidalnych, w tym zjawiska o dużym znaczeniu praktycznym.

Dotychczas zajmowaliśmy się rozkładem ładunków (rys. 25-27 i 29-32) i potencjałów elektrycznych (rys. 25, 28, 29) w zależności od odległości od naładowanej powierzchni (statyczna warstwa podwójna), natomiast nie zajmowaliśmy się ruchem cieczy w kierunku stycznym do tej powierzchni (dynamiczna warstwa podwójna). Ruch ten zilustrowano na rys. 33.



Rys. 33. *Ruch cieczy w kierunku stycznym do powierzchni.*

Warstwa cieczy o grubości ułamka nanometra jest związana z ciałem stałym, co oznacza, że zarówno przy ruchu cząstek koloidalnych względem roztworu, jak i przy przepływie cieczy w kapilarze warstwa ta pozostaje nieruchoma względem ciała stałego, zaś porusza się (wraz z ciałem stałym) względem reszty cieczy. W nie-

ruchomej warstwie cieczy znajdują się jony (na ogół z nadmiarem przeciwjonów), które, podobnie jak molekuly wody w tej warstwie, są nieruchome względem ciała stałego. Dlatego też w zjawiskach elektrokinetycznych efektywny ładunek cząstki koloidalnej nie jest ładunkiem samej cząstki, lecz sumą ładunków cząstki i otaczającej ją nieruchomej warstwy cieczy. Podobnie, efektywny potencjał wpływający na zjawiska elektrokinetyczne nie jest potencjałem na powierzchni cząstki koloidalnej, lecz na granicy między nieruchomą warstwą cieczy a resztą cieczy. Tę granicę określa się jako płaszczyznę poślizgu. Nie wiemy dokładnie, w jakiej odległości od powierzchni leży płaszczyzna poślizgu oraz w jaki sposób ta odległość zależy od właściwości roztworu (temperatura, stężenie substancji rozpuszczonych) i od prędkości ruchu cząstki względem roztworu. Potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu nazywamy potencjałem dzeta (ζ).

Zanim przejdziemy do obliczania potencjału ζ z danych doświadczalnych, podsumujemy wyniki tych badań.

- Prędkość ruchu naładowanej cząstki względem cieczy (elektroforeza) i prędkość przepływu cieczy w kapilarze (elektroosmoza) są wprost proporcjonalne do natężenia pola elektrycznego. Dlatego też stosunek prędkości cząstki do natężenia pola elektrycznego jest wielkością stałą (niezależną od natężenia pola elektrycznego) zwaną ruchliwością elektroforetyczną. Na podstawie ruchliwości elektroforetycznej można obliczyć potencjał ζ (jakkolwiek nie jest to zadanie trywialne).
- Ruchliwość elektroforetyczna cząstek zależy od składu roztworu. Nie jest ona jednoznacznie określona dla substancji z jakiej jest zbudowane ciało stałe, lecz charakteryzuje cały układ ciało stałe-roztwór. Na przykład stwierdzenie „potencjał ζ cząstek AgI wynosi -40 mV” nie jest użyteczną informacją, jeżeli nie podamy składu roztworu. Z drugiej strony, potencjał ζ nie zależy od stężenia cząstek koloidalnych, jeżeli tylko zachowany jest stały skład roztworu.
- Ciało stałe w kontakcie z roztworem o tym samym składzie ma stały potencjał ζ niezależny od metody pomiaru (elektroforeza, elektroosmoza, potencjał przepływu) i warunków pomiaru (natężenia pola elektrycznego, różnicy ciśnień wymuszającej przepływ cieczy, wielkości cząstek, szerokości kapilary itd.).
- Wartości bezwzględne potencjałów ζ są na ogół znacznie niższe, niż wartości bezwzględne ψ_0 otrzymane z równania Nernsta (34, 35, 37). W roztworach wodnych -150 mV < ζ < 100 mV.
- Wysokie wartości bezwzględne potencjałów ζ (>80 mV) otrzymuje się tylko przy niskich stężeniach elektrolitów (do 10^{-3} M), natomiast przy wysokich stężeniach elektrolitów, wartości bezwzględne potencjałów ζ są niskie.
- Znak potencjału ζ zależy m.in. od stężenia jonów potencjałotwórczych. W odróżnieniu od PZC, stężenie jonów potencjałotwórczych, przy którym $\zeta=0$ określa się jako punkt izoelektryczny (IEP – *isoelectric point*). W szczególnym przypadku PZC i IEP mogą być sobie równe, ale nie muszą. Na przykład IEP

tlenków metali przy niezbyt wysokich stężeniach elektrolitów obojętnych pokrywają się z ich PZC (tabela 8).

Aby obliczyć potencjał ζ ze zmierzonej ruchliwości elektroforetycznej musimy najpierw porównać wielkość cząstek z grubością PWE. Grubość PWE można określić jako odległość środka ciężkości ładunku dyfuzyjnego od powierzchni lub jako długość Debye'a, $1/\kappa$, czyli odległość od powierzchni w której $\psi=\psi_0/e$, gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych (liczbą Eulera). Długość Debye'a obliczamy z równania:

$$1/\kappa = [\epsilon_0 \epsilon_r RT / (2000 F^2 I)]^{1/2} \quad (45),$$

gdzie I jest siłą jonową roztworu. Współczynnik liczbowy w mianowniku ułamka wynika z nietypowych jednostek, w jakich wyraża się siła jonowa (mol/dm^3 , w skróconej formie M). Po zastąpieniu stałych fizycznych ich wartościami, przy założeniu, że elektrolit składa się z 1-wartościowych jonów otrzymujemy w temp. 25 °C:

$$1/\kappa [\text{w nm}] = 0.3c^{1/2} \quad (46),$$

gdzie c jest stężeniem elektrolitu 1-1 w mol/dm^3 . Podwójną warstwę elektryczną określimy jako:

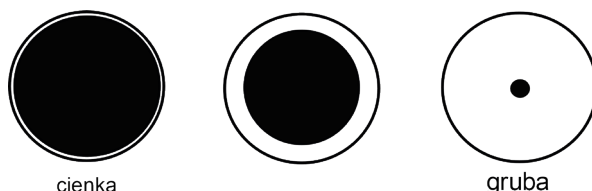
- grubą, gdy $\kappa a < 1$
- cienką, gdy $\kappa a > 100$,

gdzie a jest efektywnym promieniem cząstki (rozdział 1). PWE o różnej grubości pokazano na rys. 34. Poza grubą i cienką PWE pokazano także przypadek pośredni $1 < \kappa a < 100$.

Wartości κa w typowym zakresie wielkości nanocząstek i stężeń elektrolitów przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Wartości κa w zależności od wielkości nanocząstek i stężenia elektrolitu 1-1

stężenie NaCl/ M	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
promień cząstki / nm			
100	105.4	33.3	10.5
10	10.5	3.3	1.1
1	1.1	0.3	0.1



Rys. 34. Cząstka (czarne koło) i okrąg o promieniu $1/\kappa + a$. Stężenie elektrolitu i a dobrano w ten sposób, że suma $1/\kappa + a$ jest w przybliżeniu stała.

Z tabeli 9 wynika, że dla typowych stężeń elektrolitu (10^{-3} - 10^{-1} M) i promieni cząstek w zakresie 10-100 nm PWE ma grubość pośrednią (nie jest ani gruba, ani cienka). Najbardziej znanym równaniem do obliczania potencjału ζ z ruchliwości elektroforetycznej μ jest równanie Smoluchowskiego:

$$\mu = \varepsilon \zeta / \eta \quad (46),$$

gdzie η jest lepkością roztworu. Jest ono dobrym przybliżeniem dla cienkiej PWE bez względu na kształt cząstek.

Dla grubej PWE stosuje się równanie Hückla:

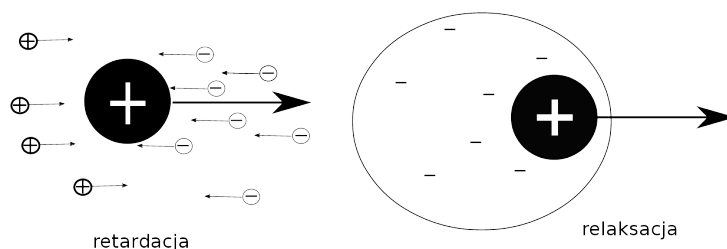
$$\mu = 2/3 \varepsilon \zeta / \eta \quad (47),$$

które można otrzymać porównując siłę, jaka działa na naładowaną sferę w polu elektrycznym z oporem hydrodynamicznym, jaki stawia ta sfera (równanie Stokesa) i jest dobrym przybliżeniem dla grubej PWE bez względu na kształt cząstek. Równanie 47 stosuje się do najmniejszych nanocząstek przedstawionych w tabeli 9. Dla większości nanocząstek przedstawionych w tabeli 9 PWE nie jest ani gruba ani cienka (rys. 34) i równania 46 i 47 nie są dobrymi przybliżeniami.

Nie ma prostej zależności między μ i ζ dla $1 < \kappa a < 100$, zaś ruch naładowanej cząstki w polu elektrycznym jest skomplikowanym zjawiskiem. Poza wspomnianym przyciąganiem elektrostatycznym i oporem hydrodynamicznym, w bilansie sił należy uwzględnić także:

- Retardację, czyli spowolnienie ruchu nanocząstki wskutek zderzeń z jonami o przeciwnym znaku poruszającymi się w kierunku przeciwnym niż cząstka. Efekt ten zależy od wielu czynników, takich jak wielkość, kształt i orientacja cząstek, ich prędkość oraz stężenie i skład elektrolitu (aniony i kationy mogą mieć różne ruchliwości).
- Efekt relaksacyjny, czyli asymetrię PWE wokół poruszającej się cząstki. O ile PWE wokół nieruchomej cząstki jest środkowosymetryczna (rys. 34), to przy ruchu cząstki środek ciężkości ładunku cząstki i ładunku dyfuzyjnego nie pokrywają się (PWE „nie nadąża” za cząstką), a przez to powstaje pole elektryczne spowalniające ruch tej cząstki.

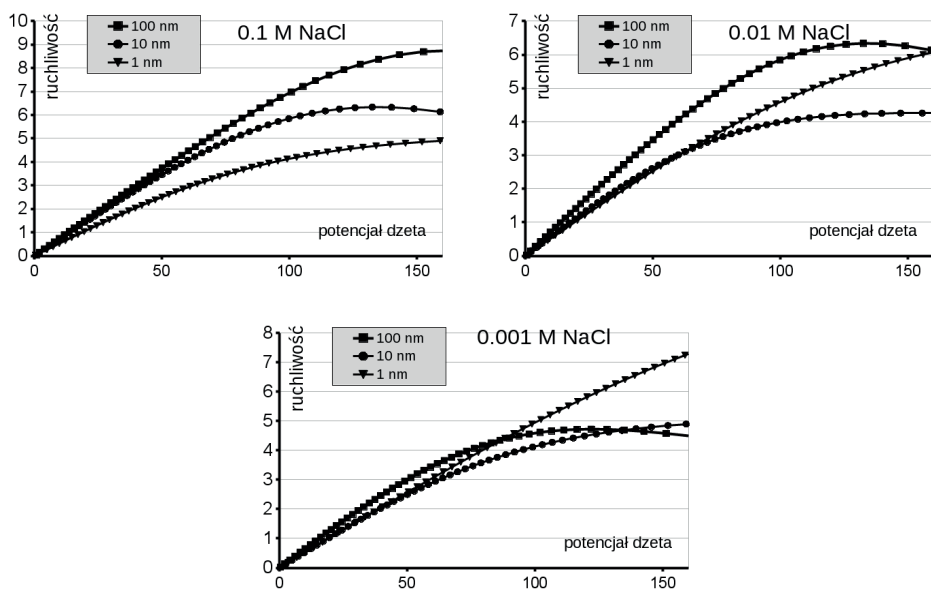
Efekty te przedstawiono schematycznie na rys. 35.



Rys. 35. Retardacja i relaksacja.

Jest wiele empirycznych równań, pozwalających na oszacowanie potencjału ζ kulistych cząstek na podstawie μ , również dla wartości ka z przedziału 1-100, zwłaszcza dla niewielkich wartości bezwzględnych potencjału ζ (poniżej 40 mV), dla których zależność μ od ζ jest w przybliżeniu liniowa. Nie ma analitycznego równania przedstawiającego zależność między μ i ζ dla dowolnej wartości ka , natomiast obliczenia numeryczne pozwalają na rozwiązanie tego problemu dla cząstek kulistych (i innych kształtów o wysokiej symetrii) z dowolną dokładnością. Ze względu na nieregularne kształty rzeczywistych nanocząstek, do obliczania potencjału ζ rzadko stosuje się skomplikowane równania (które zakładają kształt kulisty) i często oblicza się potencjał ζ z równ. Smoluchowskiego (46), które dla nanocząstek daje zaniżone wartości bezwzględne potencjału ζ (tabela 9).

Zależność μ od ζ dla kulistych cząstek przy różnych wartościach ka , przedstawiono na rys. 36. Obliczenia wykonano dla NaCl, ale prawie identyczne wykresy otrzymuje się dla innych elektrolitów 1-1. Obliczenia wykonano dla dodatnich potencjałów ζ , ale otrzymane wyniki stosują się też (w przybliżeniu) do ujemnych potencjałów ζ .



Rys. 36. μ ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) jako funkcja potencjału ζ (mV) dla kulistych cząstek o różnych promieniach przy różnych stężeniach NaCl (wartości ka w tabeli 9).

Rys. 36 pokazuje złożony charakter zależności μ od potencjału ζ . Każdy z wykresów ma dla $\zeta < 40$ mV fragment liniowy, którego nachylenie spełnia w przybliżeniu równanie (46) tylko dla cząstek o promieniu 100 nm w 0.1 M NaCl zaś równanie

(47) dla cząstek o promieniu 1 nm w 0.001 lub 0.01 M NaCl. Natomiast dla $\zeta > 100$ mV wszystkie wykresy za wyjątkiem wykresu dla cząstek o promieniu 1 nm w 0.001 M NaCl wykazują znaczne odchylenia od liniowości, przy czym w kilku wykresach występuje wyraźne maksimum. Prowadzi to do paradoksalnego wniosku, że wzrost potencjału ζ może wywołać spadek μ . Może to jednak nastąpić tylko dla rzadko spotykanych w praktyce wartości $\zeta > 100$ mV.

Na rys. 36 pokazano zależności μ od potencjału ζ , a w rzeczywistości mierzy się μ i z niej oblicza się potencjał ζ . Równ. 46, które jest bardzo popularne, zaniża potencjał ζ , w szczególności, gdy jest on wysoki.

Do pomiaru potencjału ζ najczęściej wykorzystuje się elektroforezę. Będziemy z niej także korzystali w jednym z ćwiczeń laboratoryjnych. Oto główne zalety elektroforezy (w stosunku do innych metod pomiaru potencjału ζ):

- do wykonania pomiaru wystarczy mała ilość roztworu i mała ilość ciała stałego,
- łatwość wymiany próbek,
- możliwość stosowania jednorazowych cel pomiarowych (ważne przy próbkach bardzo toksycznych, radioaktywnych itd.),
- łatwość pomiaru temperatury i utrzymania stałej temperatury,
- możliwość równoczesnego wykonania innych pomiarów (np. przewodności dyspersji i jej pH).

Elektroforeza jako metoda pomiaru potencjału ζ ma także liczne wady:

- Stosuje się do cząstek $< 5 \mu\text{m}$. Ten skrypt poświęcony jest nanocząstkom, ale często zachodzi potrzeba pomiaru potencjału ζ większych cząstek. Materiały można oczywiście rozdrobnić, ale rozdrabnianie łączy się z wieloma niedogodnościami.
- Wrażliwość na zanieczyszczenia. Z powodu niskiego stosunku ciało stałe:ciecz, bardzo małe ilości zanieczyszczeń w roztworze mogą istotnie wpływać na mierzony potencjał ζ .
- Stosuje się tylko do w miarę przezroczystych dyspersji. Często zachodzi potrzeba pomiaru potencjału ζ w bardzo stężonych, a więc nieprzezroczystych dyspersjach. Dyspersje można oczywiście rozcieńczyć supernatantem, ale takie rozcieńczanie łączy się z wieloma niedogodnościami.
- Tylko dyspersje o niskiej sile jonowej (*vide infra*).
- Brak buforowania pH przez cząstki. Z tego powodu w wielu badaniach dodaje się do roztworu buforu pH, jednak taki bufor może istotnie wpływać na potencjał ζ .
- Elektroosmoza wpływa na ruch cząstek. Ten wpływ można uwzględnić w obliczeniach potencjału ζ , ale jest to trudne zadanie (*vide infra*).

W najnowocześniejszych modelach komercyjnych przyrządów zwanych zetametrami wyeliminowano wiele problemów, z którymi borykają się użytkownicy starszych typów zetametrów. Problemy te przedstawiono w tabeli 10.

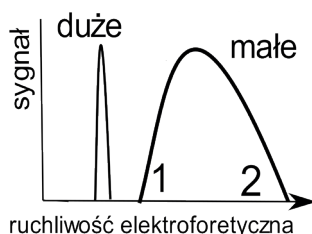
Tabela 10. Problemy występujące przy pomiarach elektroforetycznych i sposoby ich rozwiązywania

Problem	Rozwiązanie
niejednorodne pole elektryczne	• zwiększenie siły jonowej • zmiana geometrii celi
rozgrzewanie się dyspersji	• obniżenie siły jonowej • obniżenie napięcia • skrócenie czasu impulsów elektrycznych
ruchy Browna	• pomiar ruchliwości dużej liczby cząstek • analiza histogramu (rys. 37)
elektroliza	• skrócenie czasu impulsów elektrycznych • obniżenie napięcia • specjalna geometria celi • pomiar przewodności dyspersji
elektroosmoza	• specjalna geometria celi
opadanie cząstek w polu grawitacyjnym	• pomiar ruchliwości dużej liczby cząstek
niestabilność dyspersji	• rozdrabnianie • obniżenie siły jonowej • skrócenie pomiaru
pochłanianie światła w dyspersji	• rozcieńczenie dyspersji supernatantem
pęcherzyki powietrza w celi elektroforetycznej	• odgazowanie dyspersji przed wprowadzeniem do celi
zanieczyszczenia stałe	• analiza histogramu (rys. 37)

Pomiary elektroforetyczne bazują na założeniu, że pole elektryczne w roztworze otaczającym cząstki jest jednorodne. Jest ono jednorodne wtedy, gdy w roztworze znajduje się wystarczająca liczba nośników prądu (jonów). Dlatego też, pomiary elektroforetyczne wykonuje się zazwyczaj w roztworze zawierającym co najmniej 10^{-4} M elektrolit, np. NaCl. Odrębnym problemem są pomiary w rozpuszczalnikach niewodnych, w których sole słabo się roztwarzają i są w małym stopniu zdysocjowane. Do pomiarów w takich układach stosuje się cele o specjalnej konstrukcji – z równoległymi do siebie i blisko położonymi płaskimi elektrodami o dużej powierzchni.

Wysokie stężenie elektrolitu (warunek uzyskania jednorodnego pola elektrycznego) ma swoją cenę – przepływ prądu przez dyspersję prowadzi do wydzielania się ciepła w celi pomiarowej. Nawet w termostatowanej celi temperatura może lokalnie wzrosnąć, co prowadzi do zmiany stałej dielektrycznej i lepkości roztworu (równ. 46 i 47), a także do ruchów konwekcyjnych zaburzających ruch cząstek. Dlatego też, nawet w nowoczesnych zetametrach nie zaleca się pomiarów w środowisku o sile jonowej powyżej 0.1 M. Ilość wydzielonego ciepła można zmniejszyć stosując niskie napięcie między elektrodami i to nie w postaci prądu stałego, lecz krótkich impulsów z przerwami na wyrównanie się temperatury.

Na ruch cząstek spowodowany polem elektrycznym, nakładają się ruchy Browna. Cząstki nie poruszają się więc po linii prostej, lecz po linii łamanej, a składowa wektora prędkości równoległa do wektora pola elektrycznego ma wartość zmienną w czasie. Gdy czas pomiaru jest dostatecznie długi, średnia prędkość wszystkich cząstek jest jednakowa, gdyż zaburzenia ruchu cząstki spowodowane ruchami Browna wzajemnie się znoszą. W zetametrze czas pomiaru musi być jednak krótki by uniknąć wydzielania dużej ilości ciepła, a przy krótkich czasach pomiaru ruchy Browna mogą wpływać na średnią prędkość poszczególnych cząstek, co przedstawiono na histogramie na rys. 37 dla dyspersji złożonej z małych i dużych cząstek.

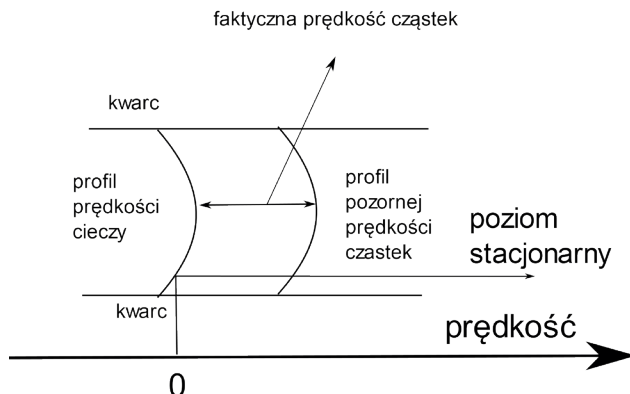


Rys. 37. Histogramy ruchliwości dużych i małych cząstek.

Mierząc ruchliwość tylko jednej lub kilku dużych cząstek nie popełnimy wielkiego błędu, gdyż ruchy Browna w niewielkim stopniu zaburzają ruch tych cząstek i średnie prędkości wszystkich cząstek o jednakowym potencjale ζ są praktycznie jednakowe nawet przy krótkim czasie pomiaru. Mierząc ruchliwość tylko jednej lub kilku małych cząstek możemy uzyskać bardzo różne wartości zależnie od tego, czy trafiliśmy na cząstkę z obszaru 1 czy z obszaru 2 na rys. 37. Dopiero uśredniając ruchliwości zmierzone dla wielu małych cząstek mamy pewność, że otrzymamy „prawdziwą” ruchliwość elektroforetyczną niezaburzoną przez ruchy Browna. Uboczną korzyścią z analizy histogramów przedstawionych na rys. 37 jest możliwość oszacowania na ich podstawie wielkości cząstek, co przydaje się do oszacowania wartości ka .

Wzrost przewodności dyspersji w trakcie pomiaru jest sygnałem alarmowym świadczącym o obecności produktów elektrolizy. Przepływ prądu przez dyspersję prowadzi do elektrolizy roztworu, a więc do zmiany jego składu w pobliżu elektrod. Taka zmiana składu roztworu może wpływać na rozkład ładunków w PWE wokół cząstek i na ich ruchliwość elektroforetyczną. Ponadto, gazowe produkty elektrolizy w postaci pęcherzyków zmieniają warunki hydrodynamiczne w celi. Aby zminimalizować wytwarzanie produktów elektrolizy należy skrócić pomiary i stosować niezbyt wysokie napięcia. Wpływ elektrolizy na wyniki pomiarów można zminimalizować poprzez odpowiednią konstrukcję celi. Jeżeli pomiar prędkości cząstek odbywa się w dużej odległości od elektrod, to produkty elektrolizy nie dotrą do tych cząstek przed zakończeniem pomiaru, gdyż dyfuzja w cieczach jest

powolna. W celu uzyskania dużej odległości między punktem, w którym prowadzi się pomiar prędkości cząstek i elektrodami stosuje się cylindryczne lub płaskorównoległe cele pomiarowe o dużym stosunku długości kanału do jego przekroju. Przekrój takiej celi (w pobliżu środka kanału) przedstawiono na rys. 38.



Rys. 38. Elektroforeza i elektroosmoza w płaskorównoległej celi pomiarowej.

Na granicy faz między materiałem, z którego zbudowana jest celi (w tym wypadku kwarc) i roztworem powstaje samorzutnie podwójna warstwa elektryczna, a różnica potencjałów między elektrodami (znajdującymi się na końcach kanału, poza obszarem przedstawionym na rys. 38) powoduje przepływ elektroosmotyczny cieczy. Elektroosmozy nie można uniknąć poza rzadkim przypadkiem, kiedy skład roztworu odpowiada punktowi izoelektrycznemu kwarcu, zaś profil przepływu cieczy zależy od napięcia między elektrodami, składu roztworu, geometrii celi i rodzaju materiału, z którego jest ona zbudowana. W zamkniętej celi sumaryczny przepływ elektroosmotyczny przez jej przekrój poprzeczny jest równy zero. Na rys. 38 ciecz płynie w obiegu zamkniętym – w lewo przy ściankach celi (tym szybciej im bliżej ścianek) i w prawo przez jej środek (tym szybciej, im bliżej środka). W pewnej odległości od ścianki celi znajduje się poziom stacjonarny, na którym ciecz nie porusza się względem celi. Położenie poziomu stacjonarnego zależy wyłącznie od geometrii celi, nie zależy zaś od rodzaju materiału, z którego jest zbudowana, składu roztworu ani napięcia między elektrodami. Na rys. 38 zaznaczono tylko poziom stacjonarny w pobliżu dolnej ścianki. W takiej samej odległości od górnej ścianki znajduje się drugi poziom stacjonarny.

Typowy układ optyczny w zetametrze pozwala rejestrować tylko cząstki znajdujące się w określonej odległości od ścianek celi. Jeżeli zmierzmy prędkość cząstek na jednym z poziomów stacjonarnych (w wąskim zakresie odległości od ścianki celi w pobliżu poziomu stacjonarnego), to ich prędkość jest „prawdziwą” prędkością cząstek niezaburzoną przez elektroosmozę. Prędkość pozostałych cząstek jest sumą prędkości elektroosmotycznej cieczy (zależnej od odległości od

ścianek celi) i elektroforetycznej cząstek (stałej). Zarówno profil prędkości cieczy, jak i profil prędkości cząstek względem ścian celi (określonej na rys. 38 jako pozorna) mają w przybliżeniu kształt paraboli. Uboczną korzyścią ze zmierzenia całego profilu prędkości cząstek (a nie tylko prędkości na poziomie stacjonarnym) jest możliwość obliczenia potencjału ζ ścianek celi. Jednym z kluczowych problemów w konstrukcji zetametrów jest takie zaprojektowanie celi, by zminimalizować błędy spowodowane przez elektroosmozę.

Niezależnie od elektroforezy, elektroosmozy i ruchów Browna, cząstki, zwłaszcza duże i zbudowane z materiału o dużej gęstości podlegają działaniu grawitacji. Układ optyczny w zetametrze pozwala rejestrować tylko cząstki znajdujące się w danej odległości od ścianek celi, więc może się zdarzyć, że cząstka wyjdzie poza pole widzenia przed zakończeniem pomiaru. Aby ograniczyć liczbę takich niedokończonych pomiarów należy raczej rejestrować ruch dużej liczby cząstek w krótkim czasie i uśrednić wyniki, niż rejestrować ruch mniejszej liczby cząstek w dłuższym czasie.

Warunkiem przeprowadzenia pomiaru elektroforetycznego jest otrzymanie na tyle stabilnej dyspersji, aby cząstki nie opadły na dno celi w czasie kilkuminutowego pomiaru. Stabilność dyspersji będzie omawiana w dalszej części tego skryptu. Szybkiej sedimentacji sprzyja wysoka siła jonowa i duże cząstki. Jest to jednym z powodów, dla których elektroforezy nie poleca się do pomiarów potencjału ζ cząstek większych niż parę μm . Jeżeli mimo wszystko zdecydujemy się przeprowadzić taki pomiar, to można skrócić jego czas, oczywiście kosztem dokładności wyników. Można też rozdrobnić cząstki (licząc się z tym, że świeżo odsłonięta powierzchnia może mieć inne własności, niż powierzchnia oryginalna) oraz zmniejszyć siłę jonową roztworu (pamiętając, że potencjał ζ zależy m.in. od siły jonowej).

Zbyt wielkie stężenie cząstek w dyspersji uniemożliwia pomiar ich prędkości, gdyż dyspersja jest wówczas nieprzezroczysta. Maksymalne stężenie cząstek, nadal umożliwiające pomiar, zależy od ich wielkości, współczynnika załamania, a także od konstrukcji celi pomiarowej i układu optycznego zetametru. Ponieważ potencjał ζ zależy od składu roztworu, do rozcieńczenia dyspersji nie można użyć wody. Zamiast niej należy użyć roztworu o tym samym składzie co dyspersja, czyli supernatanta, np. otrzymanego przez sączenie lub wirowanie dużej ilości dyspersji.

Pęcherzyki powietrza zakłócają przepływy w celi pomiarowej i należy ich unikać. Mogą się one pojawić nawet w prawidłowo napełnionej celi w czasie pomiaru, gdy cela znajduje się w komorze pomiarowej i jest niewidoczna dla eksperymentatora. Dlatego też, zwłaszcza po otrzymaniu nietypowych wyników, warto po pomiarze sprawdzić, czy w celi nie pojawiły się pęcherzyki powietrza. Problemów z pęcherzykami powietrza można uniknąć stosując odgazowane roztwory do sporządzania dyspersji lub odgazowując dyspersję przed jej wprowadzeniem do celi pomiarowej.

Jeżeli do celi pomiarowej dostaną się cząstki obcego materiału (np. kurz), nawet w małej ilości, to mogą one znacznie zakłócić sygnał. Amplituda sygnału (rys. 37) nie jest proporcjonalna do stężenia cząstek, lecz zależy także od ich wielkości i współczynnika załamania. Przy niefortunnej kombinacji tych parametrów nawet bardzo mała ilość obcego materiału może zdominować mierzony sygnał. Histogram ruchliwości elektroforetycznej w dyspersji złożonej z jednakowych cząstek składa się z jednego gaussowskiego pików (szerszego lub węższego), natomiast histogram z dwoma oddzielnymi pikami może świadczyć o obecności w dyspersji dwóch rodzajów cząstek. Każdy z tych pików należy wówczas analizować osobno i nie uśredniać ruchliwości wszystkich cząstek.

Tabelę 10 i powyższe wyjaśnienia można podsumować następująco: dzięki odpowiedniemu doborowi warunków pomiaru elektroforetycznego uzyskuje się wiarygodne wyniki nawet w próbkach sprawiających trudności, jednak często konieczne jest znalezienie kompromisu między dwoma wzajemnie wykluczającymi się rozwiązaniami (np. wydłużenie i skrócenie czasu pomiaru).

Poza zetametrami opartymi na pomiarach ruchliwości elektroforetycznej są też komercyjne przyrządy wykorzystujące elektroosmozę i potencjał przepływu. Te metody są komplementarne w stosunku do elektroforezy, gdyż umożliwiają bezpośredni pomiar potencjału ζ materiałów, dla których elektroforeza zawodzi (*vide ultra*), np. cząstek powyżej 5 μm , włókien i próbek o rozmiarach makroskopowych. Nie będziemy tu szczegółowo omawiali elektroosmozy i potencjału przepływu, ponieważ skrypt jest poświęcony nanocząstkom.

Metoda elektroakustyczna pomiaru potencjału ζ jest mało znana w Polsce. Zjawiska elektroakustyczne są w pewnym sensie zmiennoprądowymi analogami wyżej opisanych zjawisk elektrokinetycznych, tzn. pole elektryczne o częstotliwości rzędu MHz generuje w dyspersji falę akustyczną o takiej częstotliwości i o amplitudzie proporcjonalnej do potencjału ζ cząstek. Podobnie fala akustyczna generuje w dyspersji zmienne pole elektryczne o amplitudzie proporcjonalnej do potencjału ζ . Są dostępne komercyjne przyrządy oparte na zjawiskach elektroakustycznych, które mogą być wykorzystane do pomiaru potencjału ζ i wielkości cząstek. Metody elektroakustyczne są komplementarne w stosunku do elektroforezy, gdyż umożliwiają bezpośredni pomiar potencjału ζ w układach, dla których elektroforeza zawodzi, a w szczególności:

- Dyspersja nie musi być stabilna (możliwe mieszanie mechaniczne w trakcie pomiaru).
 - Siła jonowa może być wysoka. Pomiar potencjału ζ metodami elektroakustycznymi przy wysokich siłach jonowych jest trudny, ale możliwy.
 - Dyspersja nie musi być przezroczysta. W szczególności możliwość pomiaru przy dużym stężeniu cząstek.
- Zaletami metod elektroakustycznych są także:
- niewrażliwość na małe ilości zanieczyszczeń w roztworze (dzięki dużej łącznej powierzchni cząstek)

- niewrażliwość na małe ilości obcych cząstek (sygnał jest proporcjonalny do masy cząstek)
- buforowanie pH (dzięki dużej łącznej powierzchni cząstek)
- możliwość pomiaru ζ i σ_0 w tym samym czasie przy wykorzystaniu tej samej próbki dyspersji.

Największymi problemami w pomiarach elektroakustycznych są:

- konieczność użycia do pomiaru dużej ilości materiałów (zarówno roztworu jak i cząstek).
- w odróżnieniu od metod stałoprądowych (elektroforeza, potencjał przepływu), w których bezpośrednio mierzy się np. ruchliwość elektroforetyczną lub różnicę potencjałów, pomiary elektroakustyczne opierają się na empirycznym równaniu, którego parametry wyznacza się poprzez kalibrację na wzorec o znanym potencjale ζ
- sygnał jest proporcjonalny do różnicy gęstości między cząstkami i roztworem.

Dlatego też, metoda elektroakustyczna nie nadaje się do pomiarów w układach, gdzie cząstki i roztwór mają zbliżoną gęstość. Z drugiej strony, ta proporcjonalność może być postrzegana jako zaleta w stosunku do elektroforezy – cząstki o dużej gęstości dają silny sygnał elektroakustyczny nawet przy małym ich stężeniu, natomiast pomiar ruchliwości elektroforetycznej takich cząstek jest utrudniony przez ich szybką sedymentację (tabela 10).

Potencjał ζ jest skorelowany z wieloma właściwościami fizycznymi dyspersji (jako funkcjami stężenia jonów potencjałotwórczych):

- cząstki w dyspersji są tym większe im mniejsza jest $|\zeta|$ (ze względu na koagulację), a maksimum wielkości cząstek pokrywa się z IEP;
- dyspersja jest tym bardziej stabilna im większa jest $|\zeta|$, a minimum stabilności dyspersji pokrywa się z IEP;
- maksimum lepkości i maksimum granicy płynięcia stężonej dyspersji pokrywa się z IEP;
- siły mierzone za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) zależą od potencjału ζ (a nie od σ_0).

Potencjał ζ jest ważną, ale nie jedyną wielkością wpływającą na powyższe właściwości. Dlatego też często cytowana tabela (np. w polskiej Wikipedii), w której jednoznacznie wiąże się stabilność dyspersji z wartością bezwzględną potencjału ζ jest zbyt daleko idącym uproszczeniem.

4.7. Specyficzna adsorpcja jonów

W odniesieniu do powierzchni Hg (rozdział 4.1) wyróżniliśmy dwie kategorie jonów (rys. 24):

- jony adsorbujące się niespecyficycznie (dzięki przyciąganiu elektrostatycznemu),
- jony adsorbujące się specyficycznie.

W odniesieniu do powierzchni dielektryków wyróżnimy dodatkowo trzecią kategorię:

- jony potencjałotwórcze.

Zarówno w przypadku Hg, jak i dielektryków, taka kategoryzacja jest nieostra i względna, tzn. ten sam jon może wykazywać cechy pośrednie, a nawet należeć do różnych kategorii w zależności od kryterium kategoryzacji (*vide infra*) oraz warunków doświadczalnych (np. stężenia). Ponadto, w roztworze znajduje się wiele różnych jonów, których stężenia (aktywności) są wzajemnie powiązane poprzez warunek elektroobojętności roztworu oraz przez stałe równowagi reakcji, np. równ. 32, 38, 43 i 44. Zmiana stężenia jednego rodzaju jonów powoduje więc zmianę stężenia innych jonów, tzn. nie można zmienić stężenia jednego rodzaju jonów niezależnie od pozostałych. Ta wzajemna współzależność ogranicza możliwość adaptacji modeli i izoterm opisujących adsorpcję jednego składnika gazowego (np. tabele 6 i 7) do granicy faz dielektryk-roztwór.

W tym rozdziale skupimy się na metodach doświadczalnych i modelach PWE stosowanych w badaniach specyficznej adsorpcji jonów na dielektrykach. W stosunku do stałych adsorbentów odpada możliwość określenia nadmiaru powierzchniowego jonów na podstawie zmian napięcia międzyfazowego (równ. 27), dysponujemy natomiast wieloma innymi metodami badania ilości zaadsorbowanych jonów i charakteru ich oddziaływania z powierzchnią. Dzielimy je na metody *in situ* (adsorbent pozostaje w kontakcie z roztworem) oraz *ex situ*. Różnorodność metod pozwala na wszechstronne zbadanie procesu adsorpcji, a z drugiej strony każda z nich może stanowić podstawę kategoryzacji jonów (*vide ultra*). Do najważniejszych narzędzi do badania adsorpcji jonów *in situ* należą:

- Określenie wielkości adsorpcji na podstawie różnicy stężeń jonów w roztworze przed i po adsorpcji. Można to uczynić na wiele sposobów, np. poprzez standardowe metody analityczne (miareczkowanie, spektroskopia absorpcyjna), analizę instrumentalną próbek roztworu (AAS – spektroskopia absorpcji atomowej, GC-MS – chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią masową), elektrody jonoselektywne (dostępne tylko dla niektórych jonów) lub metodą radioizotopową.
- Potencjał ζ (rozdz. 4.6).
- Badanie otoczenia atomowego zaadsorbowanych jonów metodami spektroskopowymi, np. XAS (spektroskopia absorpcyjna promieniowania X, głównie do badania adsorpcji jonów metali), spektroskopia IR (głównie do badania ad-

sorpcji złożonych anionów), spektroskopia Mössbauera (adsorpcja jonów żelaza i adsorpcja na związkach żelaza).

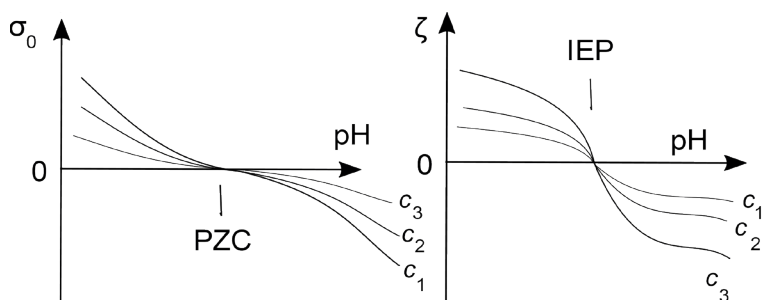
- Badanie właściwości dyspersji (wielkość cząstek, stabilność, właściwości reologiczne).

Metody te pozwalają na zaliczenie poszczególnych rodzajów jonów do powyższych kategorii (z uwzględnieniem specyfiki adsorbenta i warunków pomiaru):

- kationy metali alkalicznych i niektóre jednowartościowe aniony (azotany (V), chlorany (VII), chlorki) adsorbują się niespecyficznie,
- wielowartościowe kationy metali adsorbują się specyficznie,
- wielowartościowe aniony adsorbują się specyficznie,
- aniony surfaktantów anionowych i kationy surfaktantów kationowych adsorbują się specyficznie,
- polielektrolity adsorbują się specyficznie.

Surfaktanty i polielektrolity oraz ich adsorpcja zostaną omówione w osobnych rozdziałach, a tu skoncentrujemy się na jonach nieorganicznych i niewielkich jonach organicznych.

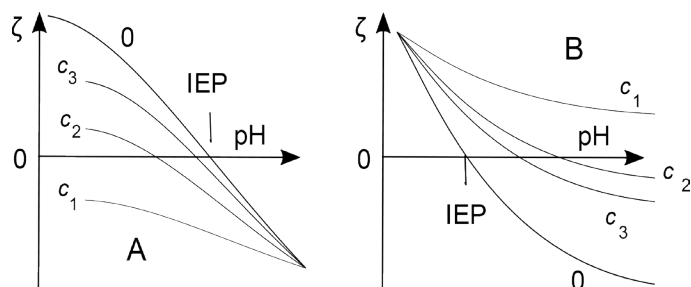
Rys. 39 przedstawia potencjał ζ i σ_0 tlenków metali jako funkcje pH przy różnych stężeniach elektrolitu obojętnego.



Rys. 39. Potencjał ζ i σ_0 tlenku metalu jako funkcje pH przy różnych stężeniach elektrolitu obojętnego $c_1 > c_2 > c_3$.

Pod nieobecność specyficznej adsorpcji PZC i IEP przypadają przy tej samej wartości pH, a ponadto nie zależą od rodzaju i stężenia elektrolitu obojętnego. Wartość bezwzględna σ_0 przy danym pH rośnie wraz ze stężeniem elektrolitu, zaś wartość bezwzględna potencjału ζ przy danym pH maleje, gdy stężenie elektrolitu obojętnego rośnie. O ile położenie PZC i IEP nie zależy od rodzaju elektrolitu obojętnego, to dla różnych elektrolitów obojętnych wartości ζ i σ_0 przy danym pH i stężeniu elektrolitu mogą się różnić, zaś krzywe przedstawione na rys. 39 nie muszą i na ogół nie są symetryczne względem PZC/IEP.

Specyficzna adsorpcja jonów powoduje (przy ich dostatecznym stężeniu) przesunięcie IEP względem IEP w obecności elektrolitu obojętnego (bez specyficznej adsorpcji). Efekt ten przedstawiono na rys. 40.



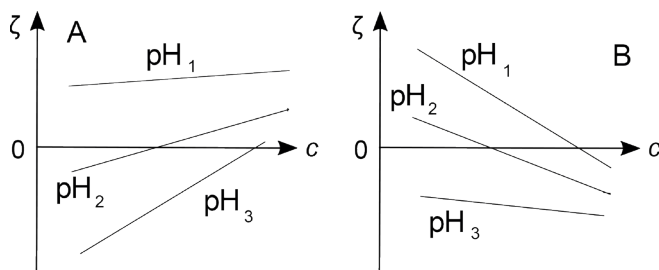
Rys. 40. Potencjał ζ przy różnych stężeniach jonów (A aniony, B kationy) adsorbujących się specyficznie $c_1 > c_2 > c_3$.

W zakresie bardzo wysokich pH (wysoki ujemny ψ_0) potencjały ζ są niewrażliwe na obecność anionów adsorbujących się specyficznie, a w zakresie bardzo niskich pH (wysoki dodatni ψ_0) potencjały ζ są niewrażliwe na obecność kationów adsorbujących się specyficznie. Wynika to z odpychania elektrostatycznego tych jonów przez jednoimienne ładunki na powierzchni i brak adsorpcji tych jonów na powierzchni, podobnie jak na rys. 24. Natomiast przy umiarkowanie ujemnym ψ_0 aniony adsorbujące się specyficznie obniżają potencjał ζ (czynią go bardziej ujemnym), tym bardziej im mniej ujemny jest ψ_0 , zaś przy umiarkowanie dodatnim ψ_0 kationy adsorbujące się specyficznie podwyższają potencjał ζ tym bardziej, im mniej dodatni jest ψ_0 . Im wyższe jest stężenie jonów adsorbujących się specyficznie, tym większe przesunięcie IEP (w stosunku do elektrolitu obojętnego), a przy dostatecznie wysokim stężeniu otrzymujemy ujemne potencjały ζ w całym zakresie pH dla anionów i dodatnie potencjały ζ w całym zakresie pH dla kationów adsorbujących się specyficznie. Przesunięcie IEP pokazane na rys. 40 zależy od rodzaju jonów adsorbujących się specyficznie oraz od stosunku ciało stałe:ciecz (tym większe przesunięcie, im mniejsze stężenie cząstek stałych). Dlatego też potencjały ζ zmierzone za pomocą elektroosmozy i potencjału przepływu (kiedy powierzchnia ciała stałego przypadająca na jednostkę objętości roztworu jest szczególnie mała) są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia (które mogą być jonami adsorbującymi się specyficznie, np. składnikami detergentów używanych do mycia aparatury laboratoryjnej). Również niezgodność między PZC i IEP w pozornie czystej próbce tlenku metalu może świadczyć o obecności zanieczyszczeń.

Wraz z IEP (rys. 40) przesuwają się także maksimum wielkości cząstek, minimum stabilności dyspersji i maksimum lepkości dyspersji, a więc wielkości skorelowane z IEP. Innymi słowy, wymienione korelacje dotyczą nie tylko dyspersji z elektrolitem obojętnym, lecz wszystkich dyspersji, w tym zawierających jony adsorbujące się specyficznie.

Inny sposób przedstawienia wpływu specyficznej adsorpcji jonów na potencjał ζ stanowią wykresy (rys. 41), na których potencjał ζ jest funkcją stężenia jonów

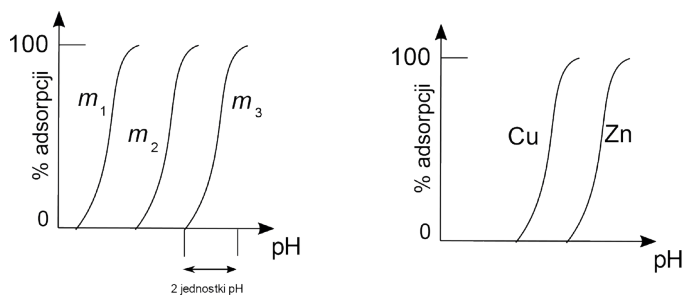
adsorbujących się specyficznie przy stałym pH. Oś stężenia na takich wykresach przedstawia się często w skali logarytmicznej.



Rys. 41. Potencjał ζ jako funkcja stężenia jonów (A aniony, B kationy) adsorbujących się specyficznie $pH_1 < pH_2 < pH_3$ (schematycznie). Na osi odciętych może być c lub $\log c$.

Poprzez odpowiedni dobór stężenia jonów (anionów lub kationów) adsorbujących się specyficznie można uzyskać pożądaną wartość potencjału ζ (rys. 41), a przez to wpływać na stabilność dyspersji, jej lepkość i inne własności zależne od potencjału ζ . Taki sposób regulacji własności powierzchniowych może być bardziej efektywny, niż ich regulacja poprzez stężenie jonów potencjałotwórczych.

Nadmiar powierzchniowy jonów adsorbujących się specyficznie zależy od pH, a typowe wykresy przedstawiono na rys. 42. Dotyczą one adsorpcji jonów metali na tlenku żelaza, ale podobne zależności otrzymuje się dla innych adsorbentów. Adsorpcja metali ciężkich na koloidalnych tlenkach i wodorotlenkach żelaza odgrywa dużą rolę w migracji tych metali w środowisku naturalnym. Jeżeli stężenie jonów metalu jest dostatecznie niskie (w stosunku do ilości adsorbenta), to współczynnik podziału nie zależy od stężenia jonów metalu.



Rys. 42. Ułamek zaadsorbowanych jonów metalu na tlenku żelaza jako funkcja pH, masa adsorbenta: $m_1 > m_2 > m_3$.

Kiedy wartość pH jest dostatecznie niska, adsorpcja jonów metalu jest znikoma (bliska zera), zaś gdy wartość pH jest dostatecznie wysoka – adsorbują się one praktycznie w 100%. W wąskim zakresie pH (o szerokości ok. 2 jednostek pH) ilość zaadsorbowanych kationów metalu gwałtownie wzrasta z pH, a wykres ma

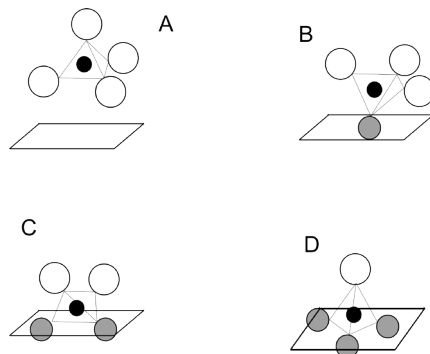
kształt litery S. Przy wzroście stosunku ciało stałe:ciecz, adsorpcja zachodzi przy niższym pH i cały wykres przesuwają się w kierunku niskich wartości pH (rys. 42). Powinowactwa poszczególnych jonów metali do danej powierzchni bardzo różnią się między sobą. Rysunek 42 pokazuje, że przy stałych warunkach eksperymentu (stosunek ciało stałe:ciecz), można dobrać wartość pH w ten sposób, że jony Cu(II) zaadsorbują się w 100%, a adsorpcja jonów Zn(II) będzie niewielka. Uwaga: w odróżnieniu od Cu^{2+} (konkretne indywiduum chemiczne), zapis Cu(II) oznacza różne indywidua chemiczne, w tym jony Cu^{2+} , ale także kompleksy, jakie tworzy dwuwartościowa miedź w roztworach, np. jony CuOH^+ i CuCl^+ .

Zależność od pH wskazuje na konkurencyjny charakter między adsorpcją jonów metali ciężkich i jonów wodorowych np.



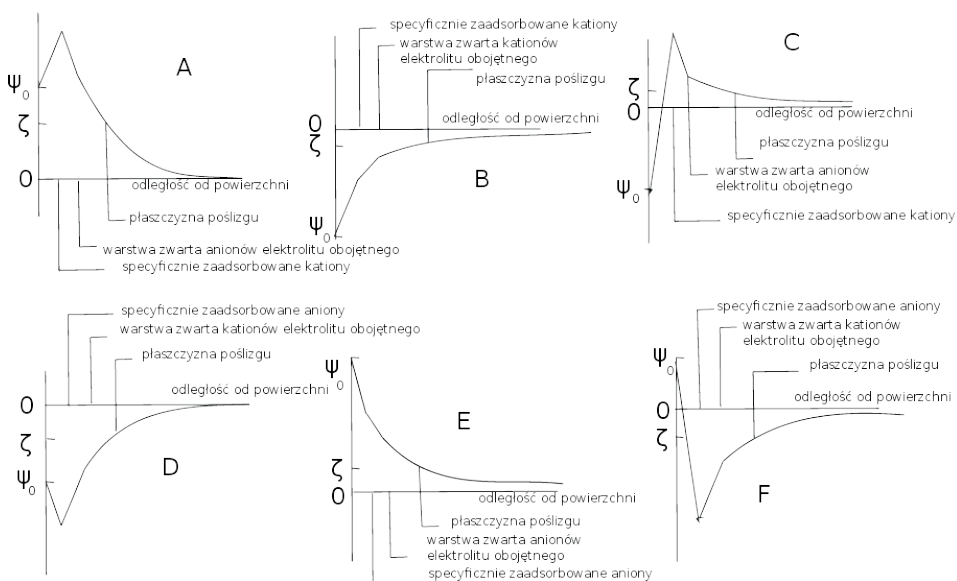
Z równania 48 wynika, że przy niskim pH równowaga reakcji przesuwają się w lewo (desorpcja Zn), a przy wysokim pH równowaga reakcji przesuwają się w prawo (adsorpcja Zn). Wyjaśnia także dodatni potencjał ζ w obecności zaadsorbowanych jonów metali ciężkich (rys. 40 b). Reakcja 48 nie jest jednak zwykłą reakcją chemiczną, której stała równowagi wyraża się poprzez stężenia (aktywności) poszczególnych reagentów w roztworze, gdyż przeniesienie jonów Zn^{2+} z roztworu na powierzchnię i jonów H^+ z powierzchni do roztworu związane jest z pracą elektryczną (równ. 31), przy czym jony Zn^{2+} i H^+ adsorbują się w różnych odległościach od powierzchni, a więc w miejscach różniących się potencjałem elektrycznym.

Reakcja 48 jest zbliżona do tworzenia kompleksów metali w roztworze, z tą różnicą, że co najmniej jednym z ligandów jest atom tlenu w obrębie ciała stałego. Dlatego też, model adsorpcji jonów metali oparty na reakcji 48, lub podobnej, określa się jako model kompleksowania powierzchniowego (SCM – *surface complexation model*). Model ten, przedstawiony na rys. 43, znajduje potwierdzenie w danych spektroskopowych, dzięki którym można obliczyć odległości między zaadsorbowanym jonem metalu i najbliższymi atomami. Jon Cu^{2+} w roztworze (rys. 43 a) jest koordynowany przez 4 molekuły wody. Jedną (rys. 43 b), dwie (rys. 43 c) lub trzy (rys. 43 d) molekuły wody ze strefy koordynacyjnej jonu Cu^{2+} mogą się wymienić na atomy tlenu zaliczane do fazy stałej. Im więcej molekuł wody wymieni się na powierzchniowe atomy tlenu, tym bliżej powierzchni znajduje się jon Cu^{2+} i tym silniejsze jest wiązanie między tym jonem a powierzchnią. W podobny sposób może zachodzić wymiana ligandów w kationach o liczbach koordynacyjnych różnych od 4.



Rys. 43. Model kompleksowania powierzchniowego. Czarne kółko – jon Cu^{2+} ; białe kółka – molekuły wody; szare kółka – atomy tlenu na powierzchni tlenku żelaza.

Rysunek 44 przedstawia schematycznie (odległości na rysunku nie odzwierciedlają rzeczywistych wartości) rozkład potencjałów w pobliżu powierzchni, na której zachodzi specyficzna adsorpcja jonów.



Rys. 44. Rozkład potencjałów w pobliżu powierzchni: A – specyficzna adsorpcja kationów na dodatnio naładowanej powierzchni; B,C – specyficzna adsorpcja kationów na ujemnie naładowanej powierzchni; D – specyficzna adsorpcja anionów na ujemnie naładowanej powierzchni; E, F – specyficzna adsorpcja anionów na dodatnio naładowanej powierzchni.

Na rys. 44 wyróżniono trzy różne płaszczyzny – przechodzącą przez środki jonów specyficznie zaadsorbowanych, przechodzącą przez środki jonów elektrolitu obojętnego w warstwie zwartej i płaszczyznę poślizgu. Odległości środków jonów od powierzchni można oszacować na podstawie rozmiarów jonów i z pomiarów spektroskopowych, ψ_0 można oszacować na podstawie stężenia jonów potencjałotwórczych (np. równ. 37), ilości zaadsorbowanych jonów potencjałotwórczych i jonów specyficznie zaadsorbowanych można określić na podstawie zmian ich stężenia w roztworze, zaś potencjał ζ można zmierzyć bezpośrednio, natomiast nie można zmierzyć potencjałów w płaszczyznach przechodzących przez środki jonów specyficznie zaadsorbowanych i przez środki jonów elektrolitu obojętnego w warstwie zwartej. Na rys. 44 C i F przedstawiono układy, w których ψ_0 i potencjał ζ mają przeciwne znaki. Może do tego dojść przy wysokim stężeniu jonów adsorbujących się specyficznie i niskiej wartości bezwzględnej ψ_0 . Pod tym względem adsorpcja specyficzna zasadniczo się różni od niespecyficznej – przy wzroście stężenia elektrolitu obojętnego, obniża się wartość bezwzględna potencjału ζ , lecz jego znak nie ulega odwróceniu. Odległości schematycznie pokazane na rys. 44 różnią się dla poszczególnych jonów zarówno adsorbujących się specyficznie (np. anion fosforanowy i siarczanowy), jak i niespecyficznie (np. anion chlorkowy i azotanowy), co pośrednio wpływa na rozkład ładunków i potencjałów w PWE.

4.8. PWE a stabilność koloidów

Siła działająca między dwiema cząstkami koloidalnymi jest wypadkową siły przyciągającej i siły odpychającej. Zarówno siły przyciągające (dyspersyjne), jak i odpychające (elektrostatyczne) zależą od odległości cząstek. Przedstawiony tu model nosi nazwę DLVO od pierwszych liter nazwisk jego twórców (Dieriajin, Landau, Vervey, Overbeek). Siła przyciągająca wynika z wzajemnego przyciągania wszystkich atomów i wygodnie jest przedstawić ją jako iloczyn wielkości zależnej od rodzaju materiału (zwanej stałą Hamakera A_{11}) i współczynnika zależnego od geometrii układu. Liczby w dolnym indeksie oznaczają stałą Hamakera dla oddziaływania między dwiema cząstkami z tego samego materiału (oznaczonego numerem 1), między którymi znajduje się próżnia. Stała Hamakera nie jest odrębną stałą materiałową, lecz właściwością zależną od objętości molowej, momentu dipolowego i polaryzowalności molekuł. Można także rozpatrywać cząstki z dwóch różnych materiałów (A_{12}) oraz cząstki, między którymi znajduje się ośrodek materialny, np. woda (A_{121} lub A_{123}). W indeksach dolnych złożonych z trzech liczb, środkowe liczby oznaczają fazę rozpraszającą, zaś pierwsze i trzecie liczby oznaczają fazy rozproszone (jeden lub dwa różne materiały). Wartości A_{11} dla kilku popularnych materiałów przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Stałe Hamakera

materiał	$A_{11}/10^{-20} \text{ J}$
próżnia, powietrze	0
woda	4.3
węglowodory ciekłe i stałe	4-6
kwarc	8
glin	15
krzem	25
srebro	40
rutyl (TiO_2)	43

Z tabeli 11 wynika, że np. dwie cząstki rutylu przyciągają się dziesięciokrotnie silniej, niż dwie krople wody o tym samym kształcie i wielkości, znajdujące się w tej samej odległości.

Wartości A_{12} i A_{121} można oszacować na podstawie stabelaryzowanych wartości A_{11} i A_{22} korzystając z równań:

$$A_{12} = (A_{11} A_{22})^{1/2} \quad (49)$$

$$A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2 A_{12} \quad (50).$$

Z równ. 50 wynika, że jeżeli między cząstkami znajduje się ośrodek o tej samej stałej Hamakera co cząstki, to siła przyciągania jest zerowa. Z równ. 50 wynika też, że $A_{212} = A_{121}$, np. dwie krople wody w powietrzu przyciągają się z taką samą siłą, jak dwa pęcherzyki powietrza o tych samych rozmiarach w wodzie.

Współczynnik zależny od geometrii układu przyjmuje postać:

$$G_A/S = - A_{11} / (12\pi d^2) \quad (51)$$

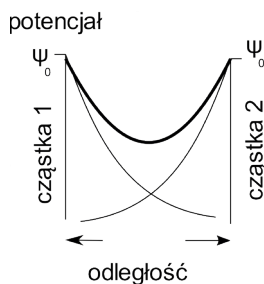
dla pary równoległych płyt o powierzchni S każda, znajdujących się w odległości d oraz

$$G_A = - A_{11} a / (12d) \quad (52)$$

dla pary kul o promieniu a każda, znajdujących się w odległości d , gdzie G_A jest składową przyciągającą energii oddziaływania. Podobne równania można otrzymać dla innych geometrii o wysokiej symetrii, jak np. dwie kule o różnych promieniach, kula i płyta, itd. Współczynniki liczbowe w równ. 51 i 52 wynikają z całkowania energii oddziaływania między poszczególnymi molekułami po całej objętości cząstek. Biorąc pod uwagę niewielkie wartości A_{11} (tabela 11), także energia związana z siłami dyspersyjnymi jest mała, o ile cząstki nie znajdują się bardzo blisko siebie (poniżej 1 nm). Siły dyspersyjne występujące między cząstkami mają więc bardzo mały zasięg, jednak jest on znacznie większy, niż zasięg oddziaływań

między poszczególnymi molekułami. Równania 51 i 52 otrzymano przyjmując, że energia przyciągania między poszczególnymi molekułami związana z siłami dyspersyjnymi jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi ich odległości.

Obliczenie energii związanej z odpychaniem elektrostatycznym dwóch cząstek znajdujących się blisko siebie jest nietrywialnym zadaniem ze względu na nakładanie się podwójnych warstw elektrycznych (rys. 45). Rozkład stężeń jonów i potencjałów elektrycznych w roztworze wokół cząstki znany z poprzednich rozważań (rys. 25, 27-32) ulega zaburzeniu i tworzy się nowe pole samouzgodnione. O ile równania pozwalające obliczyć energię związaną z siłą przyciągania w układach o wysokiej symetrii (np. 51 i 52) są proste i ogólnie akceptowane, to w literaturze można znaleźć różne, często skomplikowane równania na energię związaną z siłą odpychania, które to równania mają charakter przybliżony (np. zakładają stały potencjał ζ lub stały ładunek cząstek bez względu na ich odległość). Natomiast panuje ogólna zgodność, że o sile odpychania decyduje raczej potencjał ζ cząstek niż ich potencjał powierzchniowy.



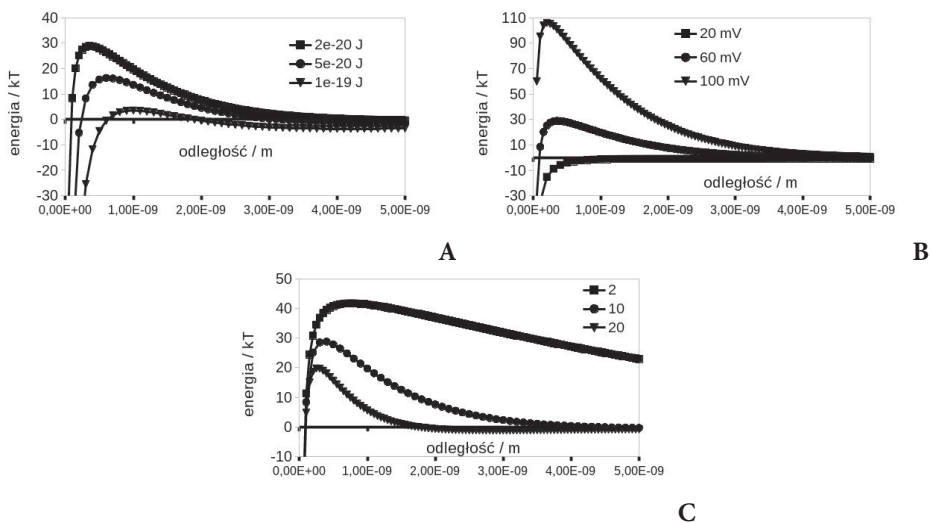
Rys. 45. Potencjał elektryczny w roztworze między dwiema cząstkami. Gruba linia: rzeczywisty przebieg, cienkie linie: hipotetyczny przebieg pod nieobecność drugiej cząstki.

Jednym z takich równań jest:

$$G_R = 4 \pi \epsilon a \zeta^2 \ln [1 + \exp(-\kappa d)] \quad (53),$$

gdzie G_R jest składową odpychającą energii oddziaływania między dwiema jednakowymi kulistymi cząstkami. Równ. 53 i podobne równania mają charakter przybliżony (np. równ. 53 jest dobrym przybliżeniem dla wysokich wartości d), choćby ze względu na występującą w nich przenikalność elektryczną, która w pobliżu naładowanej powierzchni różni się od przenikalności elektrycznej w głębi roztworu. Całkowita energia oddziaływania jest sumą G_R (np. z równ 53) i G_A (np. z równ 52). Przyjmujemy tu konwencję, że całkowita energia ma znak plus, gdy cząstki się odpychają i znak minus, gdy się przyciągają. Całkowita energia oddziaływania jako funkcja odległości między cząstkami jest przedstawiona na rys. 46. Zwyczajowo energię oddziaływania przedstawia się jako wielokrotność

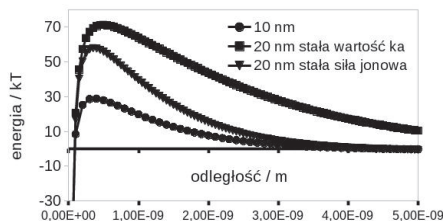
kT (a więc jako liczbę bezwymiarową) i dzięki temu można porównać wysokość bariery energetycznej z energią kinetyczną cząstek w roztworze bez wykonywania obliczeń.



Rys. 46. Całkowita energia oddziaływania między dwiema kulistymi cząstkami o promieniach 10 nm w temp. 25 °C oszacowana z równ. (52) i (53). A: $\kappa a=10$, $\zeta=60$ mV, różne wartości A_{121} ; B: $\kappa a=10$, $A_{121} = 2 \cdot 10^{-20}$ J, różne wartości ζ ; C: $\zeta=60$ mV, $A_{121} = 2 \cdot 10^{-20}$ J, różne wartości κa .

Rys. 46 ilustruje najważniejsze właściwości krzywych całkowitej energii oddziaływania. Kiedy odległość między cząstkami jest dostatecznie duża (>5 nm) oddziaływanie zanika. Jeżeli cząstki są dostatecznie blisko (<0.1 nm), przeważa przyciąganie (całkowita energia oddziaływania jest ujemna). Przy odległości między cząstkami od 0,1 do 1 nm może, lecz nie musi, wystąpić maksimum całkowitej energii oddziaływania, tym wyższe im wyższa jest wartość bezwzględna potencjału ζ (rys. 46B), niższa A_{121} (rys. 46A) i niższa siła jonowa (niższa wartość κa , rys. 46C). Zależność krzywej oddziaływania od potencjału ζ (rys. 46B) jest bardziej spektakularna, niż zależność od A_{121} i κa , ale wpływ A_{121} i κa na wysokość maksimum też jest istotny. Jeżeli wartość bezwzględna potencjału ζ (rys. 46B) jest dostatecznie niska, zaś A_{121} (rys. 46A) i siła jonowa (κa , rys. 46C) są dostatecznie wysokie, to bariera energetyczna znika i wypadkowa energia oddziaływania jest ujemna bez względu na odległość cząstek. Gdy krzywa oddziaływania nie ma maksimum lub jest ono bardzo niskie (<1 kT), to każde (lub prawie każde) zderzenie cząstek prowadzi do koagulacji (im bliżej siebie są cząstki, tym silniej się przyciągają) i zachodzi szybka koagulacja. Gdy maksimum na krzywej oddziaływania jest dostatecznie wysokie (kilkaset kT), to koagulacja nie zachodzi, gdyż cząstki, które zbliżyły się na odległość poniżej 1 nm bardzo silnie się odpychają, co zapobiega dalszemu ich zbliżaniu. Gdy maksimum na krzywej oddziaływania jest średnio wysokie (kilka

lub kilkadziesiąt kT), to zderzenia cząstek są w większości nieefektywne (siła odpychająca zapobiega koagulacji), ale jest też pewien niewielki ułamek zderzeń efektywnych, tym mniejszy im wyższe maksimum. Im mniej efektywnych zderzeń cząstek tym bardziej stabilna jest dyspersja. Dlatego też, stabilność dyspersji zależy od wysokości maksimum, a więc pośrednio od potencjału ζ , A_{121} i κa . Krzywe oddziaływania można nie tylko obliczyć, ale można też bezpośrednio zmierzyć siłę oddziaływania za pomocą mikroskopu siły atomowej.



Rys. 47. Całkowita energia oddziaływania między dwiema jednakowymi kulistymi cząstkami o potencjałach $\zeta=60$ mV i $A_{121} = 2 \cdot 10^{-20}$ J w temp. 25 °C oszacowana z równ. (52) i (53). Cząstki o promieniu 10 nm i $\kappa a=10$ porównano z cząstkami o promieniu 20 nm przy stałej sile jonowej i przy stałej wartości κa .

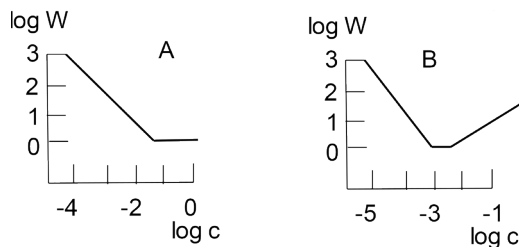
Wpływ wielkości cząstek na wysokość bariery energetycznej pomiędzy nimi przedstawiono na rys. 47. Zarówno przy stałej sile jonowej, jak i przy stałej wartości κa maksimum na krzywej oddziaływania między dużymi cząstkami jest wyższe. Rezultat ten nie jest zaskoczeniem, gdyż energia oddziaływania oszacowana z równ. 52 i 53 jest wielkością ekstensywną, proporcjonalną do wielkości cząstek. Dlatego też, z rys. 47 nie należy wyciągać zbyt daleko idących wniosków odnośnie do wpływu wielkości cząstek (przy stałym potencjale ζ i A_{121}) na kinetykę koagulacji.

O ile pierwotna wielkość (nieskoagulowanych) cząstek (rys. 47) i A_{121} (rys. 46A) w danej dyspersji jest niezmienna, to potencjał ζ (rys. 46B) i siłę jonową (rys. 46C) można regulować przez dodatek do roztworu odpowiednich substancji, a przez to wpływać na stabilność dyspersji. Minimalne stężenie elektrolitu, przy którym energia oddziaływania (rys. 46 i 47) jest ujemna w całym zakresie odległości cząstek nosi nazwę krytycznego stężenia koagulacji (CCC – *critical coagulation concentration*, skrót ten ma też wiele innych znaczeń) i można je obliczyć z warunków: $G_A + G_R = 0$ (np. równ 52 i 53) oraz $\partial(G_A + G_R)/\partial d = 0$ (zrównanie przyciągania i odpychania w maksimum na krzywej oddziaływania). Rozwiązanie takiego układu równań ze względu na stężenie elektrolitu przyjmuje postać:

$$CCC = const \cdot T^5 \gamma^4 A_{121}^{-2} z^{-6} \quad (54),$$

gdzie γ jest bezwymiarową funkcją potencjału ζ , z jest wartościowością przeciwjonów, zaś stała (*const*) wynika z mnożenia i dzielenia współczynników liczbowych i stałych fizycznych występujących w równ. 52 i 53 oraz 45. Równ. 54 potwierdza intuicyjny wniosek, jaki można wyciągnąć z rys. 46, że CCC jest tym wyższe, im wyższa jest wartość bezwzględna potencjału ζ i tym niższe, im wyższa jest A_{121} , natomiast CCC obliczone z równ. 54 nie zależy od wielkości cząstek. Maksimum energii oddziaływania jest wprawdzie wyższe dla dużych cząstek (rys. 47), ale całkowita energia oddziaływania staje się ujemna w całym zakresie d przy stężeniu elektrolitu niezależnym od wielkości cząstek.

Na rys. 46 i 47 nie występuje stężenie elektrolitu, lecz parametr κ (równ. 45), który zależy od siły jonowej. Wartościowość przeciwjonów ma duży wpływ na parametr κ , a przez to także na krzywe oddziaływania. Wpływ ten odzwierciedla równ. 54 – CCC jest odwrotnie proporcjonalne do szóstej potęgi wartościowości przeciwjonów. Oznacza to, że dwuwartościowe przeciwjony wywołują szybką koagulację przy 64-krotnie niższym stężeniu, niż przeciwjony jednowartościowe. Przy typowych wartościach A_{121} i potencjału ζ CCC są rzędu 0.1 M dla przeciwjonów jednowartościowych i rzędu 0.001 M dla dwuwartościowych. Jeżeli więc chcemy skoagulować cząstki o ładunku dodatnim, to korzystne jest dodanie elektrolitu zawierającego wielowartościowe aniony, zaś gdy cząstki mają ładunek ujemny – korzystne jest dodanie elektrolitu zawierającego wielowartościowe kationy. Należy przy tym uwzględnić hydrolizę wielowartościowych jonów, np. w roztworach Al(III) trójwartościowe jony Al^{3+} przeważają jedynie w bardzo kwaśnym środowisku, zaś w pH bliskim obojętnego przeważają jony dwu- (AlOH^{2+}) i jednowartościowe ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$). Ponadto jony wielowartościowe na ogół adsorbują się specyficznie, a więc ich stężenie silnie wpływa na potencjał ζ , który występuje w równ. 54 jako zmienna niezależna od z . Wpływ wartościowości przeciwjonów na CCC wykorzystuje się stosując MgSO_4 (zarówno aniony, jak i kationy są dwuwartościowe i nie hydrolizują przy pH 7) do koagulacji dyspersji przy małym stężeniu elektrolitu bez względu na znak ładunku cząstek. Innym przykładem wykorzystania zależności CCC od z jest zastosowanie ałunu ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, dwuwartościowe aniony i trójwartościowe kationy) do tamowania krwawienia. Gdy stężenie elektrolitu przekracza CCC, szybkość koagulacji osiąga swoją maksymalną wartość i dalszy wzrost stężenia elektrolitu nie powoduje wzrostu szybkości koagulacji, natomiast przy stężeniach poniżej CCC koagulacja jest tym szybsza, im wyższe stężenie elektrolitu. Zależność tę przedstawiono schematycznie na rys. 48. Rzeczywiste wartości CCC i nachylenie krzywych zależą głównie od ψ_0 (stężenia jonów potencjałotwórczych). Wzrost stężenia przeciwjonów c powoduje jednocześnie zmianę potencjału ζ i wzrost siły jonowej. Tych dwóch efektów nie można rozdzielić, natomiast można zmienić c niezależnie od stężenia jonów potencjałotwórczych.



Rys. 48. Stabilność jako funkcja stężenia elektrolitu c przy stałej wartości ψ_0 : A – niespecyficzna; B – specyficzna adsorpcja przeciwjonów.

Współczynnik W (ang. *stability ratio*, brak powszechnie przyjętej nazwy w języku polskim) jest stosunkiem szybkości szybkiej koagulacji (bez bariery przedstawionej na rys. 46 i 47) do rzeczywistej szybkości koagulacji (która zależy od wysokości tej bariery) i z definicji przyjmuje wartości ≥ 1 . Wartość W wyznacza się doświadczalnie z pomiarów pochłaniania i rozpraszania światła przez dyspersję. Można ją także obliczyć teoretycznie na podstawie całkowitej energii oddziaływania jako funkcji odległości (rys. 46 i 47). W wąskim przedziale stężeń elektrolitu, wartości W mogą się różnić o kilka rzędów. Dlatego też na rys. 48 zastosowano skalę logarytmiczną. Bez względu na charakter adsorpcji przeciwjonów (specyficzny lub niespecyficzny), stabilne dyspersje można otrzymać wyłącznie przy niezbyt wysokiej sile jonowej.

Na rysunku 48 pokazano dwa różne przebiegi:

- gdy przeciwjony adsorbują się niespecyficznie, po przekroczeniu CCC, koagulacja jest zawsze szybka,
- gdy przeciwjony adsorbują się specyficznie, po przekroczeniu CCC, koagulacja jest szybka w ograniczonym zakresie c i przy znacznym przedawkowaniu elektrolitu może nastąpić ponowna stabilizacja dyspersji poprzez odwrócenie znaku ładunku cząstek (rys. 44 C i F).

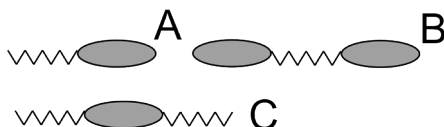
5. Surfaktanty

Ze względu na rozpuszczalność w wodzie i adsorpcję na granicy faz woda-powietrze, substancje złożone z małych molekuł można podzielić na hydrofilowe i hydrofobowe. Nie jest to podział zero-jedynkowy, lecz raczej ciągle spektrum:

- najbardziej hydrofilowe substancje dobrze roztwarzają się w wodzie, a ich adsorpcja na granicy faz woda-powietrze jest ujemna, przez co podnoszą one napięcie powierzchniowe wody (równ. 26);
- umiarkowanie hydrofilowe substancje roztwarzają się w wodzie, lecz ich adsorpcja na granicy faz woda-powietrze jest dodatnia (tym bardziej dodatnia, im mniej hydrofilowa jest substancja), przez co obniżają one napięcie powierzchniowe wody (równ. 26);
- substancje hydrofobowe słabo roztwarzają się w wodzie, tym słabiej, im bardziej są hydrofobowe, a ich adsorpcja na granicy faz woda-powietrze jest dodatnia.

O hydrofilowym lub hydrofobowym charakterze substancji złożonych z małych molekuł decyduje hydrofilowy lub hydrofobowy charakter poszczególnych atomów lub grup atomów. Na przykład atomy tlenu i azotu nadają molekułom charakter hydrofilowy, zaś grupy $(\text{CH}_2)_n$ i $(\text{CF}_2)_n$ - charakter hydrofobowy.

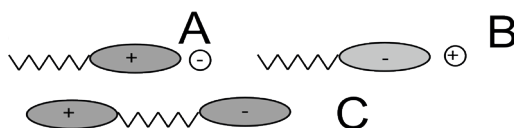
W dużych molekułach atomy lub grupy atomów o charakterze hydrofilowym i hydrofobowym mogą być równomiernie rozłożone w całej objętości molekuły, ale są też molekuły, w których można wyraźnie wyróżnić część polarną i niepolarną, czyli hydrofilową „głowę” i hydrofobowy „ogon” (rys. 49). Takie substancje nazywamy substancjami amfifilowymi, związkami powierzchniowo czynnymi lub surfaktantami i tych nazw będziemy używali zamiennie, traktując je jako synonimy (słowo surfaktant jest skrótcem pochodzącym od *surface active agent*). W języku polskim funkcjonuje też nazwa „tensydy”.



Rys. 49. Molekuły substancji amfifilowych: A jedna głowa i jeden ogon; B dwie głowy i jeden ogon; C jedna głowa i dwa ogony.

Na rys. 49 hydrofilową „głowę” przedstawiono jako elipsę, a hydrofobowy „ogon” jako linię łamaną, przy czym liczba głów i ogonów w jednej molekułe surfaktanta może być również większa niż 2. Naturalne surfaktanty są wytwarzane przez organizmy żywe, w tym organizm człowieka i odgrywają dużą rolę w funkcjonowaniu m.in. układów pokarmowego i oddechowego. Ponadto, surfaktanty są wytwarzane sztucznie na masową skalę od co najmniej 4000 lat, najpierw jako środki myjące i piorące, a następnie także jako emulgatory, składniki smarów, leków, kosmetyków itd.

Grupy polarne mogą nadawać surfaktantom charakter jonowy (rys. 50). Gdy grupa niepolarna wchodzi w skład kationu (rys. 50 A), zaś aniony są małe i nie zawierają grupy niepolarnej, mówimy o surfaktantach kationowych. Należą do nich halogenki czwartorzędowych zasad amoniowych, np. bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTMABr, $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]^+ Br^-$). Gdy grupa niepolarna wchodzi w skład anionu (rys. 50 B), zaś kationy są małe i nie zawierają grupy niepolarnej, mówimy o surfaktantach anionowych. Należą do nich sole sodowe i potasowe wyższych kwasów tłuszczowych, np. stearynian sodowy ($Na^+ [C_{17}H_{35}COO]^-$), który jest głównym składnikiem mydła.



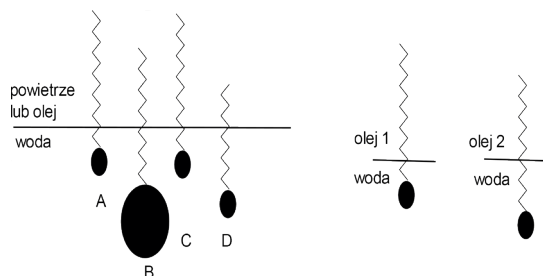
Rys. 50. Surfaktanty jonowe: A kationowy, B anionowy, C amfoteryczny.

Są także surfaktanty niejonowe, np. Pluronic 123 $[HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H]$, wykorzystywany w jednym z ćwiczeń laboratoryjnych opisanych w tej książce oraz surfaktanty amfoteryczne (rys. 50C) zbudowane z molekuł, które mogą tworzyć jony obojnacze, a więc zawierających co najmniej dwie grupy polarne. Do surfaktantów amfoterycznych należą betainy, czyli związki chemiczne posiadające grupę aminową i karboksylową, np. $CH_3(CH_2)_{10}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ (kokamidopropylobetaina).

Jonowy charakter surfaktantów można stwierdzić doświadczalnie za pomocą odpowiednich barwników. Wstrząsając roztwór zawierający błękit metylenowy (barwnik kationowy) i anionowy surfaktant z chloroformem, otrzymamy niebieską barwę w fazie organicznej pochodzącą od kompleksu barwnik-surfaktant. Analogicznie wstrząsając roztwór zawierający błękit bromofenolowy (barwnik anionowy) i kationowy surfaktant z chloroformem, otrzymamy żółtą barwę w fazie organicznej pochodzącą od kompleksu barwnik-surfaktant. Surfaktanty amfoteryczne wywołują obie wyżej opisane reakcje barwne, zaś surfaktanty niejonowe nie wywołują żadnej z nich. Reakcje te wykorzystuje się także do ilościowego oznaczania surfaktantów, np. w ściekach.

Nie każdy związek chemiczny złożony z grupy polarnej i niepolarnej jest surfaktantem. Kiedy grupa niepolarna (łańcuch węglowodorowy, pierścienie benzenowe) jest zbyt wielka w stosunku do grupy polarnej (np., w kwasie behenowym $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}]$ i jego solach), cała molekula ma charakter niepolarny i substancja jest hydrofobowa. Kiedy grupa niepolarna jest zbyt mała, np. w kwasie octowym, cała molekula ma charakter polarny i substancja jest hydrofilowa. W nieskomplikowanych molekułach złożonych z jednego prostego łańcucha węglowodorowego i jednej grupy polarnej można z grubsza przyjąć, że surfaktantami są związki posiadające łańcuchy złożone z 8-20 atomów węgla. Przy bardziej skomplikowanych molekułach posłużymy się HLB (*hydrophilic lipophilic balance*, równowaga hydrofilowo-lipofilowa) czyli parametrem obliczonym na podstawie wzoru chemicznego molekuly. HLB jest liczbą bezwymiarową, którą można obliczyć jako sumę HLB poszczególnych atomów lub grup atomów. Grupom polarnym (COOH , SO_4H , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) przypisuje się wartości dodatnie, zaś grupom apolarnym (łańcuch węglowodorowy, pierścienie benzenowe) przypisuje się wartości ujemne. Można także obliczyć HLB mieszaniny surfaktantów jako średnią ważoną HLB jej składników. Skala HLB została skalibrowana w taki sposób, że związki chemiczne o HLB poniżej 1 są całkowicie niepolarne, związki chemiczne o HLB powyżej 18 są całkowicie polarne, zaś pomiędzy tymi wartościami znajdują się związki amfifilowe, przy czym $\text{HLB} < 10$ charakteryzuje związki amfifilowe rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych, zaś nierozpuszczalne w wodzie, a $\text{HLB} > 10$ charakteryzuje związki amfifilowe rozpuszczalne w wodzie, zaś nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych. Wartość HLB pozwala na dobór właściwych surfaktantów do danej aplikacji (środki piorące, emulgatory itd.). Istnieje parę różnych sposobów obliczania HLB i każdy z nich może dawać nieco inne wyniki.

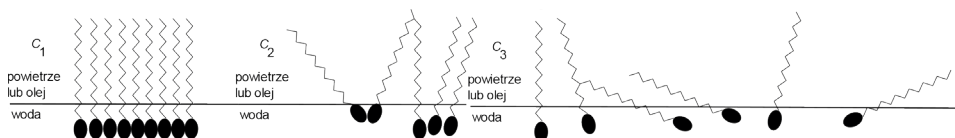
W tej książce koncentrujemy się na dyspersjach wodnych i dlatego omówimy głównie zachowanie surfaktantów w wodzie, zaś zachowanie surfaktantów w rozpuszczalnikach niepolarnych zostanie jedynie krótko wspomniane. Przedstawione tu treści dotyczące roztworów wodnych nie powinny być bezkrytycznie przenoszone na roztwory w rozpuszczalnikach niepolarnych. W rozcieńczonych roztworach wodnych surfaktanty występują jako monomery. Surfaktanty silnie adsorbują się na granicach faz woda-powietrze i woda-olej, przy czym grupa polarna znajduje się w fazie wodnej zaś grupa niepolarna – w powietrzu lub w fazie olejowej. Zjawisko to przedstawiono na rys. 51. Uwaga! Gdy mówimy o surfaktantach, słowo „olej” oznacza dowolny rozpuszczalnik niepolarny np. węglowódor.



Rys. 51. Molekuły surfaktantów na granicy faz woda-powietrze lub woda-olej.

Poszczególne grupy określone jako polarne lub niepolarne mogą się znacznie między sobą różnić pod względem hydrofilowości (różnym grupom przypisuje się różne wartości HLB, *vide ultra*), co zilustrowano na rys. 51. Molekuły A i B mają jednakowe grupy niepolarne, lecz molekula B ma bardziej hydrofilową grupę polarną, która „wciąga” całą molekulę do wody. Molekuły C i D mają jednakowe grupy polarne, lecz molekula C ma bardziej hydrofobową grupę niepolarną, która „wciąga” całą molekulę do fazy olejowej. W prawej części rysunku przedstawiono tę samą molekulę amfifilową na granicy faz między wodą i dwiema różnymi fazami olejowymi. Olej 1 jest bardziej hydrofobowy, niż olej 2 i dlatego, bardziej niż olej 2, „wciąga” całą molekulę do fazy olejowej. Przedstawiony na początku tego rozdziału model, w którym cała część polarna znajduje się w fazie wodnej, zaś cała część niepolarna w powietrzu (lub w fazie olejowej) jest daleko idącym uproszczeniem. Na rysunku 51 nie przedstawiono granicy faz olej-powietrze, na której molekuły amfifilowe zorientowane są w ten sposób, że (w uproszczeniu) część polarna znajduje się w powietrzu, zaś część niepolarna w fazie olejowej.

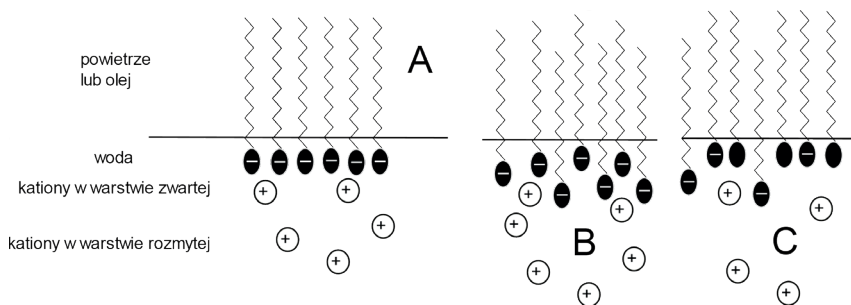
Często przedstawia się molekuły amfifilowe na powierzchni wody w ten sposób, że główny łańcuch węglowodorowy (linia łamana na rys. 51) jest prostopadły do powierzchni. Orientacja molekuli surfaktanta na granicy faz zależy od wielu czynników. W bardzo rozcieńczonym roztworze surfaktanta (rys. 52) występują różne orientacje. Jest to wynik działania sił dyspersyjnych z jednej strony między łańcuchami sąsiadującymi ze sobą molekuł surfaktanta na powierzchni, a z drugiej strony między łańcuchem a powierzchnią wody (patrz tabela 11 i równ. 49, 50). W miarę wzrostu stężenia surfaktanta coraz więcej jego molekuł jest zorientowanych prostopadle lub prawie prostopadle do powierzchni, a przy pełnym nasyceniu powierzchni molekułami surfaktanta, wszystkie jego molekuły są zorientowane prostopadle.



Rys. 52. Molekuły surfaktanta na granicy faz woda-powietrze (lub woda-olej), przy stężeniu c , $c_1 > c_2 > c_3$.

Zjawisko przedstawione na rys. 52 można wykorzystać do wyznaczania powierzchni zajmowanej przez jedną molekułę surfaktanta na granicy faz woda-powietrze. Do tego celu wykorzystujemy wannę Langmuira. Jest to płaskie naczynie z ruchomą przegrodą połączoną z dynamometrem. Do części wanny oddzielonej przegrodą wprowadzamy małą ilość trudno rozpuszczalnego w wodzie surfaktanta w postaci rozcieńczonego roztworu w rozpuszczalniku niepolarnym. Na powierzchni tworzy się warstwa jak na rys. 52 (c_3). Warstwa ta zachowuje się, w pewnym sensie, jak dwuwymiarowy gaz – wywiera ciśnienie na przegrodę i, przy braku siły działającej w kierunku przeciwnym, powoduje przesuwanie przegrody w kierunku zwiększania powierzchni zajętej przez surfaktant. Stosując coraz większą siłę można zmniejszyć powierzchnię zajętą przez surfaktant doprowadzając do sytuacji przedstawionej na rys. 52 (c_2), a następnie (c_1), jednak po utworzeniu ściśle upakowanej monowarstwy, dalszy wzrost ciśnienia wywieranego na przegrodę nie wywołuje jej ruchu (zmniejszenia powierzchni zajętej przez surfaktant). Dzieląc pole powierzchni ograniczonej przez przegrodę i ściany wanny (w momencie, gdy wzrost siły działającej na przegrodę nie powoduje jej ruchu) przez liczbę molekuł surfaktanta wprowadzonych do układu, można obliczyć powierzchnię zajmowaną przez jedną molekułę w monowarstwie. Wyżej opisane ściśle upakowane monowarstwy (warstwy Langmuira-Blodgett lub L-B) można mechanicznie przenieść z powierzchni wody na powierzchnię ciał stałych (szkło, metal) celem utworzenia na nich monowarstwy lub kilku monowarstw substancji powierzchniowo aktywnej.

Zagadnienie położenia molekuł surfaktanta na powierzchni wody komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku surfaktantów jonowych, gdyż w przypowierzchniowej warstwie wody tworzy się wówczas podwójna warstwa elektryczna. Dla ściśle upakowanej monowarstwy anionowego surfaktanta została ona przedstawiona schematycznie na rys. 53.



Rys. 53. PWE na powierzchni wodnego roztworu anionowego surfaktanta.

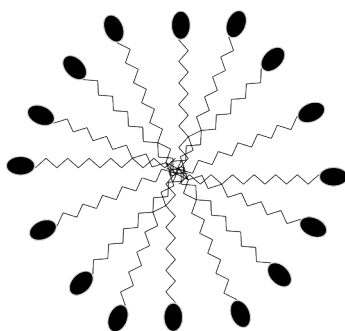
Podobnie jak na rys. 31 i 32, również na rys. 53 przedstawiono tylko nadmiarowe przeciwjony w PWE, zaś pominięto kojony. Przeciwjony mogą pochodzić z samego surfaktanta (np. kationy Na^+ w stearynianie sodowym), jak i z soli

obecnych w roztworze. Podwójna warstwa elektryczna na powierzchni wody tworzy się także pod nieobecność surfaktanta. PWE jest polem samouzgodnionym, tzn. zaadsorbowane molekuly surfaktanta wpływają na rozkład jonów w PWE, ale także rozkład jonów w PWE (który zależy od składu roztworu) wpływa na stężenie surfaktanta na powierzchni oraz na położenie zaadsorbowanych molekuł surfaktanta względem powierzchni. Naładowane grupy polarne odpychają się wzajemnie, co może prowadzić do powstawania struktury przedstawionej na rys. 53 B, w której poszczególne zaadsorbowane molekuly różnią się pod względem „głębokości zanurzenia” w wodzie. Spośród jonów znajdujących się w wodzie, szczególny wpływ na adsorpcję surfaktantów jonowych mają jony H^+ i OH^- . Przy niskim pH (rys. 53 C) aniony surfaktanta ulegają częściowej hydrolizie, gdyż np. kwas stearynowy jest słabym kwasem i surfaktant jonowy staje się surfaktantem niejonowym (brak znaku „-” na grupach polarnych na rys. 53 C). W analogiczny sposób elektrolity obecne w roztworze, a w szczególności jony H^+ i OH^- , wpływają na adsorpcję surfaktantów kationowych i amfoterycznych na granicy faz woda - powietrze.

Przy dostatecznie wysokim stężeniu, molekuly surfaktantów mogą (lecz nie muszą) tworzyć agregaty (micelle). Agregacja różnych molekuł występuje powszechnie, jednak micelizacja surfaktantów jest niezwykle zjawiskiem nie mającym swoich odpowiedników w zachowaniu innych molekuł. Można ją przedstawić równaniem:



Do równania 55 nie stosuje się prawo działania mas, gdyż micelle nie są molekułami. Nie stanowią one również odrębnych faz. Przekrój kulistej miceli przedstawiono schematycznie na rys. 54.



Rys. 54. Przekrój kulistej miceli.

Jeżeli stężenie surfaktanta w wodzie jest poniżej CMC (krytycznego stężenia micelizacji), to surfaktant występuje w postaci pojedynczych molekuł (brak

dimerów i oligomerów). Po przekroczeniu CMC, w roztworze obok monomerów pojawiają się micelle, przy czym liczba agregacji (n w równaniu 55) jest na ogół rzędu 50-100, zaś średnica micel jest rzędu 5 nm. Ze względu na małe rozmiary micel, roztwór po przekroczeniu CMC jest nadal przezroczysty. W miarę wzrostu całkowitego stężenia surfaktanta (powyżej CMC) stężenie monomerów w roztworze pozostaje na stałym poziomie, liczba agregacji (n) rośnie bardzo powoli, natomiast szybko wzrasta liczba micel. Poszczególne micelle w tym samym roztworze mogą się różnić liczbą agregacji, jednak odchylenia od średniej liczby agregacji są niewielkie i roztwór micelarny można w przybliżeniu traktować jako układ monodispersyjny. O ile stężenie micel i średnia liczba agregacji w danym układzie są stałe, to pomiędzy poszczególnymi micellami zachodzi szybka wymiana molekuł surfaktanta. Średni czas przebywania molekuly surfaktanta w danej miceli to ułamek sekundy, a średni czas życia miceli to sekundy lub minuty (micelle rozpadają się i w tym samym czasie tworzą się nowe).

Struktura przedstawiona na rys. 54 ma tę właściwość, że hydrofobowe łańcuchy nie kontaktują się bezpośrednio z wodą, lecz z innymi hydrofobowymi łańcuchami. Jest to więc efekt podobny do efektu uzyskanego w wyniku adsorpcji molekuł surfaktanta na granicy faz woda-powietrze lub woda-olej (rys. 51-53) z tą różnicą, że powierzchnia jest zakrzywiona. Nawet poniżej CMC na powierzchni wody znajduje się już warstwa molekuł surfaktanta i pozostaje niewiele miejsca na kolejne molekuly. Tworzenie micel można więc również interpretować jako wytworzenie nowej powierzchni. Zauważmy, że wbrew temu, co napisano powyżej (np. równ. 2 i jego dyskusja) w roztworach surfaktantów, taka nowa powierzchnia tworzy się spontanicznie i układy takie nie mają tendencji do spontanicznej agregacji. W rozpuszczalnikach niepolarnych tworzą się odwrócone micelle, w których grupy polarne znajdują się w środku miceli zaś grupy niepolarne kontaktują się z roztworem.

CMC oraz liczba agregacji zależą od temperatury oraz od stężenia różnych substancji w roztworze. Najczęściej podawane są jedynie wartości CMC w standardowej temperaturze oraz pod nieobecność w roztworze innych substancji, niż sam surfaktant.

Rozpuszczalność surfaktantów w wodzie jest funkcją temperatury. Poniżej temperatury Kraffta rozpuszczalność surfaktanta jest niewielka i rozpuszcza się on w formie monomerycznej. Powyżej temperatury Kraffta rozpuszczalność szybko rośnie z temperaturą dzięki tworzeniu się micel. Innymi słowy, CMC obserwuje się jedynie powyżej temperatury Kraffta. Temperatura Kraffta zależy od stężenia różnych substancji w roztworze. Na ogół podawane są jedynie temperatury Kraffta pod nieobecność w roztworze innych substancji, niż sam surfaktant. Ze względu na ograniczony zakres temperatur, w którym woda występuje w stanie ciekłym, nie wszystkie surfaktanty mają temperaturę Kraffta. Występowanie micel w całym zakresie temperatur, w którym woda występuje w stanie ciekłym, można interpre-

tować jako temperaturę Kraffta poniżej temperatury krzepnięcia wody, zaś brak CMC w tym zakresie temperatur – jako temperaturę Kraffta powyżej temperatury wrzenia wody. Typowe wartości CMC, liczby agregacji w CMC (oznaczonej symbolem N) i temperatury Kraffta przedstawiono w tabeli 12. Skrót EO oznacza tlenek etylenu ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), grupę atomów a charakterze hydrofilowym, często występującą w surfaktantach niejonowych. Jest to niezwykła właściwość, gdyż w odróżnieniu od poli(tlenku etylenu) zarówno poli(tlenek metylenu), jak i poli(tlenek propylenu) są hydrofobowe i trudno rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 12. Właściwości surfaktantów

surfaktant	CMC	N	T_K
	mM		°C
SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	8.1	62	9
bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.92	61	23
Brij 35, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{EO})_{23}\text{OH}$	0.09	40	brak

Tlenek etylenu stosowany do produkcji wielu surfaktantów produkowany jest na masową skalę przez katalityczne utlenianie etenu (etylenu). Również SDS (*sodium dodecyl sulfate*, laurylosiarczan sodowy), jeden z najpopularniejszych surfaktantów, produkowany jest w wielkich ilościach z 1-dodekanolu (alkoholu laurylowego), który otrzymuje się z oleju palmowego. O ile w stanie stałym SDS jest trwały, to w roztworze wodnym ulega powolnej hydrolizie do 1-dodekanolu.

Zamiast długich i skomplikowanych systematycznych nazw chemicznych surfaktantów, używane są zazwyczaj ich nazwy handlowe, patrz tabela 13. Ponadto, wiele popularnych surfaktantów nie jest czystymi substancjami, lecz mieszaninami różnych substancji otrzymanymi z surowców naturalnych (olej palmowy, olej talowy). Jednakowe lub bardzo podobne produkty mogą być sprzedawane pod różnymi nazwami handlowymi. Zdarza się także, że pod podobnymi nazwami handlowymi kryją się surfaktanty o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej.

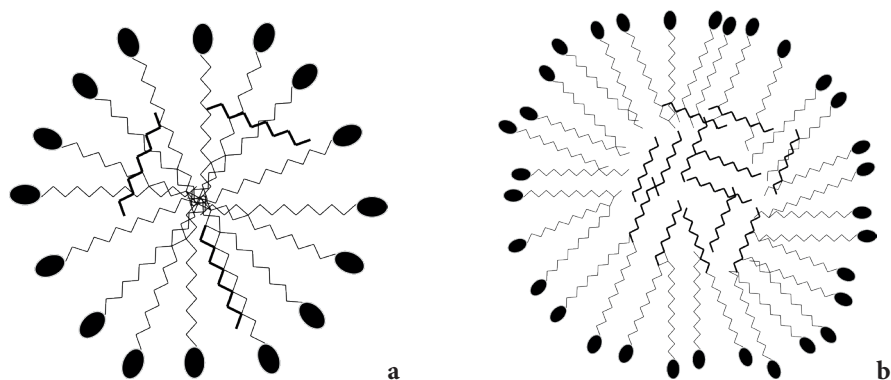
Tabela 13. Przykłady popularnych rodzin surfaktantów

Rodzina surfaktantów	przedstawiciele	budowa chemiczna
Aerosol, anionowe	AY, IB, MA, OT, TR	sole sodowe estrów alkilowych kwasu sulfobursztynowego, AY - di- amyl, IB - di-izobutyl, MA - di-heksyl, OT - di- oktyl, TR - di- tridecyl,
Brij, niejonowe	35, 58, 93, C 10, L4, L23, O 20, S 100	alkilowe lub oleilowe pochodne poli(tlenku etylenu). Litera oznaczają: C - cetyl, L - lauryl, O - oleil, S - stearyl. W symbolach literowo-cyfrowych liczby oznaczają liczbę grup EO.

Hyamine, kationowe	1622, 2389, 3500, 10X	chlorki alkilobenzylodimetyloamin. 1622 - diizo- butylofenoksyetoksyetyl, 2389 - C ₉ -C ₁₅ (miesza- nina), 3500 - dodecyl + tetradecyl + heksadecyl (mieszanina)
Igepon, anionowe	T-33, T-51, T-71, TC-42, TK-32, TN- 74	alkilowe pochodne N-metylotauryny, seria T - oleil, seria TC kokoil (mieszanina różnych pochodnych alkilowych), seria TK - olej talowy (mieszanina różnych pochodnych alkilowych), TN palmityl
Triton, niejonowe	CG-110, N-57, N-60, X-100, X-114	Pochodne poli(tlenku etylenu) i nonylofenolu (seria N) lub oktylofenolu (seria X). Poliglukozy- dy alkilowe (seria CG).

CMC zależy od wielu czynników, często występujących wspólnie i dlatego dla większości układów o znaczeniu praktycznym liczby przedstawione w tabeli 12 mają jedynie charakter orientacyjny. Te same czynniki wpływają na średnią liczbę agregacji i na temperaturę Kraffa:

- CMC jest funkcją temperatury, ale nie ma prostych reguł opisujących tę zależność. Mierzalne efekty obserwuje się nawet przy różnicy temperatur poniżej 1 °C.
- CMC jest funkcją ciśnienia, ale nie ma prostych reguł opisujących tę zależność. Mierzalne efekty obserwuje się przy ciśnieniach rzędu 100 atm.
- Elektrolity obecne w roztworze powodują obniżenie CMC zarówno surfaktantów jonowych, jak i niejonowych. Mierzalne efekty obserwuje się już przy stężeniach elektrolitu 1-1 (np. NaCl) poniżej 0,01 M. Odrębnym zagadnieniem jest wpływ jonów wielowartościowych na CMC, np. wiele surfaktantów anionowych tworzy z wielowartościowymi kationami sole trudno rozpuszczalne w wodzie.
- CMC wzrasta wskutek dodania do wody rozpuszczalników organicznych (aceton, acetonitryl, metanol) mieszających się z wodą. Mierzalne efekty obserwuje się przy stężeniach rzędu kilku % wagowych.
- W roztworach zawierających różne surfaktanty micelle mogą powstawać, gdy stężenia poszczególnych surfaktantów są niższe, niż indywidualne CMC poszczególnych surfaktantów.
- Trudno rozpuszczalne w wodzie związki organiczne (np. węglowodory) mogą ulegać solubilizacji w micelach. Polega ona na absorpcji niewielkiej liczby molekuł węglowodoru w wewnętrznej części miceli o charakterze hydrofobowym. Solubilizacja obniża CMC, tzn. molekuły węglowodorów mogą ulegać solubilizacji poniżej standardowej wartości CMC. Solubilizację przedstawiono schematycznie na rys. 55.

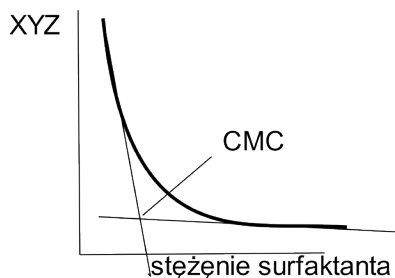


Rys. 55. Przekrój przez: *a* – kulistą micelę z solubilizowanymi w niej molekułami węglowodoru, *b* – kroplę emulsji węglowodoru w wodzie stabilizowanej przez surfaktant. Cieńsze linie łamane oznaczają niepolarne fragmenty molekuł surfaktanta. Grubsze linie łamane oznaczają molekuły węglowodoru. Rysunki *a* i *b* są w różnej skali.

Przy niewielkiej liczbie solubilizowanych molekuł przypadających na jedną micelę, micela nadal zachowuje swój unikalny charakter, tzn. nie jest ona ani molekułą, ani fazą. Gdy liczba molekuł węglowodoru przypadających na jedną micelę wzrasta, micela płynnie przechodzi w kroplę emulsji oleju w wodzie stabilizowanej przez surfaktant. Proces solubilizacji wykorzystuje się do usuwania tłustych plam w myciu i praniu oraz do podawania substancji leczniczych trudno rozpuszczalnych w wodzie. Kataliza micelarna polega na przeprowadzeniu reakcji chemicznej w roztworze zawierającym micle, dzięki którym uzyskuje się:

- rozdrobnienie molekularne reagentów o charakterze polarnym i niepolarnym, co nie jest możliwe ani w rozpuszczalniku polarnym ani w niepolarnym,
- pożądane stężenie reagentów,
- stabilizację substratów, produktów lub produktów pośrednich,
- pożądaną orientację molekuł reagentów względem siebie.

CMC można określić wykorzystując zmiany różnych wielkości fizycznych jako funkcji całkowitego stężenia surfaktanta w roztworze. Niżej opisane zmiany nie muszą zachodzić przy dokładnie takim samym stężeniu surfaktanta (CMC wyznaczone różnymi metodami może się nieco różnić), ponadto zmiana w CMC na ogół nie jest ostra i CMC wyznacza się przez ekstrapolację przedstawioną schematycznie na rys. 56.



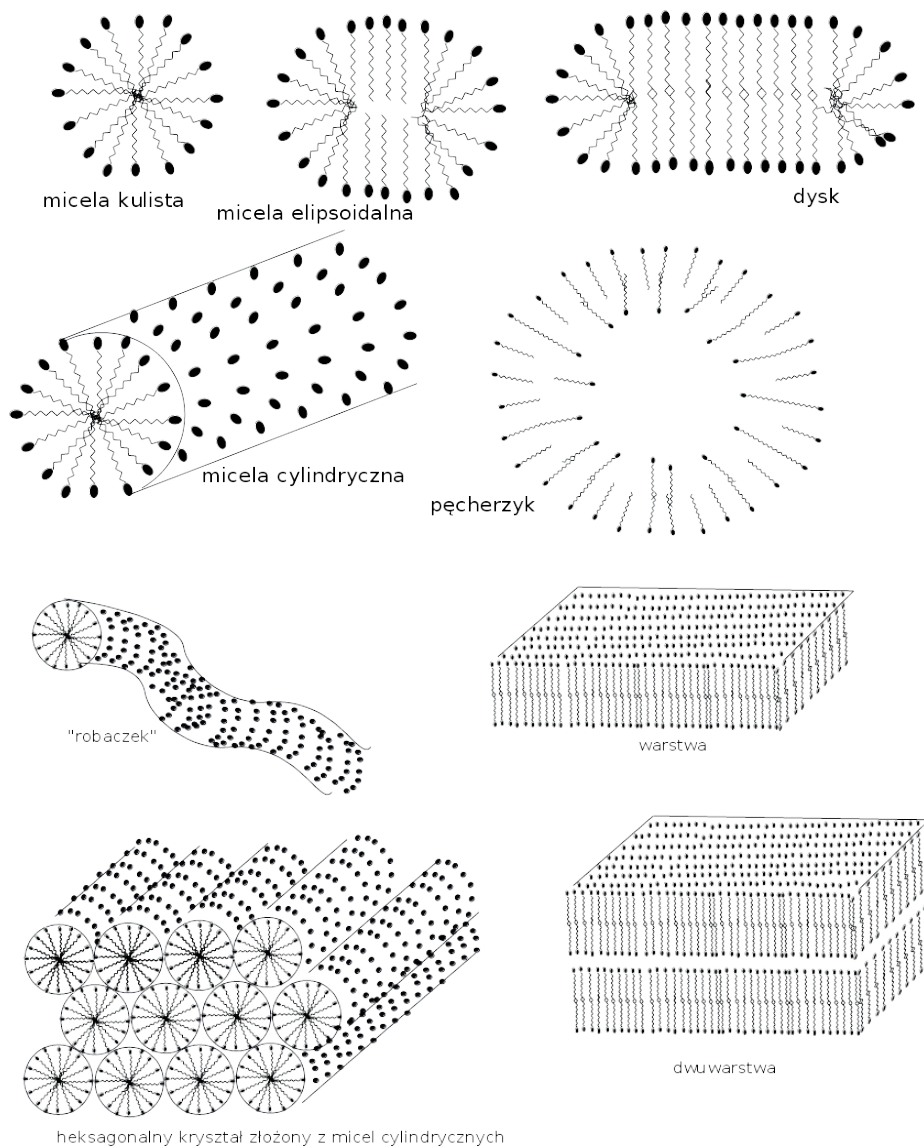
Rys. 56. Zmiana właściwości XYZ roztworu surfaktanta w pobliżu CMC: wielkość mierzona (grubsza linia) i wyznaczanie CMC przez ekstrapolację (cieńsze linie).

Do najważniejszych zjawisk pozwalających na wyznaczenie CMC zaliczamy:

- lepkość: rośnie powoli poniżej CMC i znacznie szybciej powyżej CMC,
- napięcie powierzchniowe: maleje szybko poniżej CMC i znacznie wolniej powyżej CMC (rys. 56),
- przewodność: rośnie szybko poniżej CMC i znacznie wolniej powyżej CMC (surfaktanty jonowe),
- przewodność molowa: maleje powoli poniżej CMC i znacznie szybciej powyżej CMC,
- rozpraszanie światła: stała wartość poniżej CMC i wzrost powyżej CMC,
- przesunięcie chemiczne poszczególnych pików w widmach NMR (^1H , ^{13}C).

Ponadto, istnieje wiele innych technik. Np. benzoiloaceton tworzy dwie formy tautomeryczne: forma ketonowa (maksimum absorpcji UV przy 250 nm) jest bardziej stabilna w rozpuszczalnikach polarnych, zaś cykliczna forma enolowa (maksimum absorpcji UV przy 312 nm) – w rozpuszczalnikach niepolarnych. W roztworach zawierających benzoiloaceton i surfaktant poniżej CMC stosunek absorbancji UV przy długości fali 250 i 312 nm nie zależy od stężenia surfaktanta. Po przekroczeniu CMC surfaktanta, benzoiloaceton ulega solubilizacji w micelach w formie cyklicznej, wskutek czego absorbancja przy 250 nm stopniowo maleje, zaś absorbancja przy 312 nm stopniowo rośnie ze stężeniem surfaktanta. W takich badaniach stężenie wskaźnika (w tym wypadku benzoiloacetonu) musi być wielokrotnie niższe, niż stężenie surfaktanta, gdyż solubilizacja ma wpływ na CMC (*vide ultra*).

Kuliste micelle występują jedynie w wąskim zakresie stężeń surfaktanta powyżej CMC. Są one w przybliżeniu monodispersyjne, dzięki czemu można je wykorzystać jako szablony przy otrzymywaniu monodispersyjnych cząstek różnych materiałów. Przy stężeniach surfaktanta dużo wyższych, niż CMC, mogą powstawać agregaty o różnych kształtach przedstawione na rys. 57. Podano szereg empirycznych równań wiążących kształt agregatów z całkowitym stężeniem surfaktanta, długością niepolarnego łańcucha i powierzchnią zajmowaną przez grupę polarną surfaktanta.



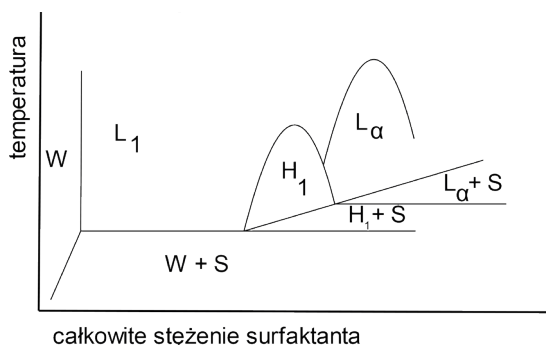
Rys. 57. Przykłady struktur powstających w roztworach surfaktantów powyżej CMC.

Rys. 57 nie wyczerpuje różnorodności struktur, jakie mogą powstawać w roztworach surfaktantów. Struktury te można wykorzystać jako szablony przy otrzymywaniu materiałów o kontrolowanej porowatości, np. w jednym z ćwiczeń laboratoryjnych wykorzystamy heksagonalne kryształy złożone z micel cylindrycznych w syntezie krzemionki o kontrolowanej porowatości. Podobnie jak w przypadku micel kulistych, także tworzenie innych struktur przez molekuły surfaktantów

zależy od temperatury i stężenia różnych substancji w roztworze, a nawet od warunków hydrodynamicznych. Aby uniknąć długich opisów, struktury utworzone przez molekuły surfaktantów oznacza się skrótami, np.:

- W – monomery w roztworze;
- L_1 – micelle sferyczne, L_2 – odwrócone micelle sferyczne;
- I_1 – kryształ regularny złożony z micel sferycznych, I_2 – kryształ regularny złożony z odwróconych micel sferycznych;
- H_1 – kryształ heksagonalny złożony z micel cylindrycznych, H_2 – kryształ heksagonalny złożony z odwróconych micel cylindrycznych;
- L_α – warstwa/warstwy.

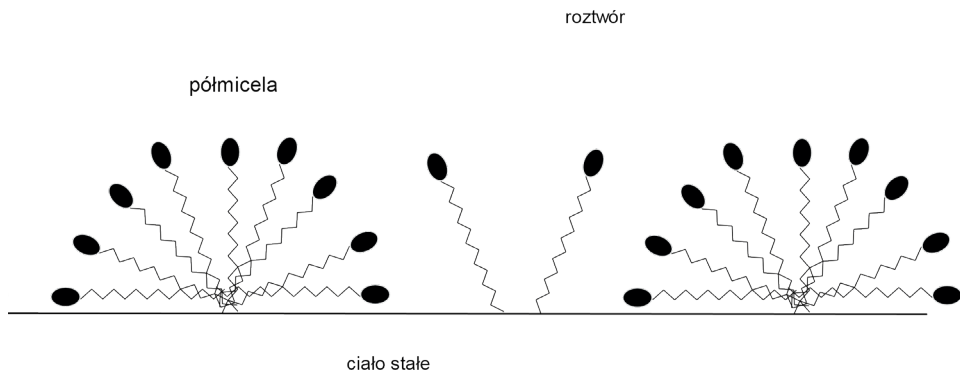
Przykładowy wykres fazowy dla układu surfaktant-woda przedstawiono schematycznie na rys. 58.



Rys. 58. Wykres fazowy dla układu surfaktant-woda (schematycznie) w zakresie niezbyt wielkich stężeń surfaktanta. W układach dwufazowych S oznacza stały surfaktant.

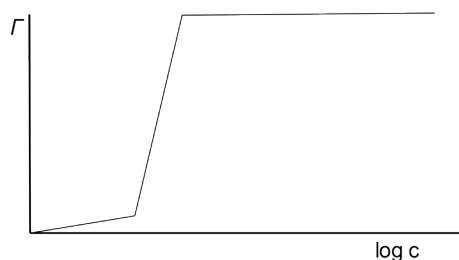
Na rys. 58 widoczna jest temperatura Kraffa, poniżej której surfaktant rozтворя się tylko w formie monomerycznej (pozioma linia oddzielająca obszary W+S i L_1). Pominęto zależność CMC od temperatury (pionowa linia oddzielająca obszary W i L_1), gdyż może być ona różna dla różnych surfaktantów. Także linie oddzielające obszar H_1 +S od obszarów W+S i L_α +S w rzeczywistych układach nie muszą być poziome.

Nawet poniżej CMC, wskutek adsorpcji surfaktantów z roztworu na powierzchni ciał stałych, mogą powstawać półmicelle przedstawione na rys. 59.



Rys. 59. Monomery i półmicela na powierzchni ciała stałego.

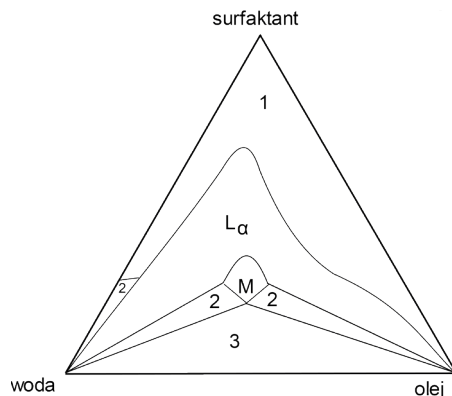
Powstawanie półmicel prowadzi do przebiegu izoterm adsorpcji przedstawionego na rys. 60. Przy niewielkich c (stężeniach surfaktanta) adsorbuje się on w postaci monomerycznej i stąd powolny wzrost Γ (nadmiaru powierzchniowego) ze wzrostem c . Po przekroczeniu krytycznego stężenia, Γ wzrasta znacznie szybciej ze względu na tworzenie półmicel, aż do osiągnięcia całkowitego wysycenia powierzchni (plateau). Taki przebieg izoterm adsorpcji odróżnia surfaktanty od innych substancji.



Rys. 60. Izoterma adsorpcji surfaktanta.

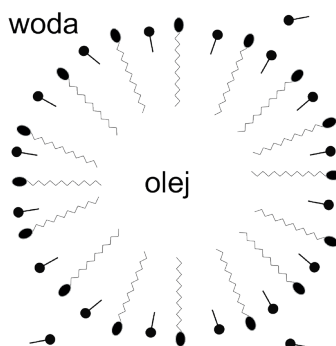
Adsorpcja surfaktantów jonowych zależy od pH w sposób podobny, jak specyficzna adsorpcja innych jonów (rys. 42) i w podobny sposób wpływa ona na potencjał ζ (rys. 40 i 41).

Niezwyczajnym zjawiskiem występującym w układzie woda-olej-surfaktant są mikroemulsje. Składają się one z kropeł o średnicach rzędu kilkudziesięciu nm i w odróżnieniu od standardowych emulsji są przezroczyste, a przy tym termodynamicznie trwałe. Wykres fazowy dla takiego układu przedstawiono schematycznie na rys. 61.



Rys. 61. Trójkąt Gibbsa dla układu woda-olej-surfaktant. M – mikroemulsja, 1 – układ jednofazowy, 2 – układ dwufazowy, 3 – układ trójfazowy.

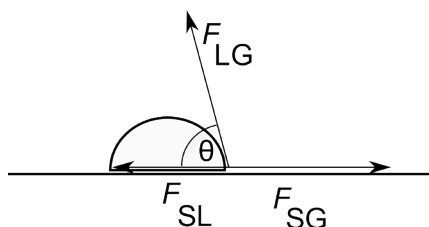
Tego rodzaju wykresy fazowe są wrażliwe na niewielkie zmiany temperatury, a obszar mikroemulsji jest niewielki (o ile w ogóle występuje). Powstawaniu mikroemulsji sprzyja dodanie do układu czwartego składnika zwanego kosurfaktantem. Typowymi kosurfaktantami są n-alkohole alifatyczne np. heksan-1-ol. Kroplę mikroemulsji oleju w wodzie stabilizowanej przez kosurfaktant przedstawiono schematycznie na rys. 62. Mikroemulsje stanowią poniekąd wyjątek od reguły przedstawionej na początku tego skryptu, według której układy dążą spontanicznie do zmniejszenia powierzchni międzyfazowej, a w szczególności krople w emulsjach łączą się ze sobą, tworząc większe krople aż do całkowitego rozdzielenia dwóch faz ciekłych. Mikroemulsje są termodynamicznie trwałe, a nawet mogą się one tworzyć spontanicznie przy odpowiednio dobranych proporcjach składników. Biokompatybilne i biodegradowalne surfaktanty i kosurfaktanty pozwalają na opracowanie systemów podawania leków z zastosowaniem mikroemulsji.



Rys. 62. Kropla mikroemulsji oleju w wodzie stabilizowanej przez kosurfaktant. Elipsy połączone z liniami łamanymi oznaczają molekuły surfaktanta. Kółka połączone z odcinkami linii prostej oznaczają molekuły kosurfaktanta.

6. Zwilżanie

Ze zjawiskiem zwilżalności spotkaliśmy się już w rozdziale 2, np. na rys. 10 przedstawiono meniski tworzące się w szklanych kapilarach zanurzonych w naczyniu z wodą. W tym układzie tworzy się menisk wklęsły, gdyż woda zwilża szkło. Gdy szklaną kapilarę zanurzymy w rtęci, która nie zwilża szkła, tworzy się w niej menisk wypukły. Ten rozdział jest poświęcony nanostrukturom na powierzchni, której dwa wymiary są makroskopowe, a zwłaszcza ich wpływowi na zwilżalność powierzchni. Takie struktury występują w przyrodzie, mogą również być wytwarzane sztucznie. Rys. 63 przedstawia kroplę cieczy leżącą na molekularnie gładkiej powierzchni.



Rys. 63. Równowaga sił związanych z napięciem międzyfazowym na granicy trzech faz.

Na odcinek granicy trzech faz ciecz-ciało stałe-gaz działają siły związane z napięciem powierzchniowym na granicach dwóch faz: LG ciecz-gaz, SL ciało stałe-ciecz i SG ciało stałe-gaz przedstawione na rys. 63. Warunkiem równowagi jest równanie Younga:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (56).$$

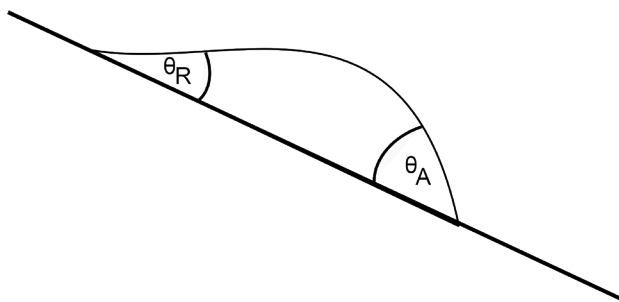
Obraz przedstawiony na rys. 63 jest uproszczony, gdyż pominięto na nim grawitację. Kąt zwilżania θ jest mniejszy od 90° , gdy ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego i większy od 90° , gdy ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego. W przypadku wody mówimy o powierzchniach hydrofilowych ($\theta < 90^\circ$) i hydrofobowych ($\theta > 90^\circ$). W wielu układach (np. woda-szkło) $\theta = 0^\circ$, tzn. ciecz rozplywa się po powierzchni ciała stałego. Pomiar θ może wydać się bardzo prosty, jednak w rzeczywistości uzyskanie jednoznacznego wyniku jest bardzo trudne, a czasami niemożliwe. Kąt zwilżania zależy od charakteru powierzchni ciała stałego, której skład chemiczny

na ogół różni się od składu w głębi fazy. Na przykład na powierzchni szkła wystawionego na działanie powietrza tworzy się cienki film substancji hydrofobowych (adsorbowanych z powietrza), wskutek czego $\theta > 0^\circ$. Film ten można usunąć, np. za pomocą pary wodnej lub substancji powierzchniowo czynnych, ale po pewnym czasie tworzy się on ponownie, zatem kąt zwilżania zależy od sposobu przygotowania powierzchni (mycie, szlifowanie itd.).

Kąt zwilżania jest ściśle powiązany z napięciem międzyfazowym (równ. 56), i dlatego jest on wrażliwy na obecność w roztworze nawet małych ilości substancji wpływających na napięcie powierzchniowe, a w szczególności związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów).

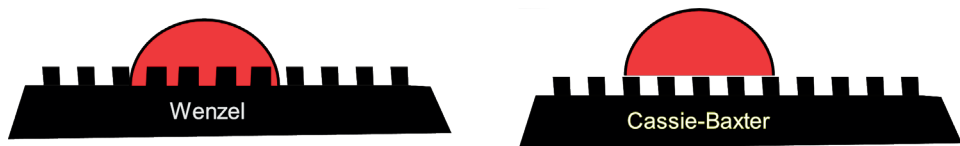
Odróżniamy kąt zwilżania wstępujący θ_A i zstępujący θ_R (od angielskich nazw A – *advancing*, R – *receding*), przy czym $\theta_A > \theta_R$. Przykład θ_A i θ_R (na nachylonej powierzchni) przedstawiono na rys. 64. Kąt zwilżania między leżącą kroplą i powierzchnią na ogół zmniejsza się w miarę upływu czasu, tzn. dla kropli świeżo posadowionej na powierzchni kąt zwilżania jest największy, po czym stopniowo maleje. Różnica między θ_A i θ_R powoduje, że kąty zwilżania mierzone różnymi metodami (np. leżącej kropli i wiszącej kropli) różnią się między sobą.

Gdy kropla połączona jest z mikrostrzykawką, można na przemian zwiększać i zmniejszać objętość kropli i w ten sposób badać histerezę kąta zwilżania. Należy także odróżnić kąt zwilżania statyczny i dynamiczny (elementy układu pomiarowego znajdują się w ruchu). Ten ostatni zależy od prędkości ruchu.



Rys. 64. Kąt zwilżania wstępujący θ_A i zstępujący θ_R .

W powyższych rozważaniach zakładano, że badana powierzchnia jest molekularnie gładka. Taką molekularnie gładką powierzchnię może mieć monokryształ, jednak nawet w monokryształach powierzchnia jest na ogół zdefektowana, zaś większość stosowanych w praktyce materiałów ma charakter polikrystaliczny i charakteryzuje się dużym stopniem chropowatości r , który definiujemy jako stosunek powierzchni rzeczywistej (z uwzględnieniem chropowatości w skali mikro) do powierzchni pozornej (określonej na podstawie makroskopowych wymiarów próbki). Z definicji $r \geq 1$. Dwa modele uwzględniające chropowatość powierzchni przedstawiono na rys. 65.



Rys. 65. Modele Wenzla (W) i Cassie-Baxtera (CB).

W modelu Wenzla, kropla zwilża całą powierzchnię o chropowatości r , zaś kąt zwilżania chropowatej powierzchni θ^* oblicza się z równania:

$$\cos\theta^* = r \cos\theta \quad (57),$$

gdzie θ jest kątem zwilżania powierzchni molekularnie gładkiej. Ze względu na właściwości funkcji cosinus, kąt zwilżania nie zależy od chropowatości powierzchni, gdy $\theta=90^\circ$, chropowata powierzchnia hydrofilowa ($\theta<90^\circ$) jest bardziej hydrofilowa ($\theta^*<\theta$), zaś chropowata powierzchnia hydrofobowa ($\theta>90^\circ$) jest bardziej hydrofobowa ($\theta^*>\theta$), niż powierzchnia gładka. Ten wynik potwierdzają następujące dane doświadczalne:

- Superhydrofobowość ($\theta^*>135^\circ$) obserwuje się tylko dla powierzchni chropowatych, a nigdy dla powierzchni gładkich.
- W serii eksperymentów z tym samym materiałem i cieczami o różnej polarności, dla powierzchni w miarę gładkiej otrzymujemy kąty zwilżania równomiernie rozłożone w przedziale $0-120^\circ$. Dla powierzchni bardzo chropowatej otrzymujemy prawie wyłącznie kąty zwilżania około 90° oraz ekstremalne kąty zwilżania – poniżej 20° lub powyżej 120° .
- Umieszczamy kroplę cieczy na bardzo chropowatej ($r>10$) powierzchni nie zwilżanej przez tę ciecz (θ^* bliski 180°) i podgrzewamy ją, co prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego cieczy. Po przekroczeniu pewnej temperatury krytycznej, ciecz natychmiast wsiąka w powierzchnię (θ^* bliski 0°) bez przechodzenia przez stadia pośrednie (θ^* około 90°).

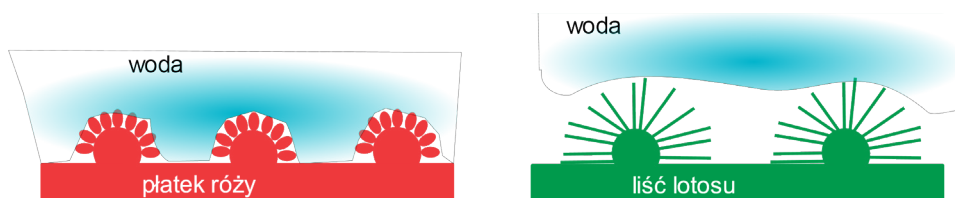
Przy $r=1$, model Wenzla redukuje się do modelu Younga (rys. 63). Model CB (rys. 65) jest uogólnieniem modelu W, polegającym na tym, że jedynie pewien ułamek f chropowatej powierzchni pod kroplą ulega zwilżaniu, a nad pozostałą powierzchnią ($1-f$) tworzy się „poduszka powietrzna” uniemożliwiająca bezpośredni kontakt ciała stałego z cieczą. W takim układzie:

$$\cos\theta^* = r (f \cos\theta + f - 1) \quad (58),$$

gdzie θ jest kątem zwilżania powierzchni gładkiej. Przy $f=1$ równanie 58 redukuje się do równ. 57. Równanie 58 można uogólnić w ten sposób, że zamiast dzielić powierzchnię na dwa obszary o kątach zwilżania θ (ułamek f) i 180° (ułamek $1-f$), dzielimy ją na wiele obszarów o różnych kątach zwilżania θ_i (ułameki f_i sumują się do 1) i w ten sposób obliczamy kąt zwilżania powierzchni heterogenicznej. Taki

sposób obliczeń prowadzi raczej do wartości uśrednionej niż do kąta zwilżania heterogenicznej powierzchni w dowolnym jej punkcie. Zarówno rozmieszczenie składników na realnej chropowatej powierzchni, jak i jej tekstura (w sensie geometrycznym) są zmienne, co prowadzi do zmienności kąta zwilżania w zależności od miejsca posadowienia kropli i jej wielkości. Dla heterogenicznych powierzchni podaje się często funkcje rozkładu (częstotliwość jako funkcja kąta zwilżania), których przebiegi są podobne do funkcji rozkładu innych wielkości omawianych wcześniej w tym skrypcie (np. rys. 5, 6, 16).

Model chropowatej powierzchni przedstawiony na rys. 65 jest dużym uproszczeniem, podobnym do modelu porowatej powierzchni na rys. 20. Wiele gatunków roślin i zwierząt wytwarza naturalne powierzchnie hydrofobowe i superhydrofobowe posiadające hierarchiczną strukturę (patrz rozdz. 3.2). Przykłady takich powierzchni przedstawiono na rys. 66.



Rys. 66. Płatek róży i liść lotosu (schematycznie).

Obserwacja mikroskopowa wskazuje, że zarówno płatek róży, jak i liść lotosu mają na swojej powierzchni hierarchiczne struktury, przy czym większe elementy struktury mają rozmiary liniowe rzędu $10\ \mu\text{m}$, zaś mniejsze – rzędu $100\ \text{nm}$. Ze względu na różne rozmiary poszczególnych elementów struktury i różną hydrofobowość materiałów, powierzchnie przedstawione na rys. 66 zachowują się odmiennie. W subtelnej strukturze obu powierzchni biologicznych znajdują się poduszki powietrzne zapobiegające zwilżaniu, zaś na liściu lotosu takie poduszki tworzą się także między grubszymi elementami struktury, przez co ma on większy kąt zwilżania (do 170°), niż płatek róży i tylko ułamek procenta powierzchni pod kroplą leżącą na liściu kontaktuje się z wodą. Dzięki specyficznej strukturze powierzchni płatek róży łączy w sobie dwie pozornie sprzeczne cechy, tzn. dobrą adhezję wody (mała kropla wody utrzymuje się na dolnej powierzchni płatka róży wbrew grawitacji) i wysoki kąt zwilżania. Używając nomenklatury z rys. 65 liść lotosu zachowuje się zgodnie z modelem CB w stosunku do obu struktur – grubszej i subtelnej, zaś płatek róży reprezentuje zachowanie mieszane – zgodne z modelem W w stosunku do struktury grubszej i z modelem CB w stosunku do struktury subtelnej.

Naturalne struktury superhydrofobowe były inspiracją do wytwarzania sztucznych materiałów hydrofobowych. Proces ten może się składać z dwóch etapów

– wytwarzania na powierzchni nanostruktur podobnych do tych przedstawionych na rys. 66, a następnie pokrycia tych nanostruktur substancją hydrofobową. Do wytwarzania nanostruktur można wykorzystać:

- Odparowanie rozcieńczonego roztworu polimeru w rozpuszczalniku organicznym. W pierwszym etapie odparowania tworzy się żel, który następnie tracąc rozpuszczalnik przechodzi w kserożel (struktura porowata). Taki polimer może mieć charakter hydrofobowy i nie wymagać dodatkowego pokrycia substancją hydrofobową. Różne struktury otrzymuje się poprzez dobór rozpuszczalnika, stężenia polimeru i temperatury odparowania.
- Matrycę (negatyw) z anodowanego aluminium. Przy odpowiednio dobranym składzie kąpeli i gęstości prądu, anodowanie prowadzi do powstania na powierzchni aluminium porowatej warstwy tlenku z siecią równoległych i niepołączonych wzajemnie porów o średnicach rzędu 100 nm. Taką matrycę wypełnia się roztworem hydrofobowego polimeru. Aby wypełnić polimerem wąskie pory matrycy pomimo tworzenia się w nich poduszek powietrznych (patrz rys. 65 CB), konieczne jest stosowanie specjalnych technik, np. powlekania obrotowego (*spin-coating*) połączonego z odparowaniem rozpuszczalnika. Można także pokryć porowatą powierzchnię monomerem (o niższej lepkości i niższym napięciu powierzchniowym niż polimer) i przeprowadzić polimeryzację w matrycy.
- Elektroprzędzenie.
- Trawienie gładkiej powierzchni polimeru. Poprzez osadzenie na powierzchni monowarstwy monodispersyjnych kulistych nanocząstek, chroni się część powierzchni przed dostępem substancji trawiącej, co pozwala na wytrawienie w powierzchni regularnego wzoru.
- Wykonanie repliki naturalnej nanostruktury (np. liścia lotosu) poprzez napylenie na nią warstwy złota, a następnie elektrolityczne pokrycie tej warstwy niklem. Po usunięciu naturalnej nanostruktury zostaje matryca (negatyw), z którego można wykonać dużą liczbę pozytywów wyżej opisanymi sposobami (powlekanie obrotowe, polimeryzacja w matrycy).

7. Polimery

7.1. W roztworze

Dotychczas zajmowaliśmy się głównie nanocząstkami (koloidami) fazowymi, w których faza rozproszona składa się z wielu molekuł tej samej substancji (AgI, tlenki metali). Jeżeli pojedyncze molekuly są dostatecznie wielkie (względna masa cząsteczkowa ponad 100 000) i ich rozmiary liniowe przekraczają 10 nm, to w roztworze zachowują się one podobnie jak koloidy fazowe, a w szczególności:

- rozpraszają światło (efekt Tyndalla),
- mogą ulegać koagulacji,
- na ich powierzchni adsorbują się różne substancje,
- wokół nich powstaje podwójna warstwa elektryczna.

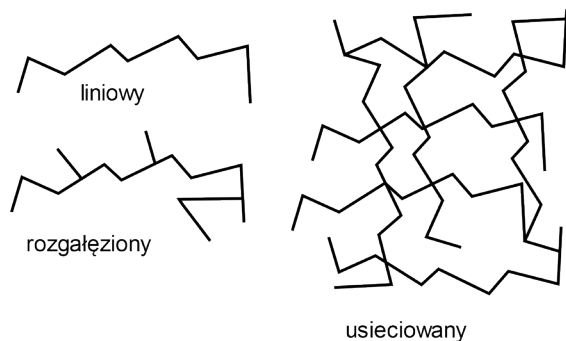
W odróżnieniu od koloidów fazowych będziemy je nazywali koloidami cząsteczkowymi (molekularnymi). W przypadku dużych polimerów w roztworze jedna cząstka odpowiada jednej cząsteczce. Termin „polimer” jest bardzo pojemny i obejmuje również molekuly o masach cząsteczkowych poniżej 10 000, które w roztworze nie wykazują cech charakterystycznych dla koloidów. W tym rozdziale omawiane są polimery o szerokim zakresie mas cząsteczkowych. Zarówno naturalne, jak i sztucznie otrzymane polimery charakteryzują się pewnym stopniem polidispersyjności (równ. 3).

Terminem „polimery” będziemy określali zarówno homopolimery (złożone z jednakowych merów), jak i kopolimery. W kopolimerach kolejność merów może być:

- przypadkowa
ABABABBAABBABBABBBABBBABBBBA
- diblokowa
AAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBBBBB
- triblokowa

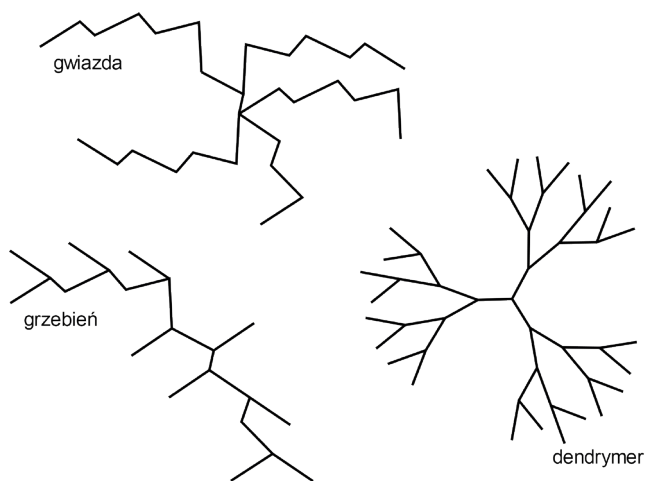
AAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBBBBAAAAAAAAAAAAAA
lub mieszana. Struktury polimerowe występują w molekułach wielu surfaktantów (rozdział 5). Na przykład w jednym z ćwiczeń laboratoryjnych wykorzystujemy Pluronic 123, który jest triblokowym kopolimerem tlenu etylenu i tlenu propylenu.

Wiele polimerów ma budowę liniową, tzn. główny łańcuch nie jest rozgałęziony. Polimery mogą być także rozgałęzione i usieciowane (rys. 67).



Rys. 67. Łańcuch liniowy, rozgałęziony i usieciowany.

W polimerach usieciowanych łańcuchy tworzą trójwymiarową sieć i wiele struktur cyklicznych. W architekturze rozgałęzionych łańcuchów dominuje kilka typów (rys. 68), np. gwiazdy (kilka połączonych prostych łańcuchów o podobnej długości), grzebień (prosty łańcuch z wieloma krótkimi bocznymi łańcuchami o podobnej długości w jednakowych odstępach) lub dendrymery (hierarchiczna struktura podobna do drzewa).



Rys. 68. Przykłady architektury łańcuchów rozgałęzionych.

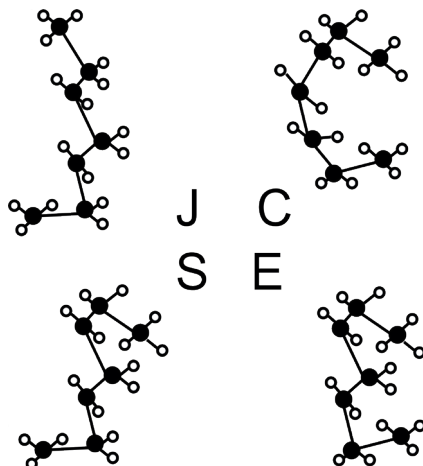
W modelach przedstawionych na rys. 67 i 68 widoczne są tylko wiązania w łańcuchach polimeru. Tę samą molekułę polimeru można przedstawić na różne sposoby – wszystkie atomy i wiązania, tylko atomy łańcucha i wiązania lub tylko wiązania w łańcuchu. Rys. 69 pokazuje te sposoby na przykładzie prostego łańcucha węglowodoru, czarne kółka oznaczają atomy węgla, zaś białe – atomy

wodoru. Dzięki pominięciu mniej istotnych szczegółów można w sposób czytelny przedstawić duże i skomplikowane molekuły (np. rys. 68).



Rys. 69. Różne sposoby przedstawienia molekuły.

Rysunki 67-69 pokazują tylko jedną konformację łańcucha danej molekuły. Niezależnie od ruchu molekuły jako całości (translacyjnego i rotacyjnego), każde z wiązań pojedynczych węgiel-węgiel może się obracać wokół swojej osi i molekuła polimeru w roztworze stale zmienia swój kształt, oczywiście przy pewnych ograniczeniach (kąt C-C-C wynosi $109^{\circ}28'$, dwa atomy nie mogą się znaleźć w tym samym miejscu). Przykłady różnych konformacji tej samej molekuły pokazuje rys. 70.

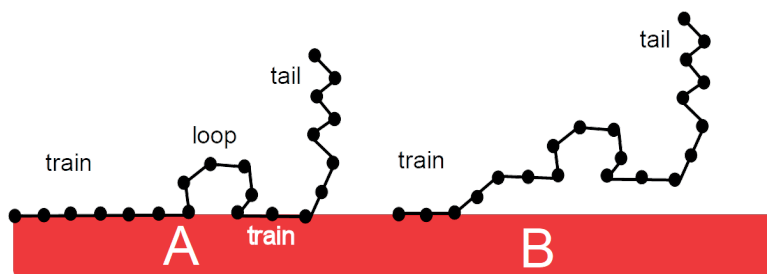


Rys. 70. Różne konformacje tej samej molekuły.

Nie wszystkie konformacje są jednakowo prawdopodobne. Jeżeli hydrofobowy łańcuch polimeru znajduje się w rozpuszczalniku polarnym, to konformacje, w których molekuła jest „zwiniona”, tzn. tylko jej fragment kontaktuje się bezpośrednio z molekułami rozpuszczalnika (rys. 70S i 70E), mają niższą energię, a więc występują częściej niż konformacje, w których molekuła jest „rozwiniona”, tzn. cała lub prawie cała kontaktuje się bezpośrednio z molekułami rozpuszczalnika (rys. 70J).

W związku z rozmiarami i zmiennością konformacji molekuł polimerów, ich adsorpcja jest znacznie bardziej złożonym zjawiskiem, niż adsorpcja substancji niskocząsteczkowych. Adsorpcję małych molekuł i jonów traktowaliśmy zerojedynkowo (molekuła jest zaadsorbowana lub nie, np. równ. 10), chociaż w wypadku jonów rozważaliśmy modele, w których zaadsorbowany jon był koor-

dynowany przez różne liczby powierzchniowych atomów tlenu (rys. 43), a więc był zaadsorbowany na różne sposoby. W modelach adsorpcji surfaktantów dużą rolę odgrywa orientacja molekuly surfaktanta na powierzchni, patrz rys. 52 i 59. Przy adsorpcji polimerów, zwłaszcza o rozgałęzionych i usieciowanych łańcuchach (rys. 67) praktycznie się nie zdarza, aby wszystkie segmenty łańcucha znalazły się równocześnie na powierzchni. Adsorpcję dwóch molekuł tego samego liniowego polimeru przedstawia rys. 71.



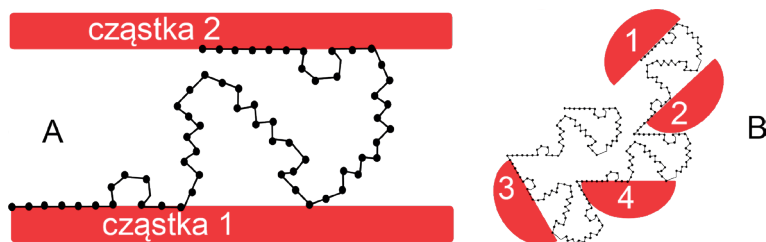
Rys. 71. Zaadsorbowane molekuly liniowego polimeru.

W łańcuchu zaadsorbowanej molekuly można wyróżnić: *train* (fragment bezpośrednio związany z powierzchnią), *loop* (fragment niezwiązany z powierzchnią pomiędzy dwoma *train*) i *tail* (koniec łańcucha niezwiązany z powierzchnią). Posłużyłem się nazwami angielskimi, gdyż brakuje ogólnie przyjętych polskich odpowiedników (ciągi, pętle i ogony?). Obie molekuly A i B na rys. 71 są zaadsorbowane, ale molekula A jest zaadsorbowana „bardziej”, gdyż aż 10 atomów z ogólnej liczby 21 znajduje się na powierzchni (w molekule B tylko 3). Wobec różnic zilustrowanych na rys. 71, takie terminy jak powierzchnia siadania i pojemność monowarstwy, stosowane w badaniach adsorpcji związków niskocząsteczkowych, tracą sens w odniesieniu do adsorpcji polimerów. Preferowane konformacje zaadsorbowanych molekuł polimerów różnią się od konformacji w roztworze, gdyż oddziaływania łańcucha z powierzchnią mają inny charakter, niż jego oddziaływania z molekułami rozpuszczalnika, a ponadto giętka molekula polimeru musi się dopasować do kształtu sprężystej powierzchni adsorbenta, natomiast płynny ośrodek może się dopasować do kształtu molekuly polimeru.

Na rys. 71 cząstka adsorbenta jest większa, niż molekuly polimeru, jednak, gdy rozpatrujemy adsorpcję na nanocząstkach, wcale tak być nie musi, tzn. nanocząstka może mieć rozmiary liniowe porównywalne lub nawet mniejsze, niż molekula polimeru.

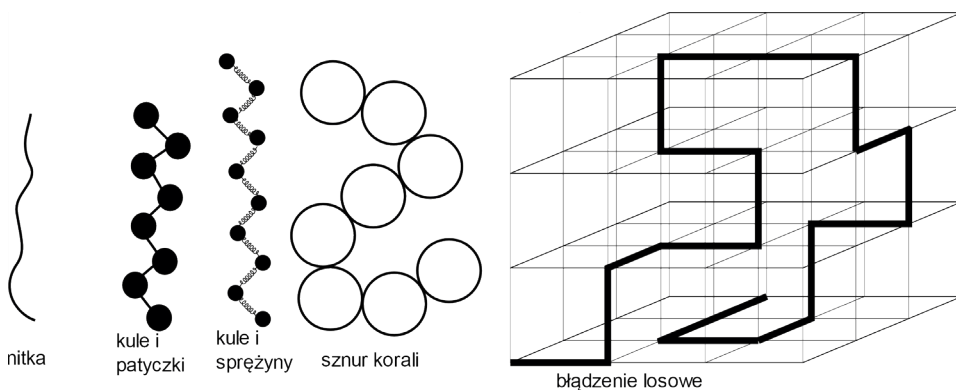
Na rys. 72A przedstawiono molekule polimeru zaadsorbowaną na dwóch cząstkach równocześnie. Taka adsorpcja prowadzi do agregacji cząstek, jednak w odróżnieniu od koagulacji pod wpływem sił dyspersyjnych (rozdz. 4.8), agregaty przedstawione na rys. 72 mają luźną strukturę, tzn. między cząstkami znajduje się duża ilość roztworu. Jeżeli molekula polimeru jest dostatecznie duża, a cząstki

dostatecznie małe (rys. 72B), to jedna molekula polimeru może się związać z więcej niż dwiema cząstkami. Trudno rozstrzygnąć, czy mamy wówczas do czynienia z adsorpcją polimeru na cząstkach, czy raczej cząstek na polimerze.



Rys. 72. Molekuły liniowego polimeru zaadsorbowane na małych cząstkach.

Rysunki 67-72 przedstawiają molekuly na płaszczyźnie, chociaż w rzeczywistości są one trójwymiarowe. Trójwymiarowe modele molekuly polimeru przedstawia rys. 73.



Rys. 73. Trójwymiarowe modele molekuly polimeru.

Każdy z tych modeli w inny sposób uwzględnia ograniczenia, jakim podlegają konformacje łańcucha polimerowego w przestrzeni 3D. Kule i patyczki, kule i sprężyny oraz sznur koralu to modele 3D, w których widoczne są poszczególne atomy. Łańcuchy w rzeczywistych molekułach polimerów składają się z setek, a nawet tysięcy atomów, toteż tego typu model zbudowany z elementów dostępnych jako pomoce dydaktyczne do nauki chemii musiałby być bardzo wielki.

Samounikające błądzenie losowe (*self-avoiding random walk*) jest wygodnym modelem, którym można się posłużyć w symulacjach numerycznych. Startujemy z punktu 0,0,0 w układzie współrzędnych kartezjańskich, a następnie losowo dodajemy kolejne odcinki łamanej (odpowiadające kolejnym odcinkom łańcucha polimeru) o jednostkowej długości (+1 lub -1) w kierunku równoległym do osi

x, y lub z, w ten sposób, aby otrzymana łamana 3D nie przechodziła dwukrotnie przez ten sam punkt. Rys. 73 przedstawia błędzenie losowe w sieci regularnej, ale podobny proces można przeprowadzić też w sieci heksagonalnej. Węzły sieci niezajęte przez elementy łańcucha polimeru są zajęte przez molekuły rozpuszczalnika. Molekuły polimeru w roztworze przypominają luźny kłębek włóczki, stąd określenie „kłębek polimerowy”.

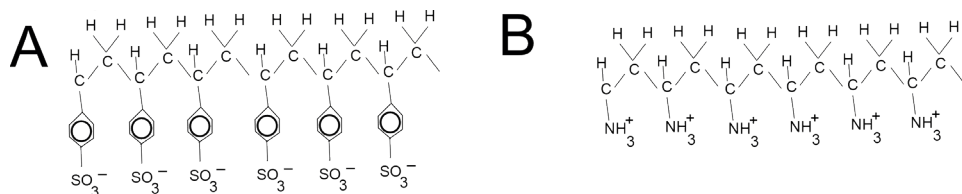
Na rys. 73 przedstawiono wyłącznie polimery o budowie liniowej, które występują najczęściej. Do opisu kłębka polimerowego używa się następujących parametrów:

- Odległość między pierwszym i ostatnim merem. Większość merów znajduje się wewnątrz kuli o promieniu równym tej odległości.
- Promień bezwładności, czyli średnia odległość między merem a środkiem ciężkości polimeru. Jako objętość molekuły polimeru w roztworze przyjmuje się objętość kuli o promieniu równym promieniowi bezwładności. Średni kwadrat odległości między dwoma merami jest dwukrotnie większy, niż kwadrat promienia bezwładności.

Konformacja molekuły polimeru szybko się zmienia i zmieniają się także wartości powyższych parametrów. Dlatego też wartości chwilowe dla danego kłębka polimerowego nie muszą być dokładnie równe średniej czasowej. W bardzo rozcieńczonym roztworze kłębki polimerowe nie przenikają się wzajemnie, jednak w roztworach stężonych dochodzi do przenikania, a ze wzrostem stężenia roztwór płynnie przechodzi w żel.

7.2. Polielektrolity

Ważną grupą polimerów są polielektrolity, w których poszczególne mery są nośnikami ładunków elektrycznych. Ładunki te są zobojętniane przez małe jony znajdujące się w roztworze. Polielektrolity dzielimy na polianiony, polikationy i poliamfolyty. W literaturze spotyka się też terminy „polikwasy” i „polizasady”, które jednak uważam za niefortunne, gdyż np. termin „polikwasy” oznacza przede wszystkim kwasy (również niskocząsteczkowe kwasy nieorganiczne) posiadające w swojej molekułę więcej niż jeden atom pierwiastka kwasotwórczego (np. kwas dichromowy). Ładunki polielektrolitów są związane z obecnością w nich grup polarnych, które nadają molekułom charakter hydrofilowy. Podobnie jak elektrolity niskocząsteczkowe, polielektrolity dzielimy na mocne (całkowicie zdysocjowane) i słabe (zdysocjowane częściowo). Przykłady polielektrolitów przedstawiono na rys. 74. Dla poli(styrenosulfonianu) kationem może być jon sodowy, zaś dla kationu poli(winyloamoniowego) anionem może być jon chlorkowy. Sumaryczny ładunek przeciwnów w roztworze zobojętnia ładunek polielektrolitu.



Rys. 74. A anion poli(styrenosulfonianu) B kation poli(winyloamoniowy).

Do poliamfolitów zaliczamy białka, które posiadają zarówno grupy funkcyjne o charakterze słabo kwasowym, jak i grupy o charakterze słabo zasadowym. W środowisku kwaśnym tworzą one polikationy, zaś w środowisku alkalicznym - polianiony. Wartość pH, przy której średni ładunek molekuł białka jest równy zero nazywamy punktem izoelektrycznym (pI, różne wartości dla różnych białek). To zjawisko jest podobne do amfoterycznych właściwości powierzchni nieorganicznych koloidów (np. równ. 40 i 41). W odróżnieniu od punktu izoelektrycznego białek (pI), punkt izoelektryczny nieorganicznych koloidów oznacza się skrótem IEP.

Wokół molekuł polielektrolitów powstaje podwójna warstwa elektryczna (rozdział 4). Większość przeciwjonów znajduje się wewnątrz kłębka polimerowego, ale niewielki ułamek przeciwjonów tworzy warstwę dyfuzyjną (rys. 27). Dzięki tej warstwie dyfuzyjnej w roztworach polimerów o dużej masie cząsteczkowej zachodzą zjawiska elektrokinetyczne (rozdz. 4.6). Elektroforezę wykorzystuje się do rozdzielania różnych rodzajów białek (o różnych wartościach pI) do celów analitycznych.

Niskocząsteczkowe polielektrolity adsorbują się specyficznie na różnych powierzchniach, zaś ilość zaadsorbowana zależy od pH w sposób podobny jak specyficzna adsorpcja innych jonów (rys. 42) i w podobny sposób wpływa ona na potencjał ζ (rys. 40 i 41). Ze względu na różnorodność konformacji (rys. 71) nie ma prostego modelu opisującego adsorpcję polielektrolitów.

7.3. Lateksy

Na początku tej książki (rys. 5 i 6) podkreślaliśmy polidispersyjny charakter nanocząstek i trudność w uzyskaniu dyspersji złożonej z cząstek o regularnych kształtach i niewielkim stopniu polidispersyjności (równ. 3). Wyjątkiem są lateksy, czyli dyspersje sferycznych cząstek polimerów o (na ogół) niskim stopniu polidispersyjności. Takie monodyspersyjne układy można łatwo uzyskać w laboratorium, są też one dostępne w handlu. Nie wszystkie lateksy są nanocząstkami – najczęściej spotyka się cząstki o średnicy od 30 nm do kilku μm . Pierwotnie

słowo „lateks” oznaczało sok roślinny służący do wyrobu naturalnego kauczuku, lecz w tej książce będzie mowa wyłącznie o syntetycznych lateksach – dyspersjach cząstek polimerów w wodzie.

Najpopularniejsze są lateksy polistyrenowe otrzymywane przez polimeryzację wodnej emulsji styrenu. Nanocząstki otrzymuje się stabilizując emulsję odpowiednimi surfaktantami (najczęściej jest to mieszanina surfaktanta anionowego i niejonowego), przy czym wielkość kropli emulsji zależy od rodzaju i stężeń surfaktantów oraz od temperatury. Polimeryzacja następuje po dodaniu do emulsji wodnego roztworu odpowiedniego inicjatora, np. nadsiarczuanu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) lub AIBA (dichlorowodorku 2,2'-azobis (2-metylopropionamidyny)). Inicjator jest źródłem grup funkcyjnych w tym wypadku, odpowiednio SO_4^- i $\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, które wbudowują się do molekuł polimeru i znajdują się na powierzchni cząstek lateksu, zaś fragmenty niepolarne molekuły polimeru znajdują się we wnętrzu cząstek. W odróżnieniu od kulistych micel (rys. 54), w których cała zewnętrzna powierzchnia pokryta jest grupami polarnymi, w typowych lateksach grupy polarne zajmują jedynie ok. 10% zewnętrznej powierzchni cząstek, zaś pozostałe 90% zajmują grupy niepolarne, np. pierścienie benzenowe wchodzące w skład merów styrenowych. Otrzymana dyspersja lateksu zawiera surfaktanty, których usunięcie może być trudne, zaś w specyfikacjach produktów handlowych ich obecność jest często przemilczana. Zamiast styrenu można stosować inne monomery i ich mieszaniny, w tym monomery sieciujące (rys. 67), np. diwinylobenzen. Otrzymane lateksy przechowuje się w postaci dyspersji – ich wysuszenie prowadzi do nieodwracalnych zmian, tzn. wysuszony lateks nie daje się ponownie zdyspergować. Lateksy dostępne są w handlu w postaci dyspersji o zawartości suchej masy rzędu 5-10%.

Wokół cząstek lateksów powstaje podwójna warstwa elektryczna (rozdz. 4) jednak, w odróżnieniu od cząstek nieorganicznych (rys. 39), ładunek powierzchniowy i potencjał ζ lateksów amidynowych i siarczanowych są stałe w szerokim zakresie pH. Wysoka wartość bezwzględna potencjału ζ niezależna od pH zapewnia stabilność dyspersji (rys. 46 B). Dodatkowym czynnikiem zapewniającym stabilność lateksów polistyrenowych jest ich gęstość zbliżona do gęstości wody. Dzięki temu lateksy te mogą służyć jako wzorce przy pomiarach potencjału ζ i wielkości cząstek. Obok lateksów amidynowych i siarczanowych, są także lateksy amfoteryczne (posiadające grupy funkcyjne o charakterze kwasowym i zasadowym) oraz lateksy posiadające grupy funkcyjne o charakterze słabo kwasowym lub słabo zasadowym, których ładunek powierzchniowy i potencjał ζ zależą od pH.

Dzięki dużemu stopniowi monodispersyjności lateksy można wykorzystać jako matryce do otrzymywania innych materiałów w postaci monodispersyjnych cząstek lub materiałów o kontrolowanej porowatości. Matryce usuwa się przez wypalanie lub przez ich roztwarzanie w rozpuszczalnikach niepolarnych. W handlu dostępne są lateksy na bazie polistyrenu w różnych kolorach, lateksy

fluorescencyjne i lateksy magnetyczne, otrzymywane dzięki wprowadzeniu do cząstek lateksu odpowiednich substancji w czasie ich syntezy. Lateksy mają zdolność adsorbowania substancji biologicznie aktywnych, np. białek i są szeroko stosowane w badaniach biomedycznych, a ich niska toksyczność pozwala również na ich wykorzystanie w badaniach *in vivo*.

8. Zastosowania medyczne

Nanostruktury opisane w poprzednich rozdziałach mają znaczny potencjał aplikacyjny w diagnostyce medycznej i w różnych terapiach. Te aplikacje można podzielić według wielu niezależnych od siebie kryteriów. Pod względem stanu formalno-prawnego wyróżniamy między innymi rozwiązania:

- powszechnie stosowane w praktyce,
- o zastosowaniach niszowych,
- w trakcie procedury rejestracyjnej,
- w trakcie testów klinicznych,
- znane wyłącznie z artykułów naukowych i patentów.

Stan formalno-prawny nie jest na stałe przypisany do danego rozwiązania – zanim ta książka trafi do rąk czytelników, wiele procedur rejestracyjnych zostanie zakończonych (z takim lub innym wynikiem), a najbardziej obiecujące pomysły, wcześniej testowane tylko *in vitro*, przejdą testy kliniczne. Może się także zdarzyć, że wcześniej zarejestrowany lek zostanie wycofany. Stan formalno-prawny jest bardzo istotny, gdyż (poza wyjątkami dopuszczonymi przez Prawo Farmaceutyczne) lek nie może być stosowany bez odpowiedniego zezwolenia. W Polsce wydawanie zezwoleń (na dopuszczenie leku do obrotu) leży w gestii Urzędu Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych. Środki lecznicze tworzą piramidę przedstawioną na rys. 75, na którym pole figury odzwierciedla liczbę środków należących do danej kategorii. Bardzo mały ułamek rozwiązań testowanych w laboratoriach zostaje dopuszczony do obrotu. Podobne piramidy stosują się do wszelkiego rodzaju produktów leczniczych (niekoniecznie opartych na nanostrukturach).



Rys. 75. Podział środków leczniczych opartych na nanostrukturach pod względem stanu prawnego (schematycznie).

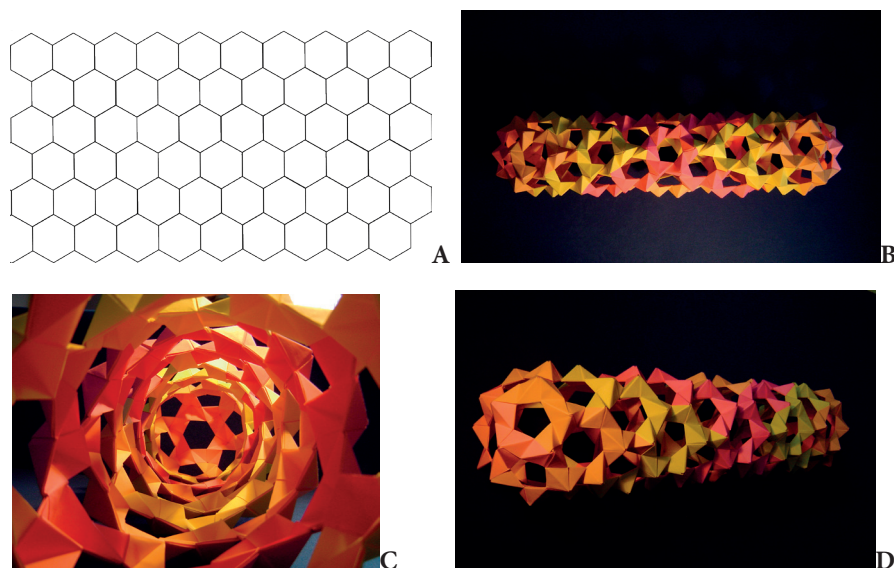
W prasie popularnej, często przedstawia się „genialne” rozwiązania, które ze względów formalno-prawnych nie mogą być stosowane do leczenia ludzi.

Pod względem morfologii wyróżniamy między innymi:

- nanocząstki w postaci hydrozolu lub aerozolu.
- nanokrople w postaci emulsji lub aerozolu.
- roztwory micelarne.
- monolity, które wewnątrz organizmu człowieka samorzutnie wytwarzają nanostruktury.
- materiały o kontrolowanej (nano) porowatości.
- nanorurki.
- liposomy (pęcherzyki, rys. 57, utworzone przez fosfolipidy).

Materiały o kontrolowanej porowatości zostały wspomniane w poprzednich rozdziałach, głównie w kontekście możliwości zastosowania nanostruktur jako szablonów do wytwarzania takich materiałów, jednak bez omawiania konkretnych przykładów. Wytwarzanie materiału o kontrolowanej porowatości i badanie jego właściwości zostanie omówione w rozdziale 9.

Nanorurki węglowe (rys. 76 B-D) można przedstawić jako walce, czyli zwinięte płaszczyzny grafenowe (rys. 76 A) o średnicy od ułamka 1 nm do kilkudziesięciu nm i długości od ułamka 1 nm do ponad 1 cm. Mogą więc mieć trzy wymiary w skali nano lub jeden wymiar makroskopowy i dwa wymiary w skali nano. Na rys. 76A w każdym z wierzchołków sześciokąta znajduje się atom węgla, zaś odległości między sąsiednimi atomami węgla wynoszą 0,142 nm.



Rys. 76. A – płaszczyzna grafenowa, B-D – jednościenna nanorurka węglowa. Origami wykonał Michał Kosmowski z modułów zaprojektowanych przez Toma Hulla.

Teoretycznie obliczona powierzchnia właściwa jednej strony płaszczyzny grafenowej wynosi $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ i stanowi ona górną granicę rzeczywistej powierzchni właściwej jednościennej nanorurek węglowych, która jest rzędu od kilkudziesięciu do kilkuset m^2/g . Nanorurki węglowe w postaci agregatów o zmiennej wielkości i kształcie znajdują się w sadzy powstającej przy spalaniu naturalnych substancji organicznych, natomiast w laboratorium można otrzymać nanorurki o kontrolowanej wielkości i kształcie. Nawet najwyższej jakości materiały syntetyczne dostępne w handlu lub wytworzone w laboratorium charakteryzują się jednak znacznym stopniem polidispersyjności.

Nanorurki węglowe składają się głównie z węgla (do 95%), ale zawierają także wodór i tlen, które przyłączają się do niewysyconych wiązań. Heteroatomy mogą się przyłączać do nanorurek węglowych w sposób spontaniczny i niekontrolowany, ale można też otrzymać celowo funkcjonalizowane nanorurki. Wprowadzone do nich grupy funkcyjne pozwalają osiągnąć konkretne cele, m.in. w zakresie biofunkcjonalności i biokompatybilności.

Obok jednościennej nanorurek węglowych można także otrzymać rurki wielościenne, o niższej powierzchni właściwej niż jednościenne. Można je przedstawić jako koncentryczne walce o różnych średnicach ułożone podobnie, jak poszczególne rurki w złożonej antenie teleskopowej. Wielościenne nanorurki węglowe występują także w naturalnych produktach spalania.

Nanorurki należą do szerszej grupy materiałów węglowych, obejmującej także nanorożki (jedno- i wielościenne), w których zwinięte płaszczyzny grafenowe przyjmują kształt stożków ściętych. Nanorurki węglowe są najbardziej znane, ale inne substancje, np. TiO_2 także można otrzymać w postaci nanorurek.

Pod względem składu chemicznego wyróżniamy między innymi następujące nanomateriały:

- polimery,
- metale i ich stopy,
- tlenki metali,
- węgiel (w postaci nanorurek).

Wiele nanomateriałów to kompozyty złożone z materiałów należących do różnych kategorii. Przydatność poszczególnych materiałów (nie tylko nanomateriałów) do celów medycznych zależy od ich biokompatybilności (biozgodności), jednak termin ten nie jest jednoznaczny. Obok prób ścisłego zdefiniowania biokompatybilności jako terminu naukowego, jest on powszechnie używany jako slogan reklamowy o ogólnie pozytywnym wydźwięku, jednak bez konkretnego znaczenia. Znaczenie może się także zmieniać w zależności od kontekstu. W różnych definicjach termin ten może odnosić się do poszczególnych materiałów lub do produktu (złożonego z różnych materiałów) jako całości. Pojęcie biokompatybilności może się ograniczać do braku niepożądanych skutków zastosowania danego materiału (produktu), ale może też obejmować ewentualne oddziaływania korzystne dla organizmu.

Pod względem zamierzonego celu wyróżniamy między innymi następujące zastosowania nanomateriałów w medycynie:

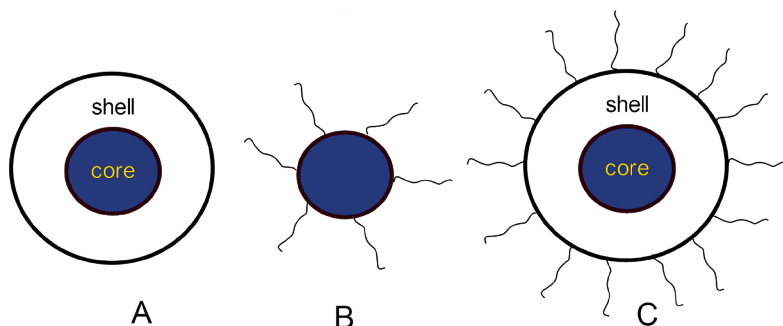
- kontrolowane uwalnianie leku,
- terapie celowane,
- podawanie leków trudno rozpuszczalnych w wodzie,
- ochrona leków przed przedwczesną degradacją,
- hipertermia lecznicza,
- czynniki kontrastujące.

Poniżej podano przykłady zastosowań nanomateriałów w medycynie. Przy okazji omówimy parę zagadnień dotyczących wszystkich rodzajów nanostruktur, odnoszących się nie tylko do aplikacji medycznych.

8.1. Nanocząstki

Zaletą nanocząstek jako nośników leków są ich małe rozmiary, pozwalające im na przenikanie przez różne bariery w organizmie, np. przez błony komórkowe i ściany naczyń krwionośnych. W poprzednich rozdziałach szeroko omówiono problem mono- i polidispersyjności cząstek, a w szczególności powszechne występowanie polidispersyjności i trudność otrzymania cząstek monodispersyjnych. Monodispersyjność jest jednym z warunków uzyskania produktów o powtarzalnych i przewidywalnych właściwościach. Innym ważnym warunkiem, od którego zależy potencjał aplikacyjny w dziedzinie medycyny jest stabilność dyspersji przeciwko koagulacji. Dyspersje nanocząstek są ze swej natury niestabilne lub co najwyżej metastabilne (rozdz. 1), zaś osiągnięcie akceptowalnego poziomu stabilności wymaga specjalnych zabiegów.

W poprzednich rozdziałach omawiano głównie nanocząstki stanowiące pojedyncze fazy. W medycynie (i nie tylko) stosuje się często cząstki o bardziej złożonej budowie przedstawione na rys. 77.



Rys. 77. Przekrój przez cząstkę A – core-shell, B – funkcjonalizowaną, C – funkcjonalizowaną cząstkę core-shell.

Cząstki *core-shell* (rys 77A, jądro-powłoka, brak zgrabnej i powszechnie akceptowanej nazwy polskiej) składają się z jądra (*core*) pokrytego powłoką (*shell*) z innego materiału. Powłoka jest na tyle gruba (co najmniej parę nm), że stanowi ona odrębną fazę ze wszystkimi tego konsekwencjami (rozdz. 1). Cząstki *core-shell* mają właściwości powierzchniowe materiału powłoki, nawet gdy powłoka stanowi niewielki ułamek całkowitej objętości cząstek, np. PZC TiO_2 pokrytego SiO_2 (tabela 8) pokrywa się z PZC SiO_2 (pH 2), a nie z PZC TiO_2 (pH 6). Pokrywając hydrofilowe jądro hydrofobowym materiałem powłoki otrzymamy hydrofobowe cząstki (i odwrotnie). Wytwarzanie cząstek *core-shell* może służyć różnym celom:

- Ochrona nietrwałego materiału jądra przed przedwczesną degradacją, np. „nagie” nanocząstki magnetytu utleniają się do tlenku żelaza (III), ale ich pokrycie warstwą SiO_2 znacznie spowalnia ten proces.
- Oszczędność drogiego materiału. Jeżeli drogi materiał powłoki ma pożądane właściwości optyczne, katalityczne, adsorpcyjne itd., to korzystne jest zastąpienie cząstek zbudowanych w całości z tego materiału cząstkami o podobnych właściwościach, w których drogi materiał stanowi jedynie mały ułamek masy cząstek, a większość masy stanowi tani materiał jądra. Podobny wynik uzyskuje się w skali makro, srebrząc lub złocąc wyroby wykonane z metali nieszlachetnych.
- Nadanie cząstkom pożądanego kształtu i wielkości oraz uzyskanie monodispersyjności. Może się zdarzyć, że trudno jest otrzymać takie cząstki wyłącznie z materiału powłoki, zaś łatwo je otrzymać osadzając materiał powłoki na wcześniej otrzymanych nanocząstkach zbudowanych z innego materiału (jądrach).
- Uzyskanie materiału o unikalnych właściwościach, będących kombinacją właściwości jądra i powłoki. Stosując ten sam materiał powłoki i zmieniając materiał jądra możemy uzyskać pożądaną (średnią) gęstość, właściwości magnetyczne itd., bez zmiany właściwości powierzchniowych.
- Zwiększenie stabilności dyspersji (patrz rys. 46-48).

Bardziej wyrafinowanym rodzajem cząstek *core-shell* są cząstki Janusa (*Janus particles*, brak zgrabnej i powszechnie akceptowanej nazwy polskiej), nazwane od rzymskiego boga Janusa, który przedstawiany jest jako postać o dwóch twarzach patrzących w przeciwnych kierunkach. W cząstkach Janusa powierzchnia składa się z dwóch półsfery o różnej budowie chemicznej, a przez to o różnych właściwościach powierzchniowych. Takie cząstki uzyskuje się, m.in., pokrywając materiałem powłoki jedynie połowę powierzchni jądra. Cząstki Janusa jest znacznie trudniej otrzymać, niż standardowe cząstki *core-shell*, jednak ze względu na ich unikalne właściwości są one także badane pod kątem zastosowań medycznych.

Inną metodą modyfikacji powierzchni nanocząstek jest ich funkcjonalizacja (*grafting*, rys. 77B), polegająca na utworzeniu wiązania kowalencyjnego między grupami funkcyjnymi na powierzchni nanocząstki i molekułami, które nadają nanocząstkom specyficzne właściwości powierzchniowe. W odróżnieniu od

adsorpcji (rys. 71), funkcjonalizacja powierzchni jest nieodwracalna, zaś w odróżnieniu od cząstek *core-shell* (rys. 77A), zewnętrzna warstwa funkcjonalizowanej cząstki nie stanowi fazy. Funkcjonalizacja może nadawać nanocząstkom kolor, właściwości fluorescencyjne oraz aktywność biologiczną (*vide infra*). Można także funkcjonalizować cząstki *core-shell* (rys. 77C).

Wielu sposobów modyfikacji powierzchni nanocząstek stosowanych w praktyce nie można jednoznacznie przypisać do prostych modeli przedstawionych na rys. 71 i 77.

Przykładem złożonych nanostruktur (rys. 77) o dużym potencjale aplikacyjnym są superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza (SPIONs, *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*). Wykorzystuje się je m.in. w hipertermii leczniczej. (Uwaga! Termin „hipertermia” używany jest często w innym znaczeniu, niż w tym skrypcie). Selektywne niszczenie komórek nowotworowych przy minimalnym uszkodzeniu zdrowych komórek zachodzi dzięki większej odporności zdrowych komórek na działanie wysokich temperatur. Hipertermia lecznicza jest stosowana w połączeniu ze standardowymi metodami, jak radio- i chemioterapia. Hipertermia lecznicza z zastosowaniem magnetycznych nanocząstek jest nowoczesnym wariantem tej metody, który daje możliwość lokalnego podniesienia temperatury ciała do 42-46 °C celem uśmiercenia komórek nowotworowych. Nanocząstki magnetytu wytwarzają ciepło, gdy znajdują się w zmiennym polu magnetycznym. Pożądaną temperaturę uzyskuje się dzięki temu, że powyżej temperatury Curie, która dla nanocząstek magnetytu wynosi zazwyczaj 40-50 °C (zależnie od sposobu ich otrzymywania), magnetyt traci swoje właściwości ferrimagnetyczne i staje się zwykłym paramagnetykiem, a więc nie nagrzewa się w zmiennym polu magnetycznym. Po obniżeniu temperatury magnetyt odzyskuje właściwości ferrimagnetyczne. SPIONs łączą więc w sobie funkcje grzałki i termostatu. Tlenki żelaza (w tym magnetyt) uważane są za materiały biokompatybilne, natomiast większym problemem jest niestabilność chemiczna magnetytu i jego utlenianie do tlenku żelaza (III) o mniej korzystnych właściwościach magnetycznych. Szybkość utleniania magnetytu zależy od stopnia rozwinięcia powierzchni i jest szczególnie wysoka w przypadku nanocząstek. Utlenianiu można zapobiec stosując cząstki *core-shell* przedstawione na rys. 77A. Zewnętrzna powłoka chroni magnetyt przed utlenianiem, a przy tym zachowany jest superparamagnetyczny charakter cząstek. Wytwarzanie powłoki polimerowej na SPIONs jest złożonym procesem – dzięki środkom sieciującym z rozpuszczalnych polimerów (np. dekstranu) zaadsorbowanych na powierzchni magnetytu tworzą się usieciowane kopolimery nierozpuszczalne w wodzie. SPIONs z powłoką polimerową wykorzystuje się również w systemach podawania leków, w nanoszczepionkach oraz jako środek kontrastujący w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego.

W hipertermii leczniczej można wykorzystać także inne rodzaje nanocząstek magnetycznych, których temperatura Curie leży pomiędzy 40 i 50 °C. Należą do

nich niektóre spinele (chemiczne analogi magnetytu), np. CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 i NiCo_2O_4 oraz cząstki złożone ze stopu Cu (ok. 30%) -Ni (ok. 70%). Również one stosowane są jako cząstki *core-shell* (rys. 77A) z powłoką polimerową.

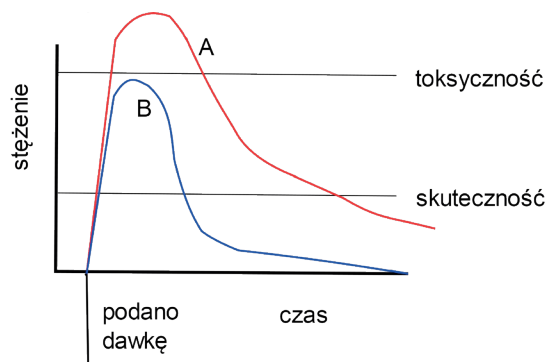
W systemach podawania leków z użyciem nanocząstek wyróżniamy celowanie pasywne i aktywne. Chodzi o różne sposoby zwiększenia efektywności działania leku i ograniczenia skutków ubocznych związanych z jego oddziaływaniem na zdrowe komórki. W celowaniu pasywnym lek podawany jest bezpośrednio do obszaru chorobowo zmienionego lub akumuluje się w nim wskutek efektu EPR (wzmocnionej przepuszczalności i retencji, *enhanced permeability and retention*) związanego ze specyficzną budową naczyń krwionośnych nowotworu. W celowaniu aktywnym nanocząstki przedstawione na rys. 77B i 77C posiadają jako grupy funkcyjne przeciwciała, ligandy lub aptamery (oligopeptydy mające zdolność do selektywnego wiązania się z określonymi receptorami). Dzięki tym grupom funkcyjnym lek wiąże się z receptorami w komórkach docelowych i w ten sposób koncentruje się w miejscu chorobowo zmienionym bez względu na to, jak został wprowadzony do organizmu. Badano także możliwość kierowania magnetycznych nanocząstek wraz ze związanym z nimi lekiem do określonego miejsca w organizmie za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego.

8.2. Polimery

Dużym problemem w podawaniu leku jest stosunkowo wąski przedział stężeń pomiędzy minimalnym stężeniem skutecznym a granicą toksyczności (rys. 78). Po podaniu stężenie leku szybko rośnie, a następnie maleje wskutek jego degradacji i wydalania. Mamy wybór pomiędzy dwiema niezbyt atrakcyjnymi możliwościami. Przy podawaniu leku małymi porcjami (krzywa 78B) nie przekroczymy co prawda poziomu toksyczności, ale po krótkim czasie stężenie leku spadnie poniżej poziomu skuteczności i będziemy musieli podać kolejną dawkę lub lek przestanie działać. Przy większych porcjach (krzywa 78A) możemy podawać dawki rzadziej, ale za cenę przekroczenia poziomu toksyczności. Ten problem można rozwiązać zamykając substancję leczniczą w nośniku, z którego będzie się ona powoli uwalniała.

Nośnik ten musi spełniać szereg warunków, z których najważniejsza jest biokompatybilność. System podawania leków bazujący na nośnikach ma szereg zalet w stosunku do leków tradycyjnych:

- długi czas między kolejnymi dawkami,
- utrzymanie stałego poziomu stężenia leku,
- mniejsze prawdopodobieństwo przedawkowania.

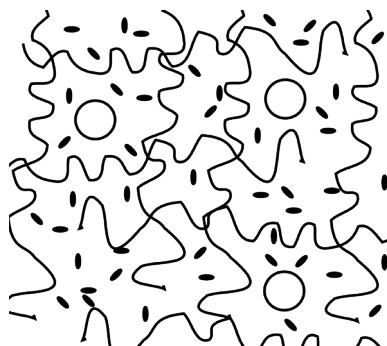


Rys. 78. Zmiana stężenia leku jako funkcja czasu.

Trzeba się jednak liczyć z:

- wyższym kosztem,
- skutkami ubocznymi spowodowanymi przez nośnik i produkty jego degradacji.

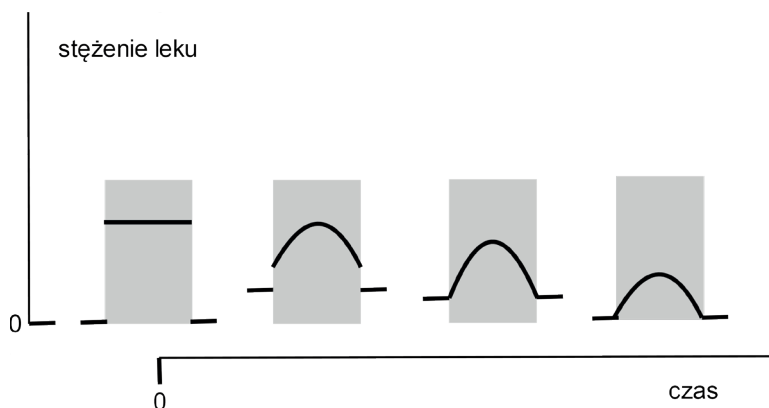
Do uwalniania leków w małych porcjach można wykorzystać właściwości nanostruktur tworzonych przez polimery (rozdz. 7). System uwalniania leków z nośnika polimerowego może być oparty na dyfuzji leku w polimerze. Odpowiednio zaprojektowane makroskopowe cząstki polimerów mają luźną strukturę, w której obok samego polimeru znajdują się także molekuły wody oraz innych substancji w tym leku (rys. 79). Molekuły (lub nanocząstki) leku mogą się przemieszczać wewnątrz cząstek polimeru, jednak dyfuzja zachodzi znacznie wolniej, niż w roztworach wodnych (lub w płynach ustrojowych). Szybkość przechodzenia leku z cząstki polimeru do roztworu zależy zarówno od budowy polimeru, jak i od wielkości jego cząstek.



Rys. 79. Lek w nośniku polimerowym. Linie – łańcuchy usieciowanego polimeru, czarne elipsy – molekuły wody, białe kółka – molekuły (lub nanocząstki) leku.

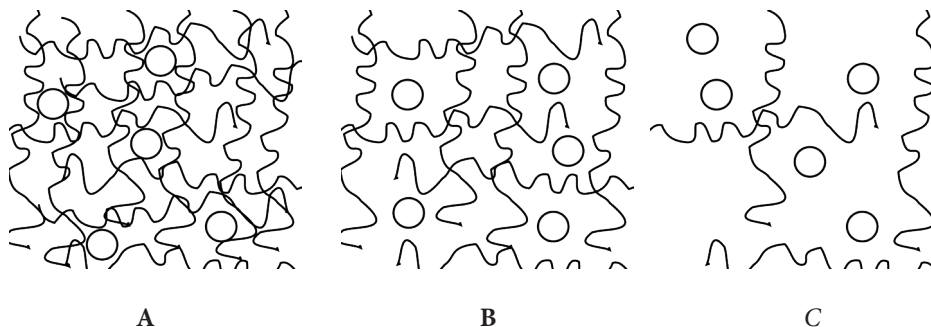
Na rys. 80 przedstawiono zmianę profilu stężenia leku w kulistej cząstce nośnika polimerowego i w otaczającym ją płynie ustrojowym w miarę upływu czasu przy

założeniu, że początkowo lek był równomiernie rozłożony w całej objętości cząstki. Ze względu na dużo szybszą dyfuzję w płynach ustrojowych niż w polimerze, na rysunku pominięto gradient stężenia w roztworze. W początkowym etapie stężenie leku w roztworze szybko wzrasta, jednak w miarę zubożenia zewnętrznej warstwy cząstki polimeru w lek, jego przechodzenie do roztworu zachodzi coraz wolniej. Stężenie leku w roztworze osiąga maksimum, gdy jego szybkość przechodzenia z polimeru do roztworu zrównuje się z szybkością degradacji i wydalania. Następnie stężenie leku w roztworze maleje, pomimo że znaczna jego ilość nadal pozostaje w polimerze. Lek jest jednak w centralnej części cząstki, daleko od powierzchni, a jego dyfuzja do powierzchni zachodzi zbyt wolno by zrównoważyć spadek stężenia w roztworze. Mimo to, taki sposób podawania leku wydłuża czas, w którym stężenie leku utrzymuje się powyżej stężenia skutecznego, w stosunku do metody tradycyjnej (rys. 78).



Rys. 80. Profil stężenia leku w kulistej cząstce nośnika polimerowego (szare tło) i w otaczającym ją płynie ustrojowym (białe tło) jako funkcja czasu.

Spadek szybkości przechodzenia leku do roztworu można ograniczyć stosując „inteligentne” polimery (*smart polymers, responsive polymers*), których struktura zmienia się pod wpływem bodźca, takiego jak temperatura lub pH roztworu. Proces ten przedstawiono na rys. 81.



Rys. 81. Zmiana nanostruktury polimeru pod wpływem środowiska. Linie: łańcuchy usieciowanego polimeru, białe kółka: molekuly (lub nanocząstki) leku.

W chwili podania preparatu (rys. 81A) polimer ma budowę ograniczającą ruch leku i dyfuzja zachodzi powoli. Pod wpływem bodźca, w miarę upływu czasu struktura polimeru staje się bardziej luźna, przez co zwiększa się współczynnik dyfuzji leku w polimerze. Kombinacja wzrostu współczynnika dyfuzji ze spadkiem stężenia leku w zewnętrznej warstwie cząstki polimeru (rys. 80) prowadzi do wyrównania szybkości przechodzenia leku z cząstki polimeru do roztworu jako funkcji czasu. Dodatkowym atutem inteligentnych polimerów jest szybkie wydzielanie leku tylko w określonych częściach organizmu (gdy bodźcem powodującym zmianę struktury polimeru jest pH lub generalnie skład chemiczny płynu otaczającego cząstkę polimeru) lub w miejscach chorobowo zmienionych (gdy takim bodźcem jest temperatura).

Innym sposobem wykorzystania polimerów w systemach podawania leków jest membrana polimerowa (zamiast cząstek o jednakowym składzie w całej ich objętości), w tym stosowanie cząstek *core-shell* (rys. 77A). Jądro takiej cząstki składa się z roztworu leku, w którym dyfuzja jest szybka, zaś powłoka – z polimeru o budowie przedstawionej na rys. 79. Dzięki szybkiej dyfuzji w jądrze unikamy dużego gradientu stężenia leku wewnątrz cząstki, przedstawionego na rys. 80. Membrany mogą być zbudowane z polimerów o strukturze niezmiennej w czasie, jak również z inteligentnych polimerów (rys. 81).

Pęcznienie polimerów pod wpływem rozpuszczalnika można wykorzystać w systemie dozowania leków, w którym pęczniący polimer zwiększa swoją objętość i fizycznie wypycha lek na zewnątrz dozownika.

Biodegradowalne polimery można stosować w systemach dozowania leków w postaci cząstek (wskutek powolnej degradacji nośnika lek znajdujący się w tym nośniku stopniowo uwalnia się do roztworu) lub w postaci membran. Możliwe jest też połączenie molekuł leku z łańcuchem polimeru za pomocą biodegradowalnego *linkera* (łącznika). Wskutek degradacji *linkera* następuje stopniowe uwalnianie kolejnych molekuł leku.

9. Ćwiczenia laboratoryjne

Celem ćwiczeń jest synteza i badanie właściwości SBA-15 czyli specyficznego rodzaju krzemionki o kontrolowanej porowatości. Grupa licząca od 3 do 5 studentów wykonuje ćwiczenie wspólnie. Po zakończeniu wszystkich ćwiczeń cała grupa składa wspólnie pisemne sprawozdanie zawierające szczegółowe informacje o wykonaniu ćwiczenia, obliczenia, obserwacje i uzyskane wyniki.

SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*, od nazwy uniwersytetu, na którym otrzymano te materiały po raz pierwszy) oznacza grupę podobnych materiałów, a nie jeden konkretny materiał. Opisana tu synteza jest własnym przepisem autora tego skryptu, lekko zmodyfikowanym w stosunku do wcześniej opublikowanych i opatentowanych przepisów. Celem modyfikacji było dostosowanie ćwiczeń do typowego planu zajęć – 6 lub 7 spotkań po 4 godziny lekcyjne, co 2 tygodnie.

Spotkanie 0. Jeżeli studenci nie przeszli wcześniej standardowego szkolenia w zakresie zasad BHP w pracowni chemicznej, to takie szkolenie powinno się odbyć na pierwszych zajęciach. Nie ma potrzeby wprowadzania do standardowego szkolenia specjalnych elementów w związku ze specyfiką niżej opisanych ćwiczeń.

9.1. Spotkanie 1

Potrzebne odczynniki:

- P123 (surfaktant) – 2 g.
- 2 M HCl – 60 g.
- Etanol 100%, ok. 50 mL. Jako zamiennik można zastosować izopropanol o wysokim stopniu czystości. Uwaga! Symbol L (litr, wielka litera) jest używany głównie w USA. W Polsce używa się ma ogół małej litery l, a najbardziej polecanym oznaczeniem jest dm^3 .
- Woda demineralizowana. Kiedy w tym rozdziale jest mowa o wodzie, na ogół chodzi o wodę demineralizowaną.
- TEOS.

P123, Pluronic 123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, gdzie $\text{EO}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{PO}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ to niejonowy surfaktant, triblokowy kopolimer tlenku etylenu (część polarna) i tlenku propylenu (część niepolarna). Ma postać gęstej pasty.

TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ to tetraetoksylan, bezbarwna ciecz o gęstości 0,933 g/mL. Pochłania parę wodną z powietrza i ulega hydrolizie. Dlatego też należy go przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu, które otwieramy tylko na krótko. Wszelkie czynności z tą substancją należy wykonywać w okularach ochronnych. Etanol, TEOS i P123 są dostępne jako odczynniki chemiczne. Typowe opakowania to 1 L butelka szklana (etanol, TEOS) i 250 mL słoik plastikowy (Pluronic).

Wodę demineralizowaną otrzymujemy w laboratorium w miarę bieżących potrzeb. Nie powinno się jej długo przechowywać. Do otrzymywania wody demineralizowanej służą specjalne urządzenia oparte na wymianie jonowej. Dawniej do oczyszczania wody do celów laboratoryjnych używano destylarek.

2 M HCl ma gęstość 1,032 g/mL. Otrzymujemy go z odważki analitycznej. Zawartość ampułki zawierającej 1 mol HCl spłukujemy ilościowo do kolby miarowej na 500 mL i dopełniamy wodą do 500 mL. Jednorazowo sporządzony roztwór może być wykorzystany przez kilka grup studenckich. Wszelkie czynności z 2 M HCl należy wykonywać w okularach ochronnych.

Potrzebny sprzęt i materiały:

- waga analityczna, zakres ważenia co najmniej 100 g, odczyt z dokładnością do 0,1 mg;
- naczynko wagowe;
- szpatułki (łopatki laboratoryjne);
- titrator (lub pipeta automatyczna na 50 μL z końcówką);
- pipety wielomiarowe na 20 i 50 mL z pompkami;
- termostat;
- naczynie szklane lub teflonowe z płaszczem wodnym na 100 mL. W pokrywce powinien znajdować się otwór pozwalający na wprowadzanie cieczy z titratora (lub z pipety);
- słoik plastikowy z nakrętką na 100 mL;
- węże gumowe i obejmy (do połączenia termostatu z titratorem);
- mieszadło magnetyczne;
- naklejki do opisu próbek;
- okulary ochronne dla każdego studenta;
- dygestorium.

Na początku zajęć włączamy termostat, który wchodzi w skład zestawu przygotowanego przez prowadzącego zajęcia. Znajduje się on w dygestorium i połączony jest węzami gumowymi z reaktorem. Reaktor jest umocowany na mieszadle magnetycznym w sposób uniemożliwiający przypadkowe przewrócenie.

Termostat jest złożony z kilkilitrowego zbiornika na ciecz roboczą, grzałki, agregatu chłodzącego, pompy i króćców, za pomocą których można zapewnić poprzez węże gumowe cyrkulację cieczy roboczej między zbiornikiem termostatu a płaszczem wodnym reaktora. Jeżeli cieczą roboczą jest woda (tak, jak w naszym ćwiczeniu), to dodaje się do niej środka antykorozyjnego oraz środka zapobiegającego rozwojowi glonów. Woda powoli paruje i należy ją systematycznie uzupełniać (odkrycie grzałek grozi ich przepaleniem), oczywiście wodą demineralizowaną, aby zapobiec powstawaniu osadów. Wodę można stosować w zakresie od 0 do 70 °C. Do pracy poza tym zakresem temperatur stosuje się inne ciecze robocze, np. glikol (niskie temperatury) lub olej silikonowy (wysokie temperatury). W dawnych typach termostatów (nadal spotykanych w laboratoriach) nie było agregatu chłodzącego, lecz przez wężownicę w termostacie mogła przepływać woda wodociągowa. W dawnych typach termostatów do regulacji temperatury służył termometr kontaktowy, a temperaturę cieczy roboczej pokazywał zwykły termometr laboratoryjny. Nowoczesne przyrządy zaopatrzone są w panel sterowania, a temperatura (rzeczywista i pożądana) jest wyświetlana na wyświetlaczu cyfrowym. Jest też możliwość zapamiętywania kilku zaprogramowanych temperatur. Do naszej syntezy potrzebujemy temperatury 35 °C. Czas potrzebny na ogrzanie wody w termostacie wykorzystamy na inne czynności. Zadaniem termostatu jest nie tylko utrzymanie stałej temperatury w reaktorze, ale też doprowadzenie lub odprowadzenie w krótkim czasie dużej ilości ciepła, gdy w reaktorze zachodzi proces endo- lub egzotermiczny. Dlatego też woda musi cyrkulować szybko, a jej ilość w termostacie musi być wielokrotnie większa, niż objętość reaktora.

Po uruchomieniu termostatu odważamy około 2 g P123 z dokładnością do 0,1 mg. Surfactant umieszczamy na jednorazowej plastikowej miseczce o średnicy ok. 5 cm. Ważny jest dobór rozmiaru naczynka wagowego – na zbyt małym surfaktant się nie zmieści, ze zbyt dużego będzie trudno przenieść surfaktant ilościowo do reaktora.

Uwaga praktyczna. Pomimo, że nowoczesne wagi mają funkcję tarowania, warto jest zważyć puste naczynko wagowe i zapisać jego masę. Prawdopodobnie nie wykorzystamy tej informacji, ale może się zdarzyć, że dzięki niej zaoszczędzimy sporo czasu. Od czasu do czasu w wadze samorzutnie uruchamia się funkcja „autokalibracja” i jeżeli nastąpi to pod koniec odważania P123, to informacja zapisana w procesie tarowania zostanie utracona i jeśli nie znamy masy naczynka wagowego, będziemy musieli zacząć ważenie nowej porcji polimeru na nowym naczynku wagowym od zera.

Dokładne odważenie 2,0000 g P123 jest bardzo trudne ze względu na jego konsystencję. Dlatego też bardziej praktyczne jest odważenie ok. 2 g (np. od 1.8 do 2.2 g) z dokładnością do 0.1 mg, a następnie przeliczenie ilości pozostałych składników z proporcji. W oryginalnej receptce są: 2 g P123, 60 g 2 M HCl, 15 mL wody i 4.25 g TEOS. Proporcjonalnie na x g P123 przypada $60 \cdot x/2$ g 2 M HCl, $15 \cdot x/2$ mL wody i $4.25 \cdot x/2$ g TEOS. HCl i TEOS będziemy odmierzali objętościowo, a nie

wagowo, więc dodatkowo należy przeliczyć jednostki masy na jednostki objętości korzystając z wyżej podanych gęstości.

Odważony P123 przenosimy ilościowo do naczynia z płaszczem wodnym, które będzie naszym reaktorem. Użyjemy do tego czystej szpatułki. Staramy się umieścić P123 blisko dna naczynia, a nie na jego brzegu, aby po zalaniu roztworem HCl cały P123 miał kontakt w tym roztworze. Ze względu na jego konsystencję, resztki P123 pozostają na naczynku wagowym i na szpatułce. Dodając do reaktora obliczoną ilość wody za pomocą pipety, wylewamy wodę w ten sposób, aby przed trafieniem do reaktora zmyła resztki P123 z naczynka wagowego i ze szpatułki. Także dodając do reaktora obliczoną ilość HCl za pomocą pipety, wylewamy kwas w ten sposób, aby przed trafieniem do reaktora zmył resztki P123 z naczynka wagowego. Polewanie metalowej szpatułki kwasem jest niewskazane. Kiedy już reagenty znajdują się w reaktorze, wrzucamy do niego „diabełka” (ruchomy element mieszadła magnetycznego dopasowany do wielkości reaktora) i uruchamiamy mieszadło odpowiednio regulując jego prędkość. W międzyczasie woda w termostacie osiągnie 35 °C.

Uwaga praktyczna. Najlepiej wrzucić „diabełka” do reaktora już po odmierzeniu wszystkich reagentów i natychmiast uruchomić mieszadło. Jeżeli „diabełek” będzie długo leżał na dnie naczynia z P123, to może się przykleić do dna i wtedy wprowadzenie go w ruch wymaga umiejętności i szczęścia.

Rozpoczyna się powolny proces roztwarzania P123, który trwa średnio 60-90 minut. W żadnym wypadku nie można przystąpić do kolejnych etapów syntezy przed całkowitym roztworzeniem surfaktanta. Czas roztwarzania P123 można wykorzystać na przerwę, jak również na przygotowanie kolejnego etapu ćwiczenia, jeżeli korzystamy z titratora.

Titrator posłuży nam do dodania TEOS małymi porcjami do roztworu surfaktanta. Urządzenie to pozwala dozować roztwory według zaprogramowanego schematu, na przykład 100 porcji TEOS po 50 μL (razem 5 mL) w odstępach co 30 s (razem 50 minut). W naszym ćwiczeniu nie będzie to 5 mL, lecz objętość TEOS wyliczona na podstawie masy zważonego P123, podzielona na porcje po 50 μL (wstępnie wyliczoną objętość TEOS trzeba będzie zaokrąglić do najbliższych 50 μL).

Dzięki zastosowaniu titratora przez długi czas utrzymujemy w przybliżeniu stałe i niezbyt wielkie stężenie TEOS. Zanim jednak rozpoczniemy miareczkowanie, należy zaprogramować titrator (program można zapisać i potem uruchomić w stosownym momencie) oraz napełnić biuretę TEOS. W trakcie długotrwałego przechowywania biureta jest napełniona wodą. Pozostawienie TEOS w biurecie jest ryzykowne, gdyż TEOS reaguje z wilgocią atmosferyczną. Końcowym produktem tej reakcji jest krzemionka, ciało stałe, które może doprowadzić do unieruchomienia tłoka i nieodwracalnego uszkodzenia biurety. Z biurety usuwamy wodę poprzez kilkukrotne przesunięcie tłoka do skrajnych pozycji (wybór odpowiednich komend z menu). Aby umożliwić całkowite usunięcie wody i zastą-

pienie jej powietrzem, otwór wylotowy biurety powinien się znaleźć na dole (woda jako cięższa od powietrza spływa w dół). Następnie napełniamy biuretę etanolem. Stosujemy alkohol absolutny (w odróżnieniu od spirytusu, który zawiera ok. 5% wody). Przy całkowitym usuwaniu powietrza i zastępowaniu go etanolem, otwór wylotowy biurety powinien się znajdować na górze (powietrze jako lżejsze od alkoholu unosi się do góry). Płukanie biurety alkoholem ma na celu usunięcie resztek wody znajdującej się na ściankach biurety i jako para w powietrzu. Następnie usuwamy etanol w podobny sposób, jak poprzednio usunęliśmy wodę oraz płuczemy biuretę dwiema porcjami TEOS po 5 mL w podobny sposób, jak przy płukaniu etanolem. Na zakończenie procesu napełniania biurety napełniamy ją całkowicie TEOS, w tym usuwamy całkowicie powietrze z biurety i z rurki łączącej biuretę z titratorem. Biureta jest gotowa do pracy. Po całkowitym rozтворzeniu P123 wkładamy rurkę łączącą titrator z reaktorem do otworu w pokrywie reaktora i uruchamiamy wcześniej zapisany program miareczkowania.

Po zakończeniu miareczkowania wyjmujemy rurkę z otworu w pokrywie reaktora i zamykamy otwór korkiem. Mieszadło pozostaje w ruchu i termostat pozostaje włączony przez 24 godziny od zakończenia miareczkowania.

Po zakończeniu miareczkowania musimy umyć biuretę titratora. W tym celu opróżniamy ją całkowicie z TEOS, płuczemy dwukrotnie etanolem, dwukrotnie wodą i pozostawiamy napełnioną wodą. Napełnianie, płukanie i opróżnianie biurety wykonujemy w wyżej opisany sposób.

Przy braku titratora można wykonać miareczkowanie za pomocą pipety automatycznej. W tym celu dodajemy ręcznie porcje po 50 μL TEOS co 30 s, aż do momentu, kiedy łączna objętość TEOS osiągnie wartość wyliczoną na podstawie masy zważonego P123. W odróżnieniu od miareczkowania za pomocą titratora, nie musimy tej obliczonej wartości zaokrąglić (w ostatniej porcji dodajemy nieco więcej lub nieco mniej niż 50 μL). Ręczne miareczkowanie jest oczywiście bardziej uciążliwe, gdyż studenci są w nie zaangażowani przez cały czas trwania miareczkowania (studenci korzystający z titratora mogą wyjść na przerwę na czas miareczkowania). Poza tym łączna objętość jest odczytana mniej precyzyjnie, niż za pomocą titratora.

Przed zakończeniem zajęć studenci powinni oznakować swoją próbkę, aby odnaleźć ją wśród innych próbek na początku następnych zajęć. Powinni też zapisać czas zakończenia miareczkowania.

9.2. Czynności prowadzącego zajęcia między 1. i 2. spotkaniem

Po upływie 24 godzin od zakończenia miareczkowania prowadzący zajęcia wyłącza mieszadło i termostat, przelewa mieszaninę poreakcyjną do plastikowej butelki i oznakowuje tę butelkę naklejką wykonaną przez studentów.

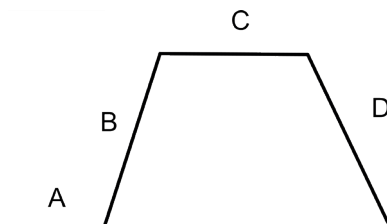
9.3. Spotkanie 2

Potrzebny sprzęt i materiały:

- suszarka laboratoryjna,
- piec laboratoryjny,
- pH-metr, elektroda kombinowana, zestaw buforów pH.

Zaczynamy od oględzin próbek. Studenci powinni opisać wygląd (kolor, przezroczystość) i zapach mieszaniny poreakcyjnej. Następnie wstrząsnąć ją energicznie i opisać wygląd po 30 s, jednej minucie i 5 minutach.

Kolejnym etapem jest ogrzewanie mieszaniny w zamkniętym naczyniu w suszarce laboratoryjnej przez 24 godziny w temp. 80 °C.



Rys. 82. Programowanie suszarki laboratoryjnej. Oś pozioma – czas, oś pionowa – temperatura.

Studenci programują suszarkę, a następnie zapisują program w jej pamięci do późniejszego wykorzystania. Typowy program suszarki laboratoryjnej przedstawiono schematycznie na rys. 82. Poziomy odcinek A oznacza oczekiwanie (program zostanie uruchomiony z opóźnieniem o czas zaprogramowany przez użytkownika). Odcinek B oznacza ogrzewanie od temperatury pokojowej do pożądanej temperatury z określoną szybkością narastania temperatury. W suszarce można osiągnąć temperaturę do 250 °C. Celem wprowadzenia odcinka B jest powolne ogrzewanie, dzięki któremu można uniknąć niepożądanych zjawisk, np. gwałtownego wydzielania gazów, pęknięcia materiału pod wpływem szoku termicznego itd. Takie problemy występują tylko w niektórych próbkach i odcinki A i B są opcjonalne – można od razu po włączeniu przejść do odcinka C, czyli ogrzewania suszarki do temperatury docelowej przy wykorzystaniu jej maksymalnej mocy, a następnie utrzymania tej temperatury przez czas zaprogramowany przez użytkownika. Odcinek D (opcjonalny) polega na oziębieniu od temperatury pokojowej z określoną szybkością spadku temperatury. Można też zrezygnować z kontrolowanego obniżania temperatury – po zakończeniu odcinka C suszarka automatycznie się wyłączy. Wiele suszarek jest wyposażonych w dodatkowe funk-

cjonalności, np. możliwość przepuszczania przez komorę suszarki gazów (w tym powietrza), kontrolowany poziom próżni itd. Do uzyskania tych funkcjonalności suszarka musi być połączona z urządzeniami zewnętrznymi, np. z pompą próżniową. Próbkę znajdującą się w suszarce powinny być odpowiednio oznakowane, by nie pomylić ich z próbkami innych grup studenckich.

Ponieważ wyżej opisane czynności zajmują niewiele czasu, resztę spotkania wykorzystujemy na czynności, które przydadzą się na kolejnych zajęciach:

- szkolenie w zakresie obsługi pH-metru,
- szkolenie w zakresie obsługi pieca laboratoryjnego.

Piec laboratoryjny programuje się podobnie jak suszarkę z tą różnicą, że maksymalna temperatura jest wyższa – np. 1200 °C. Jest również możliwość zaprogramowania ogrzewania złożonego z wielu etapów przedstawionych na rys. 82 jako jednego programu, np. A, B (ogrzewanie do T_1), C (utrzymanie temperatury T_1), B (ogrzewanie do T_2), C (utrzymanie temperatury T_2), itd. W czasie spotkania 2 studenci uruchamiają piec „na sucho”, zaś kalcynację materiałów wytworzonych przez studentów przeprowadzi prowadzący zajęcia po spotkaniu 3. Jeżeli w laboratorium jest kilka typów pieców, suszarek i pehametrów, to studenci uczą się obsługi każdego z nich (na podstawie przygotowanych wcześniej instrukcji), wymieniając się rotacyjnie. Pod koniec zajęć studenci wstawiają zamknięte i oznakowane naczynie z dyspersją do suszarki i uruchamiają wcześniej zapisany program.

9.4. Spotkanie 3

Potrzebny sprzęt i materiały:

- wirówka laboratoryjna,
- waga, zakres ważenia co najmniej 1 kg, odczyt z dokładnością do 0,1 g,
- tryskawka,
- zlewka 400 mL,
- suszarka laboratoryjna.

Zaczynamy od oględzin próbki po dobie ogrzewania w 80 °C. Studenci badają wygląd i zapach mieszaniny poreakcyjnej. Następnie należy wstrząsnąć ją energicznie i opisać wygląd po 30 s, jednej minucie i 5 minutach.

Kolejnym etapem jest mycie osadu wodą. W tym celu wykorzystamy dużą wirówkę laboratoryjną pozwalającą na jednorazowe wirowanie próbek o objętości 200 mL. Mieszaninę poreakcyjną przenosimy do dwóch jednakowych próbek do wirowania, dzieląc ją na połowę (w przybliżeniu). Aby ilościowo przenieść próbkę z jednego naczynia do drugiego, wykorzystamy wodę z tryskawki. Próbkę można napęlić najwyżej do 2/3 ich całkowitej objętości. Warunkiem

udanego wirowania jest dobre wyważenie próbek. Ważymy je razem z gilzami, które służą do ich umieszczenia w rotorze wirówki. Do lżejszej próbówki wlewamy kroplami wodę z tryskawki do wyrównania mas. W razie wiania zbyt wielkiej ilości wody wlewamy wodę do drugiej próbówki itd. – do skutku. Akceptowalna różnica mas to 0,1 g. Nowoczesne wirówki zatrzymują się automatycznie, gdy wyważenie próbek nie jest adekwatne do zaprogramowanej prędkości. Wykonamy 4 lub 5 wirowań przy ustawieniach podanych przez prowadzącego zajęcia. Optymalne ustawienia zależą od typu wirówki i zastosowanego osprzętu. Przed wirowaniem programujemy wirówkę, a w szczególności ustawiamy:

- prędkość obrotową,
- czas wirowania,
- prędkość rozpędzania,
- prędkość hamowania.

Poza wymienionymi parametrami, niektóre duże wirówki mają możliwość ustawienia stałej temperatury. Parametry wirowania stanowią kompromis między różnymi celami, jakie chcemy osiągnąć:

- duża prędkość obrotowa pozwala skrócić czas wirowania, ale też wymaga bardzo dokładnego wyważenia próbek, zwiększa ryzyko zatrzymania wirówki, a nawet zniszczenia próbek,
- długi czas wirowania pozwala lepiej oddzielić osad od roztworu, lecz zmniejsza liczbę wirowań, jakie można wykonać w ciągu zajęć.

Po zatrzymaniu wirówki po pierwszym wirowaniu zlewamy ciecz znad osadu. Ciecz zlewamy najpierw do czystej zlewki, a dopiero potem wylewamy ją do zlewu. Ciecz znad osadu należy zlać niezwłocznie, gdyż osad pozostawiony w kontakcie z cieczą samorzutnie zwiększa swoją objętość. Przy zlewaniu należy unikać gwałtownych ruchów, które mogą doprowadzić do zmącenia cieczy nad osadem, a przez to do strat materiału. Następnie dyspergujemy osad w czystej wodzie i powtarzamy wirowanie. Po ostatnim wirowaniu otwarte próbówki z osadem (odpowiednio oznakowane) przenosimy do suszarki laboratoryjnej i suszymy osad w temperaturze 60 °C przez 24 godziny. Programowanie suszarki opisano powyżej. Studenci kończą zajęcia po rozpoczęciu programu suszenia.

9.5. Czynności prowadzącego zajęcia między 3. i 4. spotkaniem

Po zakończeniu suszenia, prowadzący zajęcia przenosi wysuszony osad do porcelanowego tygla i umieszcza tygiel w piecu. Tygle są oznakowane, aby nie pomylić materiałów przygotowanych przez różne grupy studenckie. Wypalanie próbek w powietrzu odbywa się według następującego programu: wzrost temperatury od temp pokojowej do 500 °C przez 8 h, a następnie utrzymanie temperatury 500 °C

przez 6 h. Potem piec się automatycznie wyłącza. Operując oznaczeniami z rys. 82 można powiedzieć, że w tym programie występują elementy B i C (w nastawieniach suszarki występował tylko element C). Po ostygnięciu do około 100 °C tygiel przenosimy do eksykatora wypełnionego substancją osuszającą. Uwaga: wypalony SBA-15 łatwo tworzy aerozol. Przy pracy z suchym SBA-15 założyć maskę przeciwpyłową.

9.6. Wyjaśnienie celowości podejmowanych czynności

W poprzednich podrozdziałach opisano wykonywane czynności bez wyjaśnienia zachodzących procesów. Roztworząc P123 w rozcieńczonym HCl otrzymaliśmy heksagonalne kryształy surfaktanta złożone z cylindrycznych micel podobne do struktury przedstawionej na rys. 57. Obszar występowania takiej struktury (H_1) obejmuje wąski zakres stężenia surfaktanta i temperatur (rys. 58) i jest wrażliwy na obecność innych substancji (HCl), a ponadto fazy H_1 na ogół towarzyszą inne struktury (pojedyncze micelle heksagonalne, monomery w roztworze). Dlatego też, do uzyskania dużej liczby heksagonalnych kryształów złożonych z cylindrycznych micel, konieczne jest bardzo dokładne odmierzenie ilości reagentów i zachowanie stałej temperatury. Faza H_1 służy jako matryca. Powoli wkraplając TEOS do roztworu H_1 umożliwiamy molekułom TEOS równomierne wypełnienie pustych przestrzeni między cylindrycznymi micelami. Równocześnie z wbudowywaniem nowych molekuł TEOS do kryształu H_1 , następuje powolna hydroliza tej substancji. Hydroliza TEOS jest procesem wieloetapowym. W początkowym etapie powstają molekuły, takie jak: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$ i $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$, tzn. kolejne grupy etoksyłowe (OC_2H_5) w TEOS zastępowane są przez grupy hydroksylowe. Prowadzi to do powstania monomerycznych molekuł kwasu ortokrzemowego, które następnie kondensują tworząc dimeryczne, a następnie oligomeryczne polikwasy krzemowe o zróżnicowanej budowie. Mogą to być struktury liniowe i pierścieniowe, również wielopierścieniowe, również 3D. Produkty hydrolizy, a następnie kondensacji, zawierające krzem, tworzą się głównie w kryształach H_1 , ale także poza nimi. Kwas solny wpływa zarówno na kinetykę hydrolizy, jak i na charakter jej produktów. Podniesienie temperatury do 80 °C znacznie przyspiesza procesy hydrolizy i kondensacji. Końcowym produktem reakcji jest uwodniony SiO_2 wypełniający wolne przestrzenie w kryształach H_1 .

Mycie półproduktu wodą pozwala na usunięcie HCl, etanolu (który jest produktem hydrolizy TEOS), a także oligomerycznych produktów kondensacji kwasu ortokrzemowego niewbudowanych do kryształów H_1 . HCl i etanol są lotne, ale ich usuwanie przez odparowanie jest niezbyt praktyczne ze względu na toksyczność i agresywność korozyjną HCl. Etanol jest łatwopalny i tworzy mieszanki wybuchowe z powietrzem, jednak ze względu na małą jego ilość, w tym ćwiczeniu

ewentualne odparowanie etanolu nie stwarza realnego zagrożenia. Po kilkukrotnym odwirowaniu otrzymujemy półprodukt złożony z kryształów H_1 , w których przestrzenie między cylindrycznymi micelami wypełnione są polimerycznymi kwasami krzemowymi o wysokim stopniu kondensacji.

W temperaturze 500 °C usuwamy przede wszystkim P123, który spala się całkowicie do produktów lotnych oraz molekularną wodę, zaś polimeryczne kwasy krzemowe ulegają końcowej kondensacji do SiO_2 . Miejsca po wypalonym surfaktancie przyjmują kształt cylindrycznych porów o średnicy zbliżonej do średnic cylindrycznych micel surfaktanta. Prawie cała powierzchnia uzyskanego w ten sposób materiału znajduje się w wąskich i cienkościennych porach, stąd z jednej strony powtarzalne właściwości adsorpcyjne SBA-15, a z drugiej strony wysoka powierzchnia właściwa rzędu 900 m²/g. Powolne ogrzewanie w czasie kalcynacji ma na celu minimalizację ciśnienia wydzielających się gazów, a przez to uniknięcie mechanicznych zniszczeń materiału przez te gazy. Obrazy TEM (transmisyjna mikroskopia elektronowa) potwierdzają morfologiczne podobieństwo SBA-15 do kryształów H_1 (rys. 58). Cząstki SBA-15 wyglądają jak plaster miodu, a dodatkowym potwierdzeniem takiej morfologii są obrazy SAXS (małokątowe rozpraszanie promieni X), które pozwalają na wyznaczenie średnic porów. Poprzez niewielką zmianę preparatyki (ilości reagentów, tempa dodawania TEOS, temperatury i czasu ogrzewania w suszarce i w piecu) można otrzymać materiały o różnych średnicach porów i różnych powierzchniach właściwych. Klasyczny SBA-15 jest czystym SiO_2 , ale tą nazwą określa się także materiały zawierające inne pierwiastki, np. Al-SBA-15, Fe-SBA-15 itd. Te materiały, o podobnych właściwościach do standardowego SBA-15, otrzymywane są przez dodanie prekursorów odpowiednich tlenków metali na różnych etapach syntezy SBA-15. Obok SBA-15 jest też wiele innych rodzin materiałów krzemionkowych o regularnej sieci porów i dużej powierzchni właściwej, jednak otrzymywanych w odmienny sposób, np. MCM-41.

SBA-15 jest higroskopijny, stąd potrzeba przechowywania go w eksykatorze po zakończeniu wypalania.

9.7. Spotkanie 4

Studenci wyjmują swój tygiel z eksykatora (maska przeciwpyłowa!) i ważą otrzymany produkt. Najłatwiejszym sposobem jest zważenie tygla pełnego, a następnie tygla po jego opróżnieniu i obliczenie masy SBA-15 jako różnicy. Ważenie należy wykonać szybko, gdyż otrzymany proszek jest higroskopijny.

Po zważeniu, SBA-15 należy przenieść do niewielkiego słoika oraz oznaczyć ten słoik odpowiednią naklejką. Na podstawie masy SBA-15 obliczamy wydajność procesu. Teoretycznie z 1 mola TEOS powinien powstać 1 mol SiO_2 .

Na tym skończyliśmy otrzymywanie SBA-15. W czasie spotkań 4-6 zbadamy jego właściwości. Zaczniemy od wyznaczenia IEP na podstawie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej.

Potrzebny sprzęt i materiały:

- waga analityczna, zakres ważenia co najmniej 100 g, odczyt z dokładnością do 0.1 mg;
- naczynko wagowe;
- zetametr, cela pomiarowa;
- pehametr, elektroda kombinowana, zestaw buforów pH;
- butelka plastikowa na 250 mL;
- 10 próbek na 50 mL z podziałką, ponumerowanych od 1 do 10;
- statyw na próbówki;
- kolba miarowa na 250 mL;
- łożnia ultradźwiękowa;
- tryskawka z wodą;
- pipety automatyczne wielomiarowe na 100 μ L i na 1 mL z odpowiednimi końcówkami;
- ręcznik papierowy (do osuszania celi).

Potrzebne odczynniki:

- 10^{-3} M NaCl,
- 0.1 M HCl,
- 0.01 M HCl,
- 0.1 M NaOH,
- 0.01 M NaOH.

Powyższe roztwory otrzymuje się przez rozcieńczenie roztworów bardziej stężonych. Raz sporządzony roztwór może być wykorzystany przez kilka grup studenckich, należy jednak przestrzegać następujących zasad:

- 10^{-3} M NaCl powinien być świeżo sporządzony. Nawet po kilku dniach w roztworze tym mogą rozwinąć się glony (są one z początku niewidoczne).
- Roztwory NaOH przechowujemy w naczyniach plastikowych, gdyż NaOH reaguje ze szkłem laboratoryjnym
- Roztwory NaOH chronimy przed dostępem powietrza, gdyż NaOH reaguje z CO_2 . Naczynie z roztworem NaOH należy szczelnie zamykać, a czas jego otwarcia ograniczyć do niezbędnego minimum. Pomimo wszelkich środków ostrożności, reakcji z CO_2 nie sposób uniknąć i roztwory NaOH należy wymieniać na świeże co najmniej raz na miesiąc.

Odwajamy ok. 30 mg SBA-15 z dokładnością do 0,1 mg. Podobnie jak przy ważeniu P123, odważona ilość nie musi wynosić dokładnie 30,0 mg. Odważony

proszek przesypujemy do butelki plastikowej na 250 mL i wlewamy do niej 250 mL świeżo sporządzonego 10^{-3} M NaCl. Najłatwiej jest zrobić taki roztwór rozcieńczając 1 M NaCl w kolbie miarowej na 250 mL. Ilość potrzebnego 1 M NaCl studenci obliczają samodzielnie. Otrzymaną dyspersję mieszamy ręcznie, a następnie wstawiamy na 3 minuty do łaźni ultradźwiękowej. Następnie wlewamy po ok. 25 mL do 10 próbek korzystając z umieszczonej na nich podziałki. Nie ma potrzeby odmierzania dokładnie 25,0000 mL. Do próbek wlewamy następnie za pomocą pipety automatycznej roztwory HCl i NaOH wg schematu przedstawionego w tabeli 14. Po wlaniu roztworu kwasu i zasady, roztwory energicznie wstrząsamy. Korzystając z tego, że ćwiczenie wykonuje kilkoro studentów, powinni się oni podzielić rolami, np. jedna osoba waży SBA-15, inna w tym czasie kalibruje elektrodę kombinowaną, a jeszcze inna przygotowuje roztwór NaCl.

Tabela 14. Objętość w μL roztworów dodawanych do poszczególnych próbek

Nr	HCl 0.1 M	NaOH 0.01 M	NaOH 0.1 M
1	500		
2	100		
3	50		
4	-		-
5		50	
6		100	
7		200	
8			50
9			100
10			300

Pipeta automatyczna wystąpiła już w jednym z ćwiczeń (dodawanie TEOS małymi porcjami do roztworu P123), ale wówczas chodziło o alternatywną metodę do zastosowania przy braku titratora. W tym ćwiczeniu pipeta automatyczna jest niezbędna. Są różne rozmiary pipet automatycznych, a maksymalna objętość wynosi od 25 μL do 5 mL. Są pipety jednomiarowe i nastawne (wielomiarowe). Pipeta automatyczna jest szczególnie przydatna do pracy z substancjami bardzo toksycznymi i radioaktywnymi. Oto podstawowe zasady posługiwania się pipetą automatyczną:

- Dobierz właściwą pipetę do objętości próbki. Najlepiej, gdy objętość pobieranej próbki jest zbliżona do maksymalnej objętości pipety, np. do pobrania 100 μL wybierzemy raczej pipetę o objętości do 100 μL niż pipetę do 1 mL, którą także można nastawić na 100 μL .
- Nastaw pipetę na pożądaną objętość. Uwaga – w niektórych typach pipet zmiana objętości możliwa jest tylko przy wciśniętym sprzęgle. Zbyt silne kręcenie pokrętką bez wciśniętego sprzęgła spowoduje uszkodzenie mechanizmu. Ten problem dotyczy pipet wielomiarowych.
- Załóż końcówkę odpowiednią do danej pipety. Nie dotykaj końca końcówki palcami. Są specjalne pudełka, z których można pobierać końcówki bez ich dotykania.

- Trzymaj pipetę pionowo. Zanurz końcówkę w pobieranej cieczy w ten sposób, by koniec końcówki znalazł się ok. 1 cm pod powierzchnią cieczy, ale też aby nie opierał się o dno naczynia. Jeżeli kształt naczynia (np. kolba miarowa z długą i wąską szyjką) uniemożliwia pobranie cieczy, to należy przelać ciecz do innego naczynia.
- Wciśnij tłoczek do pierwszego oporu i odczekaj 2 s do wyrównania ciśnień.
- Pozwól tłoczkowi wrócić do położenia spoczynkowego (jest on połączony ze sprężyną) lekko go przytrzymując, aby ruch tłoczka nie był zbyt gwałtowny i odczekaj 2 s do wyrównania ciśnień.
- Wyjmij końcówkę z cieczy i potrzymaj w powietrzu przez 5 s. W ten sposób sprawdza się szczelność końcówki. Przy źle założonej końcówce, ciecz zacznie kapać. Jeżeli tą samą końcówką pobieramy wiele próbek, takie sprawdzenie należy wykonać tylko przy pierwszej próbce.
- Na końcówce pipety po jej zewnętrznej stronie mogą znajdować się małe kropelki pobieranej cieczy. W żadnym wypadku nie należy ich wycierać lub strzepywać.
- Przenieś pipetę nad naczynie, do którego chcesz przenieść ciecz, cały czas zachowując ją w pozycji pionowej. Nie zanurzaj pipety, ani nie dotykaj nią do ścian naczynia. Energicznie wciśnij tłoczek do pierwszego oporu i odczekaj 2 s do wyrównania ciśnień.
- W końcówce pipety mogą nadal znajdować się małe kropelki pobieranej cieczy. W żadnym wypadku nie należy ich strzepywać, ocierać końcówki o ścianę naczynia itd. Pipeta i końcówki są zaprojektowane w ten sposób, aby odmierzona w wyżej opisany sposób objętość wody odpowiadała nastawieniu pipety. Korzystając z pipety automatycznej do odmierzania cieczy innych niż woda i rozcieńczone roztwory wodne, trzeba się liczyć z tym, że odmierzona objętość różni się od nastawienia pipety.
- Jeżeli nadal zamierzasz odmierzać tę samą ciecz, to możesz nie zmieniać końcówki, ale musisz ją zmienić, gdy planujesz odmierzanie innej cieczy lub, gdy niechcący dotknąłeś końcówką do czegośkolwiek poza pobieraną cieczą.
- Nie zdejmuj końcówki ręką – do tego służy dźwignia w pipecie. W niektórych typach pipet końcówkę strąca się wciskając tłoczek do drugiego oporu.

W 10 próbkach mierzymy kolejno pH za pomocą wcześniej skalibrowanej elektrody kombinowanej. Pozornie pomiar ten jest trywialny – polega na zanurzeniu elektrody kombinowanej w badanym roztworze i odczekaniu kilku minut do ustabilizowania się wyświetlanego wyniku. Wiele pehametrów ma sygnalizację stabilnego odczytu. Musimy jednak pamiętać o paru szczegółach, gdyż pominięcie nawet jednego z nich może doprowadzić do fałszywych wyników:

- Elektroda kombinowana musi być sprawna. Czas życia prawidłowo używanej elektrody wynosi około 2 lat i po tym czasie należy ją wymienić. Nagminnym błędem są „oszczędności”, polegające na używaniu starych niesprawnych elektrod.
- Należy zadbać o systematyczne uzupełnianie roztworu elektrolitu (np. 3 M KCl) w elektrodzie kombinowanej do właściwego poziomu.

- Otwór służący do regulacji szybkości wypływania elektrolitu z elektrody powinien być otwarty w czasie pomiarów i zamknięty, gdy elektroda nie jest używana.
- Elektroda musi być świeżo skalibrowana na co najmniej 2 świeże roztwory buforowe. Nagminnym błędem są „oszczędności”, polegające na używaniu przeterminowanych roztworów buforowych lub zbyt długim używaniu tej samej porcji roztworu buforowego.
- Elektroda musi być zanurzona w badanym roztworze na dostateczną głębokość.

Aby przyspieszyć ustalanie się wskazań pH-metru wykonujemy pomiary w kolejności wskazanej w tabeli 14, dzięki czemu dwie kolejno mierzone dyspersje mają zbliżone wartości pH. Stabilizację wskazań można dodatkowo przyspieszyć od czasu do czasu delikatnie poruszając elektrodą zanurzoną w dyspersji. Po wyjęciu elektrody z każdego roztworu buforowego, przemywamy ją wodą. Nie ma natomiast potrzeby płukania elektrody wodą przy jej przenoszeniu z dyspersji nr 1 do dyspersji nr 2 itd., gdyż niewiele różnią się one między sobą i ewentualne zanieczyszczenie dyspersji nr 2 śladową ilością dyspersji nr 1 zmieni w niej mniej, niż jej zanieczyszczenie śladową ilością wody. Celem dodawania kwasu i zasady (tabela 14) było uzyskanie dyspersji o różnych wartościach pH w przedziale 3-12. „Idealnym” wynikiem jest 10 wartości pH różniących się o jedną jednostkę pH: 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 i 12, ale uzyskanie takich wartości w słabo buforowanej dyspersji jest praktycznie niemożliwe, zwłaszcza przy pH w pobliżu 7. Dlatego też zadowolimy się wartościami pH w przybliżeniu odpowiadającymi tej specyfikacji. Jeżeli jednak uzyskane wartości pH są nierównomiernie rozłożone na skali pH, np.: 3; 4; 4.5; 6.7; 6.8; 7; 9; 10; 11 i 12 (trzy wartości: 6.7; 6.8; 7 bardzo blisko siebie, duże luki pH między 4.5 i 6.7 i między 7 i 9), to powinniśmy dokonać „korekty” poprzez dodatek kwasu lub zasady do wybranej (wybranych) dyspersji o zbliżonych wartościach pH celem wypełnienia tych luk. Ponieważ pomiar pH jest długotrwały, nie musimy czekać do uzyskania kompletu wyników, lecz studenci z danej grupy mogą się podzielić rolami – gdy jeden student mierzy pH jednej dyspersji, drugi student mierzy potencjał ζ w innej dyspersji (w której pH zostało już zmierzone).

Jest wiele rodzajów zetametrów wykorzystujących zjawisko elektroforezy. W Polsce najbardziej popularne są zetametry serii Zetasizer firmy Malvern i to im poświęcony jest poniższy opis, jednak nie ma przeszkód, by zastosować inny zetametr zgodnie z jego instrukcją obsługi.

Będziemy używali „jednorazowej” celi pomiarowej, jednak przymiotnik „jednorazowy” jest nieco mylący, gdyż nie ma przeszkód, aby za pomocą tej samej celi zmierzyć potencjał ζ w wielu podobnych dyspersjach (np. takie same cząstki, różne pH roztworu). Taka celda kosztuje ok. 100 PLN i wyrzucanie jej po jednorazowym wykorzystaniu byłoby zbędną rozrzutnością. Warunkiem uzyskania prawidłowego wyniku jest właściwe napełnienie celi za pomocą strzykawki. Każdą z dyspersji (25 mL) dzielimy na trzy porcje po ok. 8 mL, pobierając je kolejno do strzykawki. Przed napełnieniem celi opróżniamy ją z poprzedniej dyspersji. Pierwsza porcja

8 mL służy do opłukania celi i strzykawki (można korzystać z tej samej strzykawki przy wszystkich 10 dyspersjach) i usunięcia z nich śladowych ilości poprzedniej dyspersji. Druga porcja 8 mL służy do napełnienia celi. Trzecia porcja 8 mL jest zapasem na wypadek, gdyby napełnienie drugą porcją się nie powiodło. Przy napełnianiu celi:

- Nie dotykamy palcami ścianek celi znajdujących się na drodze optycznej (patrz instrukcja obsługi danego typu zetametru).
- W napełnionej celi nie powinno być pęcherzyków powietrza. Najpierw usuwamy powietrze ze strzykawki lub nie dopuszczamy, by się do niej dostało. Aby je usunąć z celi, odpowiednio obracamy celę jednocześnie operując tłokiem strzykawki. Korzystamy w tego, że powietrze jest lżejsze od wody.
- Po napełnieniu celi i zatkaniu jej otworów musimy usunąć dyspersję z zewnętrznych ścian celi za pomocą papierowego ręcznika.

Nowoczesne zetametry umożliwiają programowanie, tzn. wprowadzanie i zapisywanie zestawu parametrów do wykorzystania w serii pomiarów, również po wyłączeniu urządzenia. Są to z jednej strony właściwości fizyczne (roztworu i cząstek) potrzebne do ustawienia optyki i przeprowadzenia obliczeń, a z drugiej nazwa pliku, w którym zapisywane są wyniki (każda grupa studentów tworzy swój własny plik o unikalnej nazwie), komentarze pozwalające na identyfikację konkretnej próbki (w naszym ćwiczeniu w komentarzach powinna się znaleźć zmierzona wartość pH), typ celi pomiarowej, temperatura i czas pomiaru, opóźnienie pomiaru (np. aby umożliwić ochłodzenie lub ogrzanie próbki do pożądanej temperatury), wielokrotny pomiar dla tej samej próbki, równanie z którego oblicza się potencjał ζ (np. 46 lub 47), a więc parametry, które mogą być wybrane przez użytkownika. Zapisany program można wykorzystać ponownie w całości lub po wprowadzeniu do niego zmian (to może być bardziej wygodne, niż edycja całego programu od początku).

Wyniki wszystkich pomiarów zapisywane są automatycznie w pliku, jest możliwość usunięcia wyniku nieudanego pomiaru, lecz wymaga to specjalnych zabiegów. Z opisanych czynności najbardziej uciążliwe jest napełnianie celi dyspersją i ono jest także potencjalnym źródłem błędów. Przy okazji pomiaru potencjału ζ zmierzemy także wielkość cząstek – w tym celu zapiszemy dwa programy (do pomiaru potencjału ζ i wielkości cząstek), z których będziemy na zmianę korzystali. Pomiar potencjału ζ i wielkości cząstek wykonamy korzystając z tej samej porcji dyspersji. Przy okazji pomiaru potencjału ζ (ruchliwości elektroforetycznej) mierzona jest też rzeczywista temperatura, która nie musi być równa temperaturze zaprogramowanej (np. gdy czas oczekiwania przed rozpoczęciem pomiaru był zbyt krótki) oraz przewodność właściwa dyspersji. Poza średnimi wartościami potencjału ζ i wielkości cząstek, zapisywane są też ich histogramy (patrz rys. 5, 6 i 37). Biorąc pod uwagę trudność obliczenia potencjału ζ z ruchliwości elektroforetycznej (rozdz. 5.6), polecanym rozwiązaniem jest przedstawienie ruchliwości elektroforetycznej (zamiast potencjału ζ) jako funkcji pH. Wykres ruchliwości

elektroforetycznej (lub potencjału ζ) jako funkcji pH ma postać podobną do wykresów na rys. 39 z tą różnicą, że krzywe na rys. 39 są gładkie, zaś wyniki rzeczywistych pomiarów wykazują pewien rozrzut w stosunku do linii trendu. Punkt przecięcia linii trendu z prostą $\zeta=0$ wyznacza IEP.

9.8. Spotkanie 5

Potrzebny sprzęt i materiały:

- waga analityczna, zakres ważenia co najmniej 100 g, odczyt z dokładnością do 0,1 mg;
- sorptomat,
- pompa próżniowa,
- stacja odgazowania,
- gazowy azot i hel,
- ciekły azot.

W tym skrypcie przedstawiono dwie wersje ćwiczenia. Wersja zwykła to ćwiczenie wykonywane w laboratorium. Wersja „covidowa” to wykonanie (na podstawie fikcyjnych danych doświadczalnych) obliczeń, które przy normalnym użytkowaniu sorptomat wykonuje automatycznie.

Wersja zwykła

Sorptomat jest urządzeniem do pomiaru powierzchni właściwej. Korzystamy z metody BET, opisanej w rozdz. 3.1. W Polsce najbardziej popularne są urządzenia firmy Micromeritics. W zależności od typu urządzenia, przebieg opisanych niżej czynności może się nieco różnić. Pompa próżniowa i stacja odgazowania nie są integralnymi częściami sorptomatu, lecz są niezbędne do wykonania pomiaru powierzchni właściwej. Nowoczesne sorptomaty wykonują automatycznie całą sekwencję czynności związanych z pomiarem, a następnie obliczenia i zapis wyników w postaci pliku. Podobnie jak w poprzednich ćwiczeniach, studenci z danej grupy mogą się podzielić rolami – gdy jeden student waży i odgazowuje próbkę, drugi może programować sorptomat lub wykonywać czynności wstępne.

Przygotowanie sorptomatu:

- uruchomić analizator,
- uruchomić stację odgazowania i nastawić temperaturę 300 °C,
- otworzyć dopływ helu i azotu zaczynając od zaworu butli,
- naczynie Dewara napełnić ciekłym azotem (rękawice i okulary ochronne!).

Przygotowanie próbki polega na jej zważeniu i odgazowaniu. W odróżnieniu od poprzednich ważeń, w których wykorzystywaliśmy naczynka wagowe, a dopiero

po zważeniu przenosiliśmy próbki z naczynka wagowego do docelowego naczynia, w tym ważeniu proszek wsypiemy bezpośrednio do próbówki pomiarowej. Ze względu na jej kształt, do ważenia użyjemy piankowej podstawki.

Po wytarowaniu podstawki, ważymy pustą próbówkę wraz z korkiem i zapisujemy jej masę. Następnie wsypujemy do niej 10-20 mg SBA-15 i zamykamy próbówkę korkiem. Mała masa SBA-15 używana do pomiaru wynika z jego wielkiej powierzchni właściwej – przy proszkach o małej powierzchni ich masa musi być odpowiednio większa, aby całkowita powierzchnia proszku wynosiła ok. 1 m². Po zważeniu należy odgazować proszek w strumieniu suchego gazu w temperaturze 300 °C przez 1 godzinę. Chodzi głównie o usunięcie z jego powierzchni wody (SBA-15 jest higroskopijny), ale także innych zaadsorbowanych gazów – składników powietrza.

Uwaga. O ile SBA-15 możemy odgazować w stosunkowo wysokiej temperaturze (jest on stabilny w 300 °C), to wiele innych materiałów rozkłada się w wysokich temperaturach i trzeba je odgazowywać w niższych temperaturach. W niższej temperaturze odgazowanie jest mniej efektywne i wymaga dłuższego czasu. Po zakończonym odgazowaniu wyjmujemy próbówkę ze stacji odgazowania, czekamy aż ostygnie i dopiero wtedy zamykamy przepływ gazu. Natychmiast zamykamy próbówkę korkiem i ważymy ją. W ten sposób poznamy nie tylko masę próbki, ale też (z różnicy mas przed i po suszeniu) masę gazów, które były na niej zaadsorbowane przed odgazowaniem.

Proces odgazowania jest długotrwały i w tym czasie przygotowujemy aparat do pracy. Poszczególne czynności mogą się różnić w zależności od typu aparatu. Musimy dokonać pomiaru ciśnienia atmosferycznego (p_0). Jest ono zmienne. W Polsce ciśnienie znormalizowane do poziomu morza waha się od 965 do 1054 hPa, a więc różnica między rekordowymi wartościami wynosi 9%. Przy precyzyjnych pomiarach nie możemy więc polegać na wartości średniej (1013 hPa). Pomiar ten prowadzi się przy pracującej pompie próżniowej. Jest ona stale połączona z sorptomatem (praca bez niej jest niemożliwa), wystarczy włączyć zasilanie. Sorptomat jest połączony z pustą próbówką, podobną do tej, w której umieszczamy próbki proszków. Próbówka jest zanurzona w naczyniu Dewara wypełnionym ciekłym azotem. Azot wrze w temperaturze ok. -196 °C (77 K), zależnej od ciśnienia atmosferycznego. Jego ilość w naczyniu Dewara stopniowo maleje, ale dzięki obecności wrzącego azotu, stała temperatura utrzymuje się w naczyniu Dewara i w zanurzonej w nim próbówce. Uruchomienie pomiaru p_0 następuje poprzez wybór odpowiedniej opcji w programie komputerowym obsługującym sorptomat. Jeżeli wykonujemy serię pomiarów w czasie paru godzin, to nie musimy każdorazowo mierzyć p_0 , gdyż jego dobowe wahania są na ogół rzędu paru hPa.

Kolejną czynnością, którą wykonamy wykorzystując czas potrzebny do odgazowania próbki jest wprowadzenie danych. Są to dane dotyczące próbki, w tym jej gęstość (dla SiO₂ przyjmujemy 2,1 g/cm³) i masa (poznamy ją dopiero po zakończeniu odgazowania), jej identyfikator (w naszym przypadku będzie to nazwa grupy studenckiej) oraz warunki analizy.

Uwaga. W większości dostępnych przyrządów menu jest w języku angielskim.

Uwaga. W razie błędnego wprowadzenia danych liczbowych (np. błędna masa SiO_2) istnieje możliwość skorygowania obliczeń po wprowadzeniu poprawnych danych bez konieczności powtarzania całego pomiaru. Natomiast jeżeli pomylimy się w określeniu punktów pomiarowych (wartości p/p_0) i rodzaju prowadzonych w tych punktach pomiarów, to niestety całe ćwiczenie będzie do powtórki. Warto się więc przy tej czynności skoncentrować.

Ponieważ naszym celem jest wyznaczenie powierzchni właściwej z równ. BET (20), najbardziej interesują nas punkty w zakresie $p/p_0 < 0.3$, w którym równanie to daje się sprowadzić do postaci liniowej. Wybieramy opcję 7 punktów pomiarowych w zakresie p/p_0 od 0.05 – 0.3 w odstępach liniowych. Dla tych punktów zaznaczamy obliczanie powierzchni właściwej z równań BET i Langmuira. Do obliczenia całkowitej objętości porów potrzebny będzie pomiar przy p/p_0 bliskim jedności. Przy tym punkcie pomiarowym zaznaczamy „pomiar całkowitej objętości porów”. Ponadto należy:

- W menu „Przygotowanie” wybrać: szybkość odgazowania 400 mmHg/min i czas odgazowania 6 min. (Uwaga – tu chodzi o odgazowanie w sorptomacie, a nie w stacji odgazowania).
- W menu „Wolna objętość” wybrać „zmierz”.
- W menu „ p_0 i T ” wybrać odpowiednio „ostatnio zmierzone” i $-195,85\text{ }^\circ\text{C}$. Co prawda, temperatura wrzenia azotu zależy od ciśnienia, ale jej zmiana spowodowana różnicą ciśnień o kilka hPa jest zanedbywalnie mała.
- W menu „Metoda analizy” wybrać „równowaga” i „czas na doprowadzenie do równowagi”: 5 s.
- W zakładce „Opcje raportu” wybrać „podsumowanie”.

Zapisać wybrane opcje i zamknąć edycję. Przed rozpoczęciem analizy przyciskiem „start” wymienić pustą próbkówkę na próbkówkę z proszkiem (tę czynność wykonuje prowadzący zajęcia), uzupełnić ciekły azot w naczyniu Dewara (w międzyczasie część azotu wyparowała) i upewnić się czy pracuje pompa.

W wersji „zwykłej” sorptomat automatycznie wykonuje wszelkie obliczenia. W czasie pomiaru (ponad 1 godzinę) prowadzący zajęcia omawia poszczególne elementy raportu na podstawie wyników otrzymanych przez poprzednią grupę.

Wersja „covidowa”

Student otrzymuje fikcyjny zestaw surowych wyników (masa próbki, p_0 , oraz p i ilość zaadsorbowana w poszczególnych punktach pomiarowych) i na ich podstawie (korzystając z wywodów w końcowej części rozdz. 3.1):

- Rysuje wykres izotermy adsorpcji we współrzędnych: ilość zaadsorbowana jako funkcja (p/p_0) w zakresie od 0 do 1, linia teoretyczna (BET) i punkty doświadczalne.

- Określa, przy jakim ciśnieniu (w mm Hg) pokrycie jest równe statystycznej monowarstwie.
- Na podstawie pojemności monowarstwy wyznacza powierzchnię właściwą. W tym celu należy obliczyć liczbę molekuł w monowarstwie i pomnożyć ją przez powierzchnię, jaką zajmuje jedna molekula N_2 na powierzchni. Uwaga! Te obliczenia można wykonać na dwa sposoby – przyjmując za objętość molową azotu w warunkach normalnych $22,4 \text{ dm}^3$ czyli zakładając, że jest on gazem doskonałym lub przyjmując w obliczeniach rzeczywistą objętość molową azotu.
- Na podstawie ostatniego punktu izotermy (p/p_0 bliskie 1) wyznacza objętość porów. W tym celu maksymalną masę zaadsorbowanego azotu dzieli przez gęstość ciekłego azotu równą $0,807 \text{ g/dm}^3$. Można zastosować w obliczeniach dwa różne podejścia do objętości molowej azotu w warunkach normalnych (*vide ultra*).
- Oblicza średnicę porów na podstawie ich objętości i powierzchni (*vide ultra*) zakładając, że wszystkie pory mają kształt walców o jednakowej średnicy.

Powyższe punkty są obowiązkowe. Jako zadanie dodatkowe studenci wyznaczają objętość mikroporów metodą t -plot. Oto przykładowe rozwiązanie zadania (każdy student otrzymuje indywidualnie wygenerowany zestaw danych). Dane: $p_0=756,475 \text{ mm Hg}$, masa SBA-15=20 mg. Poszczególne punkty pomiarowe przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Surowa izoterma adsorpcji do spotkania 5 w wersji „covidowej”

$p/\text{mm Hg}$	ilość zaadsorbowana / $\text{cm}^3 \text{ STP}$
37,780	4,472834
56,670	4,809386
69,275	4,992442
75,565	5,074762
94,495	5,297832
100,885	5,370698
113,435	5,498502
132,285	5,671298
151,195	5,834640
163,855	5,940050
170,130	5,991510
189,005	6,138902
195,380	6,188394
226,835	6,416326
744,220	16,157992

Zarówno ciśnienie, jak i ilość zaadsorbowaną przedstawiono w nietypowych jednostkach. Są to jednostki pozasystemowe, ale właśnie takimi jednostkami operuje się najczęściej przy analizie wyników z sorptomatu. Ilość zaadsorbowana w $\text{cm}^3 \text{STP}$ to objętość, jaką zająłby zaadsorbowany azot w warunkach normalnych. Jak wspomniano w rozdz. 3, w izotermach adsorpcji używa się bardzo różnorodnych jednostek. W pierwszym etapie przeliczymy dane z tabeli 15 na jednostki dogodne do obliczenia parametrów równania BET. W tym celu:

- Podzielimy p przez p_0 aby otrzymać p/p_0 . Jest to wielkość bezwymiarowa, która nie zależy od jednostek, w jakich wyrażono p i p_0 .
- Podzielimy ilość zaadsorbowaną przez masę SBA-15, aby otrzymać ilość zaadsorbowaną na jednostkę masy SBA-15.
- Obliczymy $1/[a(p_0/p-1)]$. Ta wielkość jest liniową funkcją p/p_0 dla niewielkich wartości p/p_0 , gdy punkty pomiarowe spełniają równanie BET (równ. 20). Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Izoterma adsorpcji do spotkania 5 w postaci dogodnej do wyznaczenia parametrów równania BET

L.p.	p/p_0	a	$1/[a(p_0/p-1)]$
		$\text{cm}^3 \text{STP/g}$	$\text{g/cm}^3 \text{STP}$
1	0,049942166	223,6417	0,000235052
2	0,074913249	240,4693	0,000336757
3	0,091576060	249,6221	0,000403841
4	0,099890942	253,7381	0,000437366
5	0,124914240	264,8916	0,000538881
6	0,133361975	268,5349	0,000573051
7	0,149952080	274,9251	0,000641645
8	0,174870287	283,5649	0,000747380
9	0,199867808	291,7320	0,000856243
10	0,216603325	297,0025	0,000930943
11	0,224898377	299,5755	0,000968549
12	0,249849632	306,9451	0,001085100
13	0,258276876	309,4197	0,001125371
14	0,299857894	320,8163	0,001334974
15	0,983800000	807,8996	0,075167590

Uwaga! Nie wszystkie cyfry pokazane w tabeli 16 i następnych są cyframi znaczącymi. Ponieważ jednak liczby przedstawione w tabelach nie są końcowymi wynikami, lecz stanowią podstawę do dalszych obliczeń, nie zaokrąglamy ich na tym etapie, aby uniknąć błędu spowodowanego takim zaokrągleniem.

W celu wyznaczenia parametrów równania BET obliczymy współczynniki równania linii prostej aproksymującej punkty pomiarowe 1-14. Współczynniki te przedstawiono w tabeli 17 w zależności od zakresu danych doświadczalnych podanych analizie. Obliczono także współczynniki korelacji liniowej, by przekonać się na ile dany zestaw punktów doświadczalnych spełnia równ. 20.

Tabela 17. Współczynniki równ. 20 wyznaczone z izotermy adsorpcji przedstawionej w tabeli 16

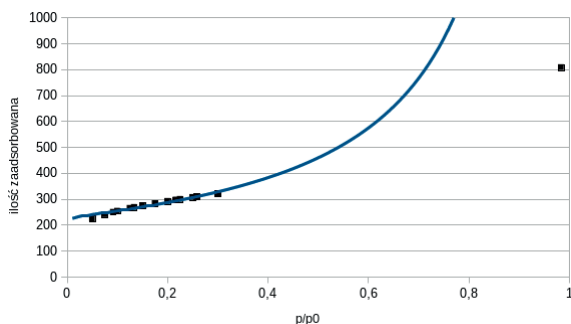
punkty pomiarowe	nachylenie	punkt przecięcia z osią pionową	odch. stand.
	g/cm ³ STP	g/cm ³ STP	
1-7	0,004058462	0,000032290	0,999995
1-8	0,004086946	0,000029761	0,999957
1-9	0,004127197	0,000025915	0,999890
1-10	0,004162515	0,000022374	0,999841
1-11	0,004187147	0,000019836	0,999821
1-12	0,004229318	0,000015135	0,999712
1-13	0,004261172	0,000011492	0,999655
1-14	0,004341335	0,000001310	0,999238

Tabela 17 pokazuje, że bez względu na wybrany zakres punktów pomiarowych, współczynnik korelacji jest >0.999 , a więc punkty te spełniają równ. 20. Z oczywistych powodów pominięto punkt pomiarowy nr 15. Pomimo tak wysokiego współczynnika korelacji, parametry równania liniowego w dużym stopniu zależą od wyboru zestawu punktów pomiarowych. Biorąc pod uwagę zależność między parametrami równ. liniowego 20 i parametrami równ. BET (19), otrzymujemy dla zestawu punktów 1-14 pojemność monowarstwy 230,2744 cm³ STP/g i stałą K równą 3316. Oczywiście dla innych zestawów punktów pomiarowych otrzymamy inne wartości a_m i K . Na rys. 83 przedstawiono teoretyczną izotermę adsorpcji obliczoną dla $a_m = 230,2744$ cm³ STP/g i $K = 3316$ wraz z punktami doświadczalnymi. Poza ostatnim punktem doświadczalnym, wszystkie pozostałe leżą blisko krzywej teoretycznej. Rysunek ten pokazuje, że równanie BET z otrzymanymi parametrami dobrze opisuje przebieg izotermy adsorpcji dla p/p w zakresie od 0,05 do 0,3, lecz niekoniecznie poza tym zakresem. Rzeczywisty przebieg izotermy adsorpcji dla p/p powyżej 0,3 jest zbliżony do wykresu przedstawionego na rys. 11d.

Porównując $a_m = 230,2744$ cm³ STP/g z punktami doświadczalnymi w tabeli 15, stwierdzamy, że pokrycie jest równe statystycznej monowarstwie pomiędzy punktami doświadczalnymi nr 1 i 2 czyli przy ciśnieniu pomiędzy 38 i 56 mm Hg. Bardziej precyzyjną wartość można oszacować przez interpolację liniową. W tym

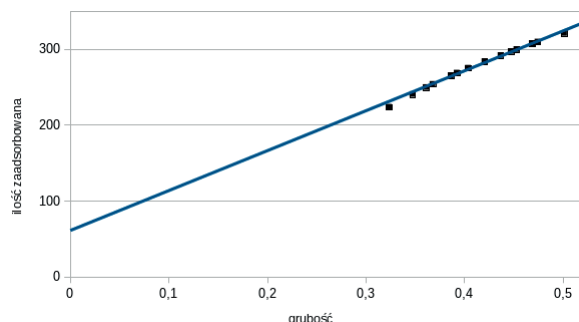
obszarze ciśnień teoretyczna izoterma leży zdecydowanie powyżej punktów doświadczalnych, a więc nie nadaje się ona do precyzyjnego określenia ciśnienia, przy którym pokrycie jest równe statystycznej monowarstwie. Mnożąc a_m przez powierzchnię siadania molekuly azotu i przez liczbę Avogadra oraz dzieląc wynik przez objętość molową azotu (*vide ultra*) i odpowiednio przeliczając jednostki otrzymujemy powierzchnię właściwą równą 1003 m²/g. Biorąc pod uwagę zależność współczynników równania liniowego od doboru punktów doświadczalnych (tabela 17), nawet ostatnia cyfra w tym wyniku nie jest cyfrą znaczącą. Dlatego też podawanie powierzchni właściwej SBA-15 z kilkoma cyframi po przecinku jest błędem.

Punkt doświadczalny numer 15 wykorzystamy do obliczenia objętości porów. W tym celu pomnożymy ilość zaadsorbowaną w cm³ STP/g przez masę molową azotu i podzielimy wynik przez objętość molową gazowego azotu i przez gęstość azotu w stanie ciekłym w temp. wrzenia (0,807 g/cm³) oraz odpowiednio przeliczymy jednostki. Objętość porów wynosi 1,25 cm³/g. Oznacza to, że objętość SBA-15 składa się głównie z porów: na 1 g czyli mniej niż 0,5 cm³ materiału (ścian porów) przypada 1,25 cm³ czyli 2,5 razy więcej pustej przestrzeni. Dzieląc czterokrotność objętości porów przez ich powierzchnię (1003 m²/g) oraz odpowiednio przeliczając jednostki otrzymujemy średnicę porów równą 4,99 nm. Powierzchnia właściwa, a więc także obliczona średnica porów, zależy od doboru punktów doświadczalnych.



Rys. 83. Dane doświadczalne z tabeli 16 i dopasowana do nich izoterma BET. Ilość zaadsorbowana w cm³ STP/g.

Metoda *t*-plot wykorzystuje korelację liniową pomiędzy doświadczalnie zmierzoną ilością zaadsorbowanego azotu a grubością warstwy zaadsorbowanego azotu *t* teoretycznie obliczoną z równ. 23. Pomiędzy tymi wielkościami w zakresie *t* od 0,35 do 0,5 nm zachodzi korelacja liniowa, którą przedstawiono na rys. 84.



Rys. 84. Dane doświadczalne z tabeli 16 i dopasowana do nich prosta t-plot. Grubość warstwy w nm, ilość zaadsorbowana w cm^3 STP/g.

Odcinek prostoliniowy na rys. 84 interpretujemy następująco. Krzywa doświadczalna (poniżej zakresu punktów pomiarowych) powinna przechodzić przez punkt (0,0). Przy niewielkich ciśnieniach napełniają się głównie mikropory (średnica < 2 nm) i ilość zaadsorbowana stromo rośnie wraz z grubością warstwy. Wzrost ilości zaadsorbowanej w mikroporach jest ograniczony przez krzywiznę powierzchni mikroporów. Odcinek prostoliniowy odpowiada ciśnieniom, przy których mikropory są już całkowicie zapełnione adsorbatem (kondensacja kapilarna w mikroporach zachodzi przy niskim ciśnieniu), zaś pokrycie powierzchni mezoporów jest na tyle małe, że wzrost ilości zaadsorbowanej w mikroporach nie jest ograniczony przez krzywiznę powierzchni mezoporów. Ekstrapolując ten prostoliniowy odcinek do $t=0$ otrzymujemy więc ilość azotu zaadsorbowaną w mikroporach. Dalszy wzrost ciśnienia powoduje spadek nachylenia krzywej doświadczalnej z powodu ograniczenia wzrostu ilości zaadsorbowanej przez krzywiznę powierzchni mezoporów.

Tabela 17. Parametry równania liniowego $a(t)$ wyznaczone z izotermy adsorpcji przedstawionej w tabeli 16

Lp.	t	punkty pomiarowe	nachylenie	punkt przecięcia z osią pionową	odchylenie standardowe
	nm		cm^3 STP/g/nm	cm^3 STP/g	
1	0,3237	1-13	556,36	48,05	0,997175
2	0,3474	2-13	536,85	56,48	0,998348
3	0,3612	3-13	525,49	61,48	0,998768
4	0,3677	4-13	516,68	65,39	0,998952
5	0,3863	5-13	504,18	70,97	0,999438
6	0,3923	6-13	497,17	74,14	0,999571

Lp.	t	punkty pomiarowe	nachylenie	punkt przecięcia z osią pionową	odchylenie standardowe
	nm		cm ³ STP/g/nm	cm ³ STP/g	
7	0,4038	7-13	488,57	78,04	0,999705
8	0,4205	8-13	479,47	82,2	0,999788
9	0,4368	9-13	470,33	86,42	0,999892
10	0,4476	10-13	464	89,37	0,999972
11	0,4529	11-13	460,63	90,95	0,999999
12	0,4689	12-13	458,27	92,07	1,000000
13	0,4743				
14	0,5011				

Z tabeli 17 wynika, że uzyskane parametry równania linii prostej są bardzo wrażliwe na wybór zakresu punktów doświadczalnych. O ile punkty 1 i 2 oraz 14 wykazują wyraźne odchylenia od teoretycznej prostej (rys. 83) to zarówno rysunek jak i wartość współczynnika korelacji (0,999) sugerują, że punkty 3-13 prawie doskonale odpowiadają teoretycznemu równaniu. Paradoksalnie jednak, współczynniki wygenerowanego równania linii prostej, a zwłaszcza punkt przecięcia z osią pionową bardzo silnie zależą od doboru zakresu punktów pomiarowych. Przyjmując punkt przecięcia z osią pionową 61,48 cm³ STP/g (punkty 3-13) i mnożąc tę liczbę przez masę molową azotu, dzieląc wynik przez objętość molową gazowego azotu i przez gęstość azotu w stanie ciekłym w temperaturze wrzenia (podobnie jak przy wyznaczaniu całkowitej objętości porów, *vide ultra*) oraz odpowiednio przeliczając jednostki, otrzymujemy objętość mikroporów równą 0,095 cm³/g, co stanowi 7,6% całkowitej objętości porów. Biorąc jednak pod uwagę zależność współczynników wygenerowanego równania linii prostej od doboru zakresu punktów pomiarowych (tabela 17) należy do tego wyniku, jak również do objętości mikroporów obliczonej przez program sorptomatu, podchodzić z dużym dystansem, a zwłaszcza nie należy podawać otrzymanego wyniku z dokładnością do kilku cyfr znaczących.

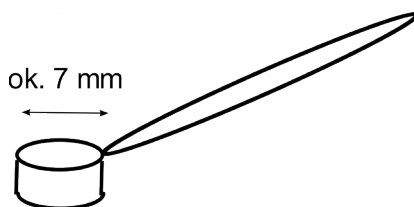
Z wykresu t -plot można też oszacować powierzchnię mikroporów (w odróżnieniu od ich objętości, o której była mowa powyżej). Przyjmując współczynnik kierunkowy prostej 525,49 cm³ STP/g/nm (punkty 3-13) i mnożąc go przez masę molową azotu, dzieląc wynik przez objętość molową gazowego azotu i przez gęstość azotu w stanie ciekłym w temperaturze wrzenia oraz odpowiednio przeliczając jednostki, otrzymujemy powierzchnię mezo- i makroporów równą 814 m²/g. Z różnicy między całkowitą powierzchnią i powierzchnią mezo- i makroporów otrzymujemy powierzchnię mikroporów równą 189 m²/g, co stanowi 19% całkowitej powierzchni SBA-15. Podobnie jak w przypadku objętości mikropo-

rów, wynik ten silnie zależy od doboru zakresu punktów pomiarowych i należy podchodzić do niego z dystansem. Zauważamy także, że ze względu na zależność powierzchni przypadającej na jednostkę objętości od rozmiarów liniowych (tabela 1) udział procentowy mikroporów w całkowitej powierzchni jest prawie trzykrotnie większy, niż ich udział w całkowitej objętości.

9.9. Spotkanie 6

Potrzebny sprzęt i materiały:

- waga analityczna, zakres ważenia co najmniej 100 g, odczyt z dokładnością do 0,1 mg;
- waga, zakres ważenia co najmniej 2 kg, odczyt z dokładnością do 0,1 g;
- dygestorium;
- suszarka laboratoryjna;
- 5 ponumerowanych słoí po dżemie i pojemności ok. 400 mL z zakrętkami.
- 10 ponumerowanych słoiczków szklanych o pojemności ok 20 mL z korkami (ponumerowane są zarówno słoiczki, jak i korki, a każda grupa studencka ma słoiczki o unikalnych numerach – dwa małe słoiczki i jeden duży słoí stanowią komplet i powinny mieć one podobne numery, np. duży słoí i jeden z małych słoiczków mają numer 1, a drugi mały wchodzący w skład kompletu – numer 1A);
- pęseta o długości 30 cm;
- kolba miarowa na 1 L;
- specjalnie skonstruowana metalowa łopatką pozwalającą szybko odważyć ok. 50 mg SBA-15 przedstawiona na rys. 85 (przenoszenie SBA-15 do małego słoiczka za pomocą typowej szpatułki trwa długo i jest niepraktyczne ze względu na higroskopijność proszku;



Rys. 85. Łopatką do nakładania SBA-15.

- pipeta automatyczna nastawna na 100 μ L
- papierowy ręcznik.

Zaczynamy od nagrzania suszarki do 80 °C. Należy zważyć wszystkie słoiczki i korki, a wyniki zapisać w tabeli. W pięciu naczyniach umieścić po ok. 50 mg suchego SBA-15. Masy próbek SBA-15 nie muszą być jednakowe. Otwarte naczynia z SBA-15 umieścić w suszarce uprzednio nagrzanej do 80 °C i suszyć proszek przez 30 min.

W trakcie suszenia do 5 ponumerowanych naczyń szklanych o pojemnościach 20 mL, wlać za pomocą automatycznej pipety odpowiednio 20, 40, 60, 80 i 100 μ L benzenu i natychmiast je zamknąć, a następnie zważyć. Te czynności należy wykonać szybko, aby uniknąć strat benzenu wskutek parowania. Ze względu na toksyczność benzenu te czynności wykonujemy pod dygestorium.

Po wyjęciu naczyń w SBA-15 z suszarki należy je zamknąć i po zamknięciu zważyć. Wyniki wszystkich ważeń zapisać w tabeli.

Następnie otwarte naczynia z benzenem i z SBA umieścić za pomocą pęsety w słoiku o objętości ok. 400 cm³ (te trzy naczynia stanowią komplet i noszą podobne numery), po czym słoik hermetycznie zamknąć. Te czynności należy wykonać możliwie szybko, aby uniknąć wchłaniania przez SBA-15 pary wodnej z atmosfery i strat benzenu wskutek parowania. Zapisać czas zamknięcia dużych słoików. Wyżej opisane czynności można usprawnić odpowiednio dzieląc pracę między studentów wchodzących w skład zespołu.

Zamknięte słoiki zostawić na 90 minut w temp. pokojowej. Czas oczekiwania na ustalenie równowagi sorpcyjnej można wykorzystać na przeprowadzenie kolokwium. Po 90 min odczytać temperaturę (pokojową), w której przeprowadzono badanie. Każdy ze słoików, otworzyć, wydobyć z niego naczynie z krzemionką za pomocą pęsety i zważyć je. Te czynności należy wykonać możliwie szybko, aby uniknąć desorpcji benzenu. Wyniki zapisać w tabeli. Otwarte słoiki zostawić w dygestorium na 15 min, po czym wydobyć i zważyć naczynia z SBA-15.

Otwarte naczynia z SBA-15 umieścić w suszarce nagrzanej do 80 °C. Po 15 min. wydobyć je i zważyć. Wyniki zapisać w tabeli.

W ten sposób otrzymamy tabelę z 5 wierszami i następującymi kolumnami (surowe dane):

- A – numer słoiczka na SBA-15,
- B – masa pustego słoiczka na SBA-15 bez korka,
- C – masa korka do słoiczka na SBA-15,
- D – masa słoiczka z SBA-15 i korkiem po wysuszeniu,
- E – numer słoiczka na benzen,
- F – masa pustego słoiczka na benzen bez korka,
- G – masa korka do słoiczka na benzen,
- H – masa słoiczka z benzenem i korkiem,
- I – masa słoiczka z SBA-15 z zaadsorbowanym na nim benzenem bez korka,
- J – masa słoiczka z SBA-15 z zaadsorbowanym na nim benzenem bez korka po desorpcji w temp. pokojowej przez 15 min. (w dygestorium),

- K – masa słoiczka z SBA-15 z zaadsorbowanym na nim benzenem bez korka po 15 min. w suszarce.
Na podstawie powyższych danych obliczymy:
- L – masę suchego SBA-15 jako D-B-C,
- M – łączną masę benzenu jako H-F-G,
- N – masę zaadsorbowanego benzenu jako I-L-B,
- O – masę niezaadsorbowanego benzenu (benzenu w fazie gazowej) jako M-N,
- P – masę zaadsorbowanego benzenu po desorpcji w temp. pokojowej jako J-L-B,
- R – masę zaadsorbowanego benzenu po desorpcji w suszarce jako K-L-B.

Zmierzyć objętość słoików z poprawką na objętość martwą (małych słoiczek). W tym celu zważyć suchy słoik wraz z pokrywką i suchymi słoiczkami. Następnie napełnić całkowicie słoik wodą wodociągową (naczynka szklane bez korków znajdują się w środku). W słoiku nie powinno być pęcherzyków powietrza, a ich usunięcie wymaga pewnej zręczności. Ponieważ gęstość wody zależy od temperatury, należy uprzednio otworzyć kran na parę minut do wyrównania temperatury wypływającej z niego wody. Słoiki osuszyć z zewnątrz i zważyć. Z różnicy między masą suchego słoika i słoika z wodą (wraz ze znajdującymi się w nim małymi słoiczkami) otrzymamy masę wody w słoiku. Tę samą wodę wodociągową wlewamy do uprzednio zważonej suchej kolby miarowej na 1 L celem wyznaczenia jej gęstości. Dzieląc masę wody w słoikach przez jej gęstość, obliczymy jej objętość, a więc także objętość słoików z poprawką na objętość martwą. Te czynności wykonać dla każdego ze słoików osobno. Objętość SBA-15 pomijamy jako zanedbywalnie małą.

Wyniki przedstawić w postaci wykresu izotermy adsorpcji. Stężenie benzenu w fazie gazowej wyrazić w mg/dm^3 (znamy masę benzenu w fazie gazowej i objętość słoika). Nadmiar powierzchniowy wyrazić w mg/m^2 powierzchni SBA-15 (znamy masę SBA-15, a jego powierzchnię właściwą wyznaczyliśmy w poprzednim ćwiczeniu). Na podstawie pięciu punktów doświadczalnych oszacować parametry równania Langmuira korzystając z jego postaci liniowej (równ. 15, rys. 14). Na podstawie kolumn P i R w tabeli (ilość zaadsorbowanego benzenu po desorpcji) jakościowo określić szybkość desorpcji benzenu w zależności od temperatury.

Podsumowanie

Przechodzimy okres zachwytu nad nanotechnologią. Setki nowych czasopism naukowych, dziesiątki tysięcy artykułów, milionowe granty, entuzjastyczne wypowiedzi polityków i popularyzatorów nauki. Marzy nam się świat jak z powieści Juliusza Verne'a, w którym nanomateriały zastąpią materiały tradycyjne, a nanotechnologia rozwiąże wszystkie problemy. Mnie jednak bliższa jest wizja Stanisława Lema, w której nad zachwytem przeważają obawy i refleksja. Jako żywo przypominają się lata sześćdziesiąte, kiedy ludzkość zachwycała się tworzywami sztucznymi bez oglądania się na skutki uboczne ich powszechnego stosowania. Po latach mamy z tego gigantyczne sterty śmieci i apele o ograniczenie zastosowania tworzyw sztucznych, gdzie tylko się da. Historia lubi się powtarzać. Nanomateriały są immanentnie nietrwałe i nieprzewidywalne. Musimy już dziś o tym pomyśleć, jeżeli za kilkadziesiąt lat nie chcemy się mierzyć z długofalowymi skutkami ubocznymi, których dziś nie sposób przewidzieć i z hałdami nanośmieci.

Summary

We are so enthusiastic about nanotechnology! Hundreds of new scientific journals, tens thousands of articles, millions in grants and admiration from politicians and journalists. We dream of the world like in Jules' Verne novels, in which the traditional materials will be replaced by smart nanomaterials, and the nanotechnology will solve all our problems. My approach is closer to the futuristic novels by Stanisław Lem who was more reflexive, and who rather emphasized fears and concerns. I recall the 1960s when we were all so enthusiastic about synthetic polymers, and we wanted them everywhere without reflection on possible side effects. Now we have giant piles of garbage and the authorities call for less plastic, wherever this is possible. History repeats itself. Nanomaterials are intrinsically unstable and unpredictable. We have to consider this now to avoid long-term side effects (which cannot be fully predicted today) and piles of nanogarbage in the future.

Przykładowe pytania testowe

Studenci zaznaczają tak/nie przy 40 zdaniach losowo wybranych z poniższego zestawu. Każdy student otrzymuje indywidualnie wygenerowany zestaw pytań. Czas na wykonanie zadania wynosi 20 minut. Proponowana punktacja:

- 1 punkt za prawidłową odpowiedź,
- 0 punktów za brak odpowiedzi,
- minus 2 punkty za błędną odpowiedź.

Proponowana skala ocen:

- 36-40 pkt. bardzo dobry,
- 32-35 pkt. dobry plus,
- 28-31 pkt. dobry,
- 24-27 pkt. dostateczny plus,
- 21-23 pkt. dostateczny,
- do 20 pkt. niedostateczny.

Pytania

1. Faza ma jednorodny skład chemiczny.
2. Faza ma jednorodne właściwości fizyczne.
3. Dany składnik może się znajdować tylko w jednej fazie.
4. Faza zawiera co najmniej 2 składniki.
5. Granica 2 faz jest powierzchnią.
6. Granica 3 faz jest linią.
7. Układ termodynamiczny może się składać co najwyżej z 3 faz.
8. Układ termodynamiczny może się składać z dowolnie wielu faz.
9. Stosunek powierzchni do objętości zależy od wielkości cząstki, a nie zależy od jej kształtu.
10. Stosunek powierzchni do objętości zależy od kształtu cząstki, a nie zależy od jej wielkości.
11. Bryłą o minimalnej powierzchni przy danej objętości jest kula.
12. Bryłą o minimalnej powierzchni przy danej objętości jest sześciąt.
13. Nanocząstki mają rozmiary liniowe powyżej 1 nm.
14. Nanocząstki mają rozmiary liniowe poniżej 1 nm.

15. Można otrzymać układ koloidalny o charakterze doskonale monodispersyjnym.
16. Nawet tzw. układy monodispersyjne mają pewien stopień polidispersyjności.
17. Stopień polidispersyjności jest (z definicji) ≤ 1 .
18. Stopień polidispersyjności jest (z definicji) ≥ 1 .
19. Napięcie międzyfazowe to siła przypadająca na jednostkę powierzchni.
20. Napięcie międzyfazowe to energia przypadająca na jednostkę powierzchni.
21. Napięcie międzyfazowe to energia przypadająca na jednostkę długości.
22. Napięcie międzyfazowe to siła przypadająca na jednostkę długości.
23. Napięcia powierzchniowe cieczy w temperaturze pokojowej są na ogół $> 1 \text{ J/m}^2$.
24. Napięcia powierzchniowe cieczy w temperaturze pokojowej są na ogół $< 1 \text{ J/m}^2$.
25. Napięcie liniowe można łatwo zmierzyć.
26. Napięcie liniowe jest trudno zmierzyć.
27. Napięcie powierzchniowe można łatwo zmierzyć.
28. Napięcie powierzchniowe jest trudno zmierzyć.
29. Napięcie powierzchniowe jest funkcją temperatury.
30. Napięcie powierzchniowe nie zależy od temperatury.
31. Napięcie powierzchniowe roztworu wodnego jest większe, niż napięcie powierzchniowe wody.
32. Napięcie powierzchniowe roztworu wodnego jest mniejsze, niż napięcie powierzchniowe wody.
33. Kropla cieczy przyjmuje kształt kuli dzięki grawitacji.
34. Odchylenia kształtu kropli cieczy od kulistego są spowodowane przez grawitację.
35. Ciśnienie wewnątrz kropli cieczy jest wyższe, w otaczającym ją gazie.
36. Ciśnienie wewnątrz kropli cieczy jest niższe, niż w otaczającym ją gazie.
37. Ciśnienie wewnątrz pęcherzyka gazu jest wyższe, niż w otaczającej go cieczy.
38. Ciśnienie wewnątrz pęcherzyka gazu jest niższe, niż w otaczającej go cieczy.
39. Prężność pary nad małą kroplą jest większa, niż nad płaską powierzchnią.
40. Prężność pary nad małą kroplą jest mniejsza, niż nad płaską powierzchnią.
41. Prężność pary wewnątrz pęcherzyka gazu jest większa, niż nad płaską powierzchnią.
42. Prężność pary wewnątrz pęcherzyka gazu jest mniejsza, niż nad płaską powierzchnią.
43. Rozpuszczalność małych kryształów jest większa, niż dużych.
44. Rozpuszczalność małych kryształów jest mniejsza, niż dużych.
45. Poziom cieczy w kapilarze jest wyższy, niż w naczyniu, w którym kapilara jest zanurzona.
46. Poziom cieczy w kapilarze jest niższy, niż w naczyniu, w którym kapilara jest zanurzona.

47. Poziom cieczy w kapilarze zanurzonej w cieczy nie zależy od średnicy kapilary.
48. Poziom cieczy w kapilarze zanurzonej w cieczy zależy od średnicy kapilary.
49. W adsorpcji fizycznej główną rolę odgrywają siły dyspersyjne.
50. Adsorpcja fizyczna jest bardziej specyficzna niż chemiczna.
51. W adsorpcji fizycznej struktura elektronowa adsorbentu prawie się nie zmienia.
52. Energia adsorpcji fizycznej jest na ogół większa niż energia adsorpcji chemicznej.
53. Energia aktywacji w adsorpcji fizycznej jest duża.
54. Adsorpcja fizyczna może być odwracalna lub nieodwracalna.
55. Adsorpcja fizyczna może być jedno- lub wielowarstwowa.
56. Przebiegi izoterm adsorpcji i desorpcji są jednakowe.
57. Przebiegi izoterm adsorpcji i desorpcji mogą się różnić.
58. Adsorpcja gazów jest egzotermiczna.
59. Adsorpcja gazów powoduje spadek entropii układu.
60. W równaniu izoterm adsorpcji Henry'ego występuje jeden parametr.
61. W równaniu izoterm adsorpcji Henry'ego występują dwa parametry.
62. W równaniu izoterm adsorpcji Langmuira występuje jeden parametr.
63. W równaniu izoterm adsorpcji Langmuira występują dwa parametry.
64. Równanie izoterm adsorpcji Langmuira redukuje się do równania Henry'ego przy małym p .
65. Równanie izoterm adsorpcji Langmuira redukuje się do równania Henry'ego przy dużym p .
66. Równanie izoterm adsorpcji Langmuira opisuje adsorpcję mobilną.
67. Równanie izoterm adsorpcji Langmuira opisuje adsorpcję w monowarstwie.
68. Równanie izoterm adsorpcji Langmuira opisuje adsorpcję bez bocznych oddziaływań.
69. Równanie izoterm adsorpcji Langmuira dotyczy powierzchni heterogenicznej.
70. Przebieg izoterm adsorpcji Langmuira przy stałym K i różnych a_m pokrywa się przy małym p .
71. Przebieg izoterm adsorpcji Langmuira przy stałym K i różnych a_m pokrywa się przy dużym p .
72. Przebieg izoterm adsorpcji Langmuira przy stałym a_m i różnych K pokrywa się przy małym p .
73. Przebieg izoterm adsorpcji Langmuira przy stałym a_m i różnych K pokrywa się przy dużym p .
74. W modelu Langmuira Γ jest liniową funkcją c .
75. W modelu Langmuira Γ jest liniową funkcją $1/c$.
76. W modelu Langmuira $1/\Gamma$ jest liniową funkcją $1/c$.
77. Równanie izoterm adsorpcji Freundlicha jest równaniem empirycznym.

78. Równanie izotermy adsorpcji Freundlicha redukuje się do równania Henry'ego przy małym p .
79. W równaniu izotermy adsorpcji Freundlicha występują trzy parametry.
80. Równanie izotermy adsorpcji Freundlicha we współrzędnych logarytmicznych jest liniowe.
81. Równanie izotermy adsorpcji Volmera dotyczy powierzchni heterogenicznej.
82. Równanie izotermy adsorpcji Volmera dotyczy adsorpcji mobilnej.
83. Równanie izotermy adsorpcji Volmera dotyczy adsorpcji w monowarstwie.
84. Równanie izotermy adsorpcji Volmera dotyczy adsorpcji z bocznymi oddziaływaniami.
85. Równanie izotermy adsorpcji Frumkina dotyczy powierzchni heterogenicznej.
86. Równanie izotermy adsorpcji Frumkina dotyczy adsorpcji zlokalizowanej.
87. Równanie izotermy adsorpcji Frumkina dotyczy adsorpcji w monowarstwie.
88. Równanie izotermy adsorpcji Frumkina dotyczy adsorpcji z bocznymi oddziaływaniami.
89. Równanie izotermy adsorpcji Frumkina redukuje się do równania Langmuira przy małym p .
90. Równanie izotermy adsorpcji Frumkina redukuje się do równania Langmuira przy dużym p .
91. W równaniu izotermy adsorpcji Frumkina występują dwa parametry.
92. W równaniu izotermy adsorpcji Frumkina występują trzy parametry
93. Równanie izotermy adsorpcji Hilla-de Boera dotyczy powierzchni heterogenicznej.
94. Równanie izotermy adsorpcji Hilla-de Boera dotyczy adsorpcji mobilnej.
95. Równanie izotermy adsorpcji Hilla-de Boera dotyczy adsorpcji w monowarstwie.
96. Równanie izotermy adsorpcji Hilla-de Boera dotyczy adsorpcji z bocznymi oddziaływaniami.
97. Równanie izotermy adsorpcji Hilla-de Boera redukuje się do równania Langmuira przy małym p .
98. Równanie izotermy adsorpcji Hilla-de Boera redukuje się do równania Langmuira przy dużym p .
99. W równaniu izotermy adsorpcji Hilla-de Boera występują dwa parametry.
100. W równaniu izotermy adsorpcji Hilla-de Boera występują trzy parametry.
101. Równanie izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha jest równaniem empirycznym.
102. Równanie izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha redukuje się do równania Langmuira przy małym p .
103. Równanie izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha redukuje się do równania Langmuira przy dużym p .

104. Równanie izotermy adsorpcji BET dotyczy powierzchni heterogenicznej.
105. Równanie izotermy adsorpcji BET dotyczy adsorpcji zlokalizowanej.
106. Równanie izotermy adsorpcji BET dotyczy adsorpcji w monowarstwie.
107. Równanie izotermy adsorpcji BET dotyczy adsorpcji bez bocznych oddziaływań.
108. Równanie izotermy adsorpcji BET redukuje się do równania Henry'ego przy małym p .
109. W równaniu izotermy adsorpcji BET występują dwa parametry.
110. W równaniu izotermy adsorpcji BET występują trzy parametry.
111. Kondensacja kapilarna jest przyczyną histerezy adsorpcji.
112. Kondensacja kapilarna objawia się poprzez niewielki wzrost adsorpcji przy dużym wzroście p .
113. Kondensacja kapilarna objawia się poprzez znaczny wzrost adsorpcji przy małym wzroście p .
114. Kondensacja kapilarna zachodzi w mikroporach.
115. Kondensacja kapilarna zachodzi w makroporach.
116. W przypadku histerezy krzywa desorpcji leży powyżej krzywej adsorpcji.
117. W przypadku histerezy krzywa adsorpcji leży powyżej krzywej desorpcji.
118. Z krzywych adsorpcji i desorpcji można określić tylko kształt porów, ale nie ich wielkość.
119. Z krzywych adsorpcji i desorpcji można określić kształt i wielkość porów.
120. Równanie izotermy adsorpcji Harkinsa-Jury jest równaniem empirycznym.
121. Równanie izotermy adsorpcji Frenkela-Halseya-Hilla jest równaniem empirycznym.
122. W określeniu t -plot, t oznacza czas (*time*).
123. W określeniu t -plot, t oznacza grubość (*thickness*).
124. Równanie Lippmanna dotyczy adsorpcji jonów.
125. Równanie Lippmanna dotyczy tylko adsorpcji na powierzchni rtęci.
126. Punkt zerowego ładunku rtęci odpowiada minimum napięcia międzyfazowego.
127. Punkt zerowego ładunku rtęci odpowiada maksimum napięcia międzyfazowego.
128. Punkt zerowego ładunku rtęci zależy od rodzaju elektrolitu, lecz nie zależy od stężenia.
129. Punkt zerowego ładunku rtęci nie zależy od rodzaju elektrolitu, lecz zależy od jego stężenia.
130. Równanie Boltzmanna opisuje stężenie jonów jako funkcję potencjału elektrycznego.
131. Model Helmholtza podwójnej warstwy elektrycznej stosuje się do elektrolitów stężonych.

132. Model Gouya-Chapmana podwójnej warstwy elektrycznej stosuje się do elektrolitów rozcieńczonych.
133. Podwójna warstwa elektryczna jest gruba przy wysokiej sile jonowej.
134. Podwójna warstwa elektryczna jest gruba przy niskiej sile jonowej.
135. Grubość podwójnej warstwy elektrycznej przy stężeniu elektrolitu 1-1 0,1 M wynosi ok. 1 nm.
136. Grubość podwójnej warstwy elektrycznej przy stężeniu elektrolitu 1-1 0,1 M $\gg 1$ nm.
137. Grubość podwójnej warstwy elektrycznej przy stężeniu elektrolitu 1-1 0,1 M $\ll 1$ nm.
138. Typowa długość łańcucha węglowego w surfaktantach to 4-7 atomów węgla.
139. Typowa długość łańcucha węglowego w surfaktantach to 8-20 atomów węgla.
140. Łańcuch węglowy w surfaktantach jest na ogół prosty (nierozgałęziony).
141. Łańcuch węglowy w surfaktantach jest na ogół rozgałęziony.
142. SDS nie ulega hydrolizie.
143. Produktem hydrolizy SDS w roztworach wodnych jest alkohol dodecyłowy.
144. W roztworze surfaktantu poniżej CMC przeważają monomery.
145. W roztworze surfaktantu poniżej CMC przeważają dimery.
146. W roztworze surfaktantu poniżej CMC przeważają trimery.
147. Średnica miceli przy stężeniach nieco powyżej CMC nie zależy od stężenia surfaktantu.
148. Średnica miceli przy stężeniach powyżej CMC jest proporcjonalna do stężenia surfaktantu.
149. Czwartorzędowe aminy to surfaktanty anionowe.
150. Czwartorzędowe aminy to surfaktanty kationowe.
151. Grupa (OCH_2CH_2) jest charakterystyczna dla surfaktantów kationowych.
152. Grupa (OCH_2CH_2) jest charakterystyczna dla surfaktantów anionowych.
153. Grupa (OCH_2CH_2) jest charakterystyczna dla surfaktantów niejonowych.
154. Wielkość i kształt miceli zależą od temperatury.
155. Wielkość i kształt miceli nie zależą od temperatury.
156. Wielkość i kształt miceli zależą od stężenia elektrolitu.
157. Wielkość i kształt miceli nie zależą od stężenia elektrolitu.
158. Wielkość i kształt miceli zależą od stężenia związków organicznych w fazie wodnej.
159. Wielkość i kształt miceli nie zależą od stężenia związków organicznych w fazie wodnej.
160. Micele mają zawsze kształt zbliżony do kuli.
161. Micele przyjmują różne kształty w zależności od stężenia surfaktantu.
162. Micele kuliste przy stężeniach nieco powyżej CMC są w przybliżeniu monodispersyjne.

163. Micele kuliste przy stężeniach nieco powyżej CMC mają duży stopień polidispersyjności.
164. Przewodność roztworu jest stała poniżej CMC, zaś powyżej CMC wzrasta wraz ze stężeniem surfaktantu jonowego.
165. Przewodność roztworu jest stała powyżej CMC, zaś poniżej CMC wzrasta wraz ze stężeniem surfaktantu jonowego.
166. Przewodność roztworu wzrasta wraz ze stężeniem surfaktantu jonowego.
167. Przewodność molowa roztworu jest stała poniżej CMC, zaś powyżej CMC maleje przy rosnącym stężeniu surfaktantu jonowego.
168. Przewodność molowa roztworu jest stała powyżej CMC, zaś poniżej CMC maleje przy rosnącym stężeniu surfaktantu jonowego.
169. Przewodność molowa roztworu maleje przy rosnącym stężeniu surfaktantu jonowego.
170. HLB można zmierzyć, ale nie można obliczyć.
171. HLB można obliczyć, ale nie można zmierzyć.
172. HLB można obliczyć i zmierzyć.
173. HLB mieszaniny można obliczyć znając skład mieszaniny i HLB poszczególnych składników.
174. Surfactanty o wysokim HLB są dobrze rozpuszczalne w wodzie.
175. Surfactanty o wysokim HLB są dobrze rozpuszczalne w węglowodorach.
176. Surfactanty o niskim HLB są dobrze rozpuszczalne w wodzie.
177. Surfactanty o niskim HLB są dobrze rozpuszczalne w węglowodorach.
178. Mika jest przykładem minerału o molekularnie gładkiej powierzchni.
179. MCM 41 składa się z SiO_2 .
180. SBA 15 składa się z SiO_2 .
181. MCM 41 składa się z węgla.
182. SBA 15 składa się z węgla.
183. SBA 15 ma powierzchnię właściwą rzędu $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
184. SBA 15 ma powierzchnię właściwą rzędu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.
185. Grupy funkcyjne w lateksach pochodzą od inicjatora polimeryzacji.
186. Lateksy wyróżniają się małym stopniem polidispersyjności.
187. pH ma duży wpływ na ładunek powierzchniowy lateksów.
188. Grupy funkcyjne w lateksach znajdują się na powierzchni cząstek.
189. Grupy funkcyjne w lateksach są równomiernie rozłożone w całej objętości cząstek.
190. Lateksy polistyrenowe mają gęstość zbliżoną do gęstości wody.
191. Matrycę krzemionkową można usunąć trawiąc materiał kompozytowy za pomocą HCl.
192. Matrycę krzemionkową można usunąć trawiąc materiał kompozytowy za pomocą HF.

193. Matrycę polimerową można usunąć trawiąc materiał kompozytowy za pomocą HCl.
194. Matrycę polimerową można usunąć za pomocą rozpuszczalnika organicznego.
195. Model Cassie-Baxtera jest uogólnieniem modelu Wenzla.
196. Model Wenzla jest uogólnieniem modelu Cassie-Baxtera.
197. Model Cassie-Baxtera prowadzi do równania Younga przy $r=1$ i $f=1$.
198. Model Cassie-Baxtera prowadzi do równania Younga przy $r=0$ i $f=0$.
199. Model Wenzla prowadzi do równania Younga przy $r=1$.
200. Model Wenzla prowadzi do równania Younga przy $r=0$.
201. Kąt zwilżania gładkiej powierzchni jest większy, niż powierzchni chropowatej.
202. Kąt zwilżania gładkiej powierzchni jest mniejszy, niż powierzchni chropowatej.
203. Kąt zwilżania powierzchni superhydrofobowej $>135^\circ$.
204. Powszechnie występuje histereza kąta zwilżania.
205. Powierzchnie superhydrofobowe występują w świecie roślin.
206. Powierzchnie superhydrofobowe występują w świecie zwierząt.
207. Powierzchnie superhydrofobowe można wytworzyć wyłącznie na drodze syntetycznej.
208. Stabilność koloidów wykazuje maksimum w punkcie izoelektrycznym.
209. Stabilność koloidów wykazuje minimum w punkcie izoelektrycznym.
210. Stała Hamakera większości materiałów stałych jest rzędu 10^{-19} J.
211. Stała Hamakera większości materiałów stałych $\gg 10^{-18}$ J.
212. Stała Hamakera większości materiałów stałych $\ll 10^{-20}$ J.
213. Siły dyspersyjne zależą od stałej Hamakera, lecz nie zależą od geometrii cząstek.
214. Siły dyspersyjne zależą od geometrii cząstek, lecz nie zależą od stałej Hamakera.
215. Siły dyspersyjne zależą od stałej Hamakera i od geometrii cząstek.
216. Ośrodek ciekły znajdujący się między cząstkami stałymi wpływa na siły przyciągania między nimi.
217. Ośrodek ciekły znajdujący się między cząstkami stałymi nie wpływa na siły przyciągania między nimi.
218. Maksimum energii oddziaływania jako funkcji odległości cząstek występuje zawsze.
219. Maksimum energii oddziaływania jako funkcji odległości cząstek występuje, gdy potencjał dzeta jest dostatecznie wysoki.
220. Maksimum energii oddziaływania obserwuje się przy odległości cząstek rzędu 10 nm.
221. Maksimum energii oddziaływania obserwuje się przy odległości cząstek <1 nm.

222. Maksimum energii oddziaływania obserwuje się przy odległości cząstek > 100 nm.
223. Wysokość bariery energetycznej między cząstkami przy danym potencjale dzeta rośnie z siłą jonową.
224. Wysokość bariery energetycznej między cząstkami przy danym potencjale dzeta maleje, gdy siła jonowa rośnie.
225. Krytyczne stężenie koagulacji rośnie wraz z wartościowością przeciwnionów.
226. Krytyczne stężenie koagulacji maleje, gdy wartościowość przeciwnionów rośnie.
227. W elektroforezie bodziec elektryczny powoduje przepływ mechaniczny.
228. W elektroosmozie bodziec mechaniczny powoduje przepływ elektryczny.
229. Potencjał sedymentacji jest często stosowany do pomiaru potencjału dzeta.
230. Potencjał dzeta zależy od rodzaju cząstek, lecz nie zależy od składu roztworu.
231. Potencjał dzeta zależy od składu roztworu, lecz nie zależy od rodzaju cząstek.
232. Potencjały dzeta powyżej 150 mV są rzadkością, zwłaszcza w dyspersjach wodnych.
233. Potencjały dzeta poniżej -150 mV są rzadkością, zwłaszcza w dyspersjach wodnych.
234. Potencjały dzeta przy wysokich siłach jonowych mają niską wartość bezwzględną.
235. Potencjały dzeta przy niskich siłach jonowych mają niską wartość bezwzględną.
236. Elektroforeza nadaje się do pomiaru potencjału dzeta nanocząstek.
237. Elektroforeza nadaje się do pomiaru potencjału dzeta cząstek $>> 1$ mm.
238. Potencjał przepływu nadaje się do pomiaru potencjału dzeta nanocząstek.
239. Potencjał przepływu nadaje się do pomiaru potencjału dzeta cząstek $>> 1$ mm.
240. Równanie Henry'ego jest uogólnieniem równania Smoluchowskiego.
241. Równanie Henry'ego jest uogólnieniem równania Huckla.
242. Równanie Henry'ego jest dobrym przybliżeniem przy $|\zeta| > 25$ mV.
243. Równanie Henry'ego jest dobrym przybliżeniem przy $|\zeta| < 25$ mV.
244. Równanie Huckla jest dobrym przybliżeniem przy $|\zeta| > 25$ mV.
245. Równanie Huckla jest dobrym przybliżeniem przy $\kappa a > 1$.
246. Równanie Huckla jest dobrym przybliżeniem przy $\kappa a < 1$.
247. Równanie Smoluchowskiego jest dobrym przybliżeniem przy $\kappa a > 100$.
248. Równanie Smoluchowskiego jest dobrym przybliżeniem przy $\kappa a < 100$.
249. Ładunek powierzchniowy wszystkich substancji zależy od pH.
250. Ładunek powierzchniowy tlenków metali zależy od pH.
251. Ładunek powierzchniowy tlenków metali przy danym pH rośnie z siłą jonową.
252. Ładunek powierzchniowy tlenków metali przy danym pH nie zależy od siły jonowej.

- 253. Specyficzna adsorpcja jest charakterystyczna dla jonów jednowartościowych.
- 254. Specyficzna adsorpcja jest charakterystyczna dla jonów wielowartościowych.
- 255. TiO_2 ma PZC przy pH ok. 6.
- 256. TiO_2 ma PZC przy pH ok. 10.
- 257. PZC tlenków metali zależy od temperatury.
- 258. PZC tlenków metali nie zależy od temperatury.
- 259. Lepkość dyspersji wykazuje maksimum w okolicach IEP.
- 260. Lepkość dyspersji wykazuje minimum w okolicach IEP.